



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6371

**Verbesserung des
Oxidationsverhaltens von
MCrAlY-Schutzschichten für
Gasturbinenschaufeln durch
Oberflächenbehandlung mit
großflächigen, gepulsten
Elektronenstrahlen**

D. Strauß

**Institut für Hochleistungsimpuls- und
Mikrowellentechnik
Projekt Nukleare Sicherheitsforschung**

Februar 2000

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6371

**Verbesserung des Oxidationsverhaltens von
MCrAlY-Schutzschichten für
Gasturbinenschaufeln durch
Oberflächenbehandlung mit großflächigen,
gepulsten Elektronenstrahlen**

Dirk Strauß

Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik
Projekt Nukleare Sicherheitsforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

ZUSAMMENFASSUNG

In stationären Gas- und Dampf- (GUD) Kraftwerken werden mit dem Ziel der Erhöhung des Wirkungsgrads der Gasturbine ständig wachsende Anforderungen an die Hochtemperaturbeständigkeit der verwendeten Materialien gestellt. Gegenstand der Arbeit ist der Einfluß einer neuartigen Elektronenstrahlbehandlung auf die Oxidationsbeständigkeit von MCrAlY - Schutzschichten für Turbinenschaufeln. Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA erzeugt einen großflächigen Elektronenstrahl mit einer Pulsdauer von bis zu $50 \mu s$, dessen Leistungsdichte ausreicht, um eine Oberflächenschicht zu schmelzen. Die Schmelztiefe liegt mit bis zu $40 \mu m$ etwas über der Eindringtiefe der Elektronen. Simulationen zeigen, daß es bei diesen Schmelztiefen für die Kühlraten kaum eine Rolle spielt, ob die Energie innerhalb eines infinitesimalen Pulses oder mit einer technisch erheblich leichter zu realisierenden Pulsdauer von einigen $10 \mu s$ eingebracht wird. Die erzeugte Schmelze erstarrt durch Wärmeleitung in den nicht aufgeheizten Grundwerkstoff mit Kühlraten von bis zu einigen $10^7 K s^{-1}$. Die freiwerdende latente Wärme verzögert die Erstarrung, die Schmelze lebt einige $10 \mu s$, was eine gute Durchmischung von Legierungskomponenten ermöglicht. Der große Strahldurchmesser erlaubt es, bei Beschleunigungsspannungen zwischen $50 kV$ und $150 kV$, mit nur einem Puls Flächen bis $50 cm^2$ zu behandeln. In der Arbeit wird der Umschmelzprozeß mit gepulsten Elektronenstrahlen, die GESA und die Messung der Pulsparameter vorgestellt. Die Umschmelzung von MCrAlY führt zu einer homogenen, gerichtet erstarrten Deckschicht mit nanokristallinen Strukturen. Es wird gezeigt, daß dies ein homogenes Aufwachsen einer dichten $\alpha - Al_2O_3$ -Oxidschicht ermöglicht, die ein hervorragendes Schutzschild gegen Hochtemperaturoxidation bildet. Im Gegensatz dazu führt die Bildung von Spinellen bei den Vergleichsproben ohne Umschmelzung zu einer ungünstigeren Oxidschichtbildung. Die Oxidationsraten von Schutzschichten nach der Oberflächenbehandlung liegen zum Teil erheblich unter denen der Vergleichsproben, das heißt, die Oxidationsbeständigkeit ist verbessert. Zusätzlich werden von der LPPS - Beschichtung (Low Pressure Plasma Spray) herrührende schädliche Poren in Oberflächennähe durch die Elektronenpulsbehandlung beseitigt. Ein schnelles Versagen der Schutzschicht entlang von Porenketten wird daher unterdrückt. Die Elektronenpulsbehandlung von MCrAlY ist vielversprechend für den Einsatz von MCrAlYs als Haftvermittler für EBPVD - Wärmedämmschichten (Electron Beam Physical Vapor Deposition). Es wird diskutiert, inwieweit sich die Anbindung der Wärmedämmschicht an das MCrAlY verbessern läßt.

Application of Large Area Pulsed Electron Beams on Gas Turbine Blades

ABSTRACT

One of the requirements for a higher efficiency of gas turbine engines is an improved oxidation resistance of the turbine blades at high temperatures. The presented thesis describes the pulsed electron beam surface treatment and its influence on the oxidation resistance of MCrAlY-coatings on turbine blades. The pulsed electron beam facility GESA provides a large area electron beam with a pulse length of up to $50 \mu s$. Its power density is sufficient for melting the target material surface up to a depth of $40 \mu m$. Simulations of energy deposition show that it doesn't matter whether the energy is deposited in a short delta-pulse or in a pulse of some $10 \mu s$ duration, which is much easier to realize. The melt is rapidly quenched by heat flow into the cold bulk material, the cooling rates reach some $10^7 K s^{-1}$. Due to the latent heat of crystallization the melt has enough time to homogenize before complete solidification. The beam diameter of up to $8 cm$ allows it to modify surface areas greater than $50 cm^2$ by one single pulse with an electron energy between 50 and $150 keV$. In the thesis a description of the surface modification process, the GESA facility and the measurement of pulse parameters are given. The application of the pulsed electron beam on MCrAlY leads to a homogeneous, directionally solidified, nanostructured surface layer. This allows the formation of a dense $\alpha-Al_2O_3$ oxide layer providing an excellent oxidation resistance. In contrast, untreated samples show spinel formation in the early phase of oxidation. Comparing treated and untreated samples in a furnace test, the treated samples show a reduced oxide scale growth. Another positive effect is the elimination of porosities near the surface, that cannot be avoided during the LPPS - coating process (Low Pressure Plasma Spray). These porosities usually lead to local defects in the oxide layer with a strong tendency for spallation. As a consequence of these effects the pulsed electron beam treatment of MCrAlY coatings is a promising technique to improve the adherence of additional deposited EBPVD-Thermal Barrier Coatings (Electron Beam Physical Vapor Deposition). Adherence problems are actually the limiting factor for the life time of these coatings. It is finally discussed under which conditions the large area electron beam surface modification of MCrAlY could lead to the required improvement of adherence.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufbau und Zielsetzung	4
3	Grundlagen und Überblick	6
3.1	Oxidationsschutzschichten für hohe Temperaturen	6
3.1.1	Einleitung	6
3.1.2	Aufbau und Funktion der MCrAlY-Schutzschichten	7
3.1.3	Keramische Wärmedämmschichten	11
3.1.4	Metallische Phasen in NiCoCrAlY	14
3.2	Oxidation von MCrAlY	18
3.2.1	Thermodynamik der Oxide auf MCrAlY	20
3.2.2	Oxidationsrate	21
3.2.3	Innere Oxidation	21
3.2.4	Haftung der Oxidschicht	22
3.2.5	Das Zulegieren reaktiver Elemente	24
3.3	Verfahren zur Erzeugung schnell erstarrender Schmelzen	24
4	Energieeintrag und Wirkung von gepulsten Elektronenstrahlen auf Materie	28
4.1	Schmelzen einer Randschicht durch einen gepulsten Elektronenstrahl	29
4.1.1	Energiedeposition und Wärmeleitung	29
4.1.2	Die Simulation des Schmelzens	32
4.2	Die Erstarrung der Schmelzschicht	37
4.2.1	Wärmeleitung und Erstarrung	38
4.2.2	Keimbildung	38
4.2.3	Kristallwachstum	41
4.2.4	Erstarrung	42
5	Experimentelles	46
5.1	Aufbau der Anlage	46

5.1.1	Der Hochspannungsimpulsgenerator	47
5.1.2	Elektronenquelle und Beschleuniger	49
5.1.3	Magnetfeld	51
5.1.4	Steuereinheit	55
5.1.5	Ablauf einer Umschmelzung an der GESA	55
5.2	Messung von Pulsparametern und der Energiedichte am Target	57
5.2.1	Aufnahme der Meßsignale	57
5.2.2	Messung und Auswertung eines typischen Pulses	58
5.2.3	Variation des Strahlstroms	60
5.2.4	Variation der Beschleunigungsspannung und der Pulsdauer	61
5.2.5	Variation der Leistungsdichte am Target	62
5.3	Probenvorbereitung und Analytik	65
5.3.1	Probenmaterial und Präparation	65
5.3.2	Die Umschmelzung	67
5.3.3	Einrichtungen für die Oxidation	67
5.3.4	Untersuchungen an behandelten Proben	68
6	Einfluß der Umschmelzung mit GESA auf MCrAlY- Schutzschichten	69
6.1	Untersuchung der verwendeten Schutzschichten	69
6.1.1	Gefüge und Phasen	70
6.2	Morphologie der erstarrten Schmelzschicht	76
6.2.1	Der Einfluß der Pulsparameter auf die Oberflächenbeschaffenheit	76
6.2.2	Strahlüberlappungen	85
6.2.3	Glättung durch Elektronenpulsbehandlung	85
6.3	Aufbau der Schmelzschicht	88
6.3.1	Struktur	88
6.3.2	Anlaßverhalten	91
6.3.3	Struktur nach Umschmelzung vorgewärmter Bereiche	91
6.4	Bildung und Wachstum der Oxidschicht	93

6.4.1	Oxidationskinetik	94
6.4.2	Morphologie der Oxidschicht	100
6.4.3	Defekte in der Oxidschicht	109
7	Diskussion	115
8	Zusammenfassung	118
	Abbildungsverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	123
	Literatur	125

1 Einleitung

Aktuelle Entwicklungen moderner Kraftwerke sollen zu einer effizienten, ressourcenschonenden und umweltverträglichen Energieversorgung führen. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird zum Antrieb eines Generators zur Stromerzeugung genutzt. Die dabei auftretenden hohen Temperaturen erfordern Hochtemperaturwerkstoffe, die den heute verfügbaren in ihren mechanischen Eigenschaften und in der Korrosionsbeständigkeit überlegen sein müssen. Höhere Wirkungsgrade zur ökonomischen und ökologischen Umsetzung vorhandener Ressourcen in elektrische und thermische Energie lassen sich oft nur durch Gewichtseinsparung an bewegten Teilen oder höhere Betriebstemperaturen erreichen. Erst die Optimierung bewährter Materialien oder die Entwicklung neuer Werkstoffe ermöglicht die Umsetzung der angestrebten Konzepte. Kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke bestehen aus einer Gasturbine, mit deren Abgasstrom eine nachgeschaltete Dampfturbine betrieben wird. Für die nächste Generation dieser Kombikraftwerke wird ein elektrischer Wirkungsgrad von über 60 % angestrebt. Dazu muß bei der Gasturbine ein Wirkungsgrad von 40 % erreicht werden [1]. Für die Turbinenschaufeln hinter der Brennkammer steht dabei das Ziel im Vordergrund, durch höhere Oberflächentemperatur der Turbinenschaufel einen höheren Wirkungsgrad zu erzielen. Hohe Betriebstemperaturen stellen hohe Anforderungen an die Hochtemperaturfestigkeit und die Oxidationsbeständigkeit. Deshalb werden als Konstruktionswerkstoff für Turbinenschaufeln Ni - Basis - Superlegierungen verwendet, die durch Bildung von $\gamma' - Ni_3Al$ -Partikeln hohe Festigkeit erhalten. Neueste Entwicklungen haben zu einkristallinen Turbinenschaufeln geführt, die in ihren mechanischen Eigenschaften den herkömmlich gegossenen Materialien deutlich überlegen sind [1]. Zum Erreichen langer Standzeiten bei hoher Gastemperatur ist eine Kühlung der Schaufeln erforderlich, die im allgemeinen mit Luft erfolgt. Die Kühlluft wird über den Schaufelfuß injiziert und in Kühlkanälen zu einer Vielzahl kleiner Bohrungen an der Schaufeloberfläche transportiert. Durch die Anordnung der Kühlbohrungen kann bei modernen Turbinenschaufeln eine Filmkühlung der Schaufeloberfläche erzielt werden. Hierdurch kann die Ober-

flächentemperatur deutlich niedriger gehalten werden als die des Verbrennungsgases. Die Optimierung des Konstruktionswerkstoffs auf mechanische Festigkeit im Hochtemperaturbereich erlaubt keine Berücksichtigung der Oxidationsbeständigkeit. Zum Erzielen ausreichender Oxidationsbeständigkeit muß deshalb eine Schutzschicht aufgebracht werden. Als Oxidationsschutzschicht für die ersten Leit- und Laufschaufeln, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt sind, wird MCrAlY (M = Ni, Co) eingesetzt. Sie wird im Niedrigdruck - Plasma - Spray Verfahren mit Schichtdicken zwischen 200 und 300 μm aufgebracht. Diese Legierung schützt den Grundwerkstoff durch Bildung einer Aluminiumoxidschicht, die das Eindringen des Sauerstoffs durch die Schutzschicht hindurch stark verzögert und dadurch die Lebensdauer der Schaufel verlängert. Die sich bildende Oxidschicht soll gut haften, langsam wachsen, möglichst dicht und homogen sein. In der Schutzschicht muß eine ausreichende Menge Aluminium einlegiert sein, so daß sich auch bei Abplatzungen erneut eine Aluminiumoxidschicht aufbauen kann. Durch die Oxidation wird der Schutzschicht Aluminium entzogen. Fällt der Al-Gehalt in der Reservoirschicht unter einen kritischen Prozentsatz, kommt es zur Bildung von Mischoxiden und Spinellen, welche kaum Schutzwirkung aufweisen; die Schutzschicht muß erneuert werden. Die Verwendung der Oxidationsschutzschicht MCrAlY ist in stationären Gasturbinen auf Oberflächentemperaturen von maximal 950 °C begrenzt, da sich bei höheren Temperaturen nicht die gewünschten Standzeiten von 10000 h – 20000 h erzielen lassen. Wird auf dem MCrAlY eine keramische Wärmedämmschicht mit niedriger Wärmeleitfähigkeit aufgebracht, läßt sich die notwendige Kühlung der Turbinenschaufel reduzieren, was zu Wirkungsgradsteigerungen führt. In diesem Mehrschichtensystem dient MCrAlY als Haftvermittler zwischen dem Grundwerkstoff und der Keramiksicht, die üblicherweise aus Y_2O_3 - stabilisiertem ZrO_2 besteht. Zentraler Punkt hierbei ist die Beherrschung des Überganges Metall - Oxid; Abplatzungen der Keramiksicht vom MCrAlY und schnelle Oxidation des Haftvermittlers müssen für einen möglichst langen Zeitraum unterbunden werden. Neben der Variation der Legierungskomponenten von MCrAlY läßt sich die Oxidationsbeständigkeit auch durch die Mikrostruktur beeinflussen. Die Anwendung verschiedener Verfahren wie Laserumschmel-

zung oder Ionenstrahlbehandlung zeigen, daß ein Potential zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens durch Oberflächenbearbeitung vorhanden ist. Als neues Verfahren wird die Gepulste ElektronenStrahlAnlage (GESA) vorgestellt. Mit ihr ist es möglich, durch einen großflächigen Elektronenstrahl (bis zu 10 *cm* Durchmesser) die Materialoberfläche mit einem Puls zu schmelzen. Die schnelle Ableitung der Wärme in den kalten Grundwerkstoff führt zu hohen Kühlraten und einer modifizierten Mikrostruktur. Am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik wird mit der GESA untersucht, inwieweit sich verschiedene Materialien durch die Umschmelzung vergüten lassen. Schwerpunkte sind dabei neben den Turbinenschaufeln [2], die in dieser Arbeit untersucht werden, einmal Werkzeugstähle mit angestrebter Anwendung in Automobil- und Textilindustrie [3] und zum anderen Stähle für den Einsatz in Kühlsystemen mit Flüssigmetallkühlung. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit sich mit der GESA Materialoberflächen erzeugen lassen, die eine geringe Oxidationsrate und eine gute Haftung der Aluminiumoxidschicht auf dem metallischen MCrAlY aufweisen.

2 Aufbau und Zielsetzung

Zunächst werden im Literaturüberblick die Grundlagen zur Wirkungsweise der einzelnen Komponenten von MCrAlY und die Thermodynamik der Oxidation erläutert. Der Einführung in die gegenwärtig aktuellen Wärmedämmschichtkonzepte schließt sich ein Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Oberflächenbearbeitung an. Die in dieser Arbeit für die Oberflächenmodifikation verwendete gepulste Elektronenstrahlanlage GESA wird dabei ausführlich vorgestellt. Durch theoretische Betrachtung des Umschmelzvorganges werden die physikalischen Vorgänge beim Schmelzen und Erstarren beschrieben. Es folgt die Bestimmung des Arbeitsbereichs und der Pulsparameter der Anlage. An die Beschreibung von Probenpräparation und Prozessschritten zur Erzeugung der Schmelzschicht schließt sich die Darstellung der analytischen Methoden und des Aufbaus der Oxidationsexperimente an. In den Ergebnissen werden Änderungen der Mikrostruktur sowie die Phasen und die Oberflächenbeschaffenheit nach der Umschmelzung mit herkömmlichen Strukturen verglichen. Die Oxidationsexperimente beschreiben Wachstum, Struktur und Versagen der Oxidschichten mit und ohne Elektronenpulsbehandlung. Damit soll eine Aussage über die Eignung der Elektronenstrahlbehandlung zu Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von MCrAlY als Schutzschicht und Haftvermittler für Wärmedämmschichten getroffen werden. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert. Erste Zielsetzung ist es, den Arbeitsbereich der neuen Anlage zu bestimmen und optimale Parameter für die Behandlung der Oberflächen zu erarbeiten. Im Mittelpunkt stehen dabei Umschmelztiefe und Strahlhomogenität. Um ein allgemeineres Bild zu vermitteln, werden dabei Oberflächen verschiedener Legierungen nach der Umschmelzung gezeigt und der Einfluß der Umschmelzung diskutiert. Zweiter Kernpunkt der Arbeit ist die Behandlung von MCrAlY mit dem gepulsten Elektronenstrahl der GESA. Zunächst wird beschrieben, inwieweit sich etablierte Prozessschritte wie mechanische Glättung und Polieren der vom Beschichtungsprozeß her rauhen Oberflächen durch die Elektronenpulsuschmelzung ersetzen lassen. Darauf folgt die Untersuchung Strukturänderung beim Umschmelzen und ihr Einfluß auf den Oxidationsprozeß an

der Oberfläche. Neben dem direkten Vergleich mechanisch geglätteter und umgeschmolzener Proben wird auf die zentralen Schwachpunkte polierter Legierungen eingegangen und gezeigt, inwieweit sich diese durch die Umschmelzung beseitigen lassen. Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse kurz zusammengefaßt und diskutiert, inwieweit das anders aufwachsende Oxid eine bessere Haftung von Wärmedämmschichten erlaubt. Abschließend wird auf die Möglichkeit eines industriellen Einsatzes der GESA eingegangen.

3 Grundlagen und Überblick

3.1 Oxidationsschutzschichten für hohe Temperaturen

3.1.1 Einleitung

Eine Gasturbine läßt sich in folgende Komponenten unterteilen: Im Kompressor wird Luft für die Verbrennung komprimiert und in der Brennkammer mit dem einströmenden Gas verbrannt. Auf die Brennkammer folgen abwechselnd Leit- und Laufschaufeln. Erstere sind statisch und dienen der Kontrolle der Strömung des Verbrennungsgases. Die Laufschaufeln sitzen auf einer Scheibe, die die Welle und damit auch die Kompressorschaukeln und den Generator antreibt. Jede einzelne der Komponenten birgt großes Potential zur Wirkungsgradsteigerung. Diese kann zum Beispiel durch Temperaturerhöhung des Verbrennungsgases erzielt werden, was vor allem höhere Belastungen für die Turbinenschaufeln bedeutet. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Laufschaufeln der ersten Reihe. Sie folgen direkt auf die Brennkammer und sind den höchsten thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Sie bestehen aus Ni - Basis - Superlegierungen, die mit $\gamma' - Ni_3Al$ ausscheidungsgehärtet sind. Diese Legierungen sind so optimiert, daß bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ noch ausreichende mechanische Festigkeit gewährleistet ist. Die modernsten Vertreter der Turbinenschaufeln sind einkristallin. In modernen Gasturbinen liegt die Eintrittstemperatur der Verbrennungsgase bei bis zu $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (Gastemperatur). Höhere Verbrennungstemperaturen, die eine Wirkungsgradsteigerung bedeuten, sind aufgrund einer starken Zunahme von thermischem NO_x im Abgasstrom unerwünscht. Die Turbinenschaufel ist von Kühlkanälen (Abb. 1) durchzogen, die an der Oberfläche der Schaufel als kleine Bohrungen enden. Die Kühlluft wird durch den Schaufelfuß hereingepumpt, tritt aus der Oberfläche aus und führt zur Kühlung der Schaufel. Die Oberflächentemperatur kann so auf $950\text{ }^\circ\text{C}$ herabgesetzt werden. Um bei den hohen Oberflächentemperaturen von $950\text{ }^\circ\text{C}$ hohe Standzeiten erreichen zu können, ist neben einer Kühlung auch ein Oxidationsschutz erforderlich. Die Schutzschicht aus MCrAlY wird in Dicken von $200 - 300\text{ }\mu\text{m}$ auf den Grundwerkstoff aufgetragen und soll in stationären Gasturbinen Standzei-

ten der Größenordnung 20000 h ermöglichen. In regelmäßigen Inspektionen werden die Schaufeln ausgetauscht. Je nach Zustand der Schaufel kann die verbrauchte Schutzschicht abgetragen und die Schaufel erneut beschichtet werden.

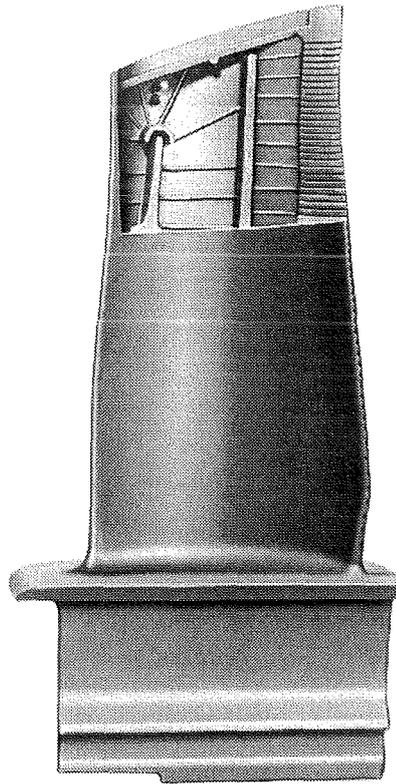


Abbildung 1: Schnittbild durch eine Gasturbinen-Laufschaukel [4].

Am Ende des Schaufelblattes sitzen Kühlbohrungen, durch die die Kühlluft austritt. Nachfolgend soll die Funktionsweise von MCrAlY als Oxidationsschutzschicht skizziert werden, es wird auf keramische Wärmedämmschichtsysteme eingegangen und die Thermodynamik der Oxidation beschrieben.

3.1.2 Aufbau und Funktion der MCrAlY-Schutzschichten

Während das Strukturmaterial einer Laufschaukel den hohen mechanischen Belastungen genügen muß, übernimmt die Beschichtung die Aufgaben eines

Schutzes vor dem Angriff durch die Verbrennungsgase. Der Korrosionsangriff kommt bei den hohen Oberflächentemperaturen hauptsächlich durch eindringenden Sauerstoff zustande. Von der Oxidationsschutzschicht ist die Bildung einer dichten, gut haftenden Oxidhaut an deren Oberfläche gefordert. Sie soll für den Fall von Rißbildung und Spallation der Oxidhaut diese Defekte selbst ausheilen können. Deshalb muß der Oxidschichtbildner als Legierungskomponente in ausreichendem Maße in der Beschichtung vorliegen. Es ist notwendig, daß der Oxidschichtbildner eine höhere Sauerstoffaffinität als die anderen Legierungsbestandteile besitzt, die nach Möglichkeit nicht oxidieren sollten. Ist dies der Fall, spricht man von selektiver Oxidation, bei der nur eine Komponente oxidiert. Ist eine Schutzschicht mehrphasig, so findet sich der Oxidschichtbildner in sogenannten Reservoirkörnern (in $MCrAlY$ $\beta - NiAl$), deshalb wird diese Schutzschicht auch Reservoirschicht genannt. Bei zunehmender Oxidschichtdicke werden diese Körner mit der Zeit aufgebraucht, die Verarmungszone des Oxidbildners wächst (Abb. 2).

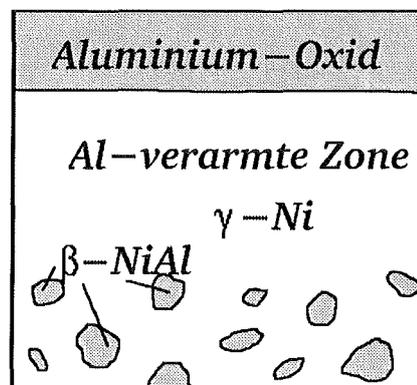


Abbildung 2: Schema einer Reservoirschicht mit Verarmungszone.

Die Standzeit einer solchen Beschichtung endet, sobald das Reservoir zur selektiven Oxidation aufgebraucht ist. Um lange Standzeiten zu ermöglichen, wird eine dichte, gut haftende Oxidschicht gefordert. Sie liegt vor, wenn neben geringer Diffusion durch das Oxid auch an der Grenzfläche Oxid - Metall möglichst wenig Sauerstoff aus der Oxidschicht herausgelöst wird. Der Oxidschichtbildner muß daher möglichst reaktiv sein, das heißt, den Sauerstoff gut binden. Für den Hochtemperatur - Bereich kommen zunächst Al_2O_3 ,

Cr_2O_3 und SiO_2 als Oxide in Frage, wobei Cr_2O_3 bei hohen Temperaturen an Luft zu CrO_3 dissoziiert ($2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4CrO_3$) und in die Dampfphase übergeht. Oberhalb von $900\text{ }^\circ C$ ist dieser Prozeß ausreichend schnell, um die Lebensdauer der Beschichtung zu bestimmen [5]. Aus diesem Grunde sind Legierungen, die Cr_2O_3 bilden, ungeeignet als Schutzschicht. Die Nachteile von Siliziumoxid sind eine schlechtere Haftfestigkeit und die verstärkte Diffusion von Si in den Grundwerkstoff. Diese Nachteile treten bei Aluminiumoxid nicht auf, das außerdem nicht dissoziiert. Daher wird Aluminium als Oxidschichtbildner bevorzugt. Phasentransformationen in der Schutzschicht sind beim Abkühlen unerwünscht, da diese zu Spannungen und Versagen der Oxidschicht führen können. Die Wahl von $MCrAlY$ als Oxidationsschutz läßt sich folgendermaßen begründen:

- Durch selektive Oxidation einer aluminiumhaltigen Schutzschicht bildet sich eine dichte, gut haftende Al_2O_3 - Schicht an der Oberfläche.
- Aluminium läßt sich in technischen Legierungen gut einlegieren. Dadurch ist es möglich eine Schutzschicht zu erzeugen, die als Reservoirschicht Defekte in ihrer Oxidhaut ausheilen kann.
- Der Schmelzpunkt von Aluminium ist kleiner als die Oberflächentemperatur im Einsatz. Damit sich im Einsatz keine flüssigen Phasen bilden wird in Anlehnung an den Nickelbasis - Strukturwerkstoff Nickel einlegiert, wodurch sich eine Legierung mit hohem Schmelzpunkt erzeugen läßt. Durch Interdiffusion von Nickel zwischen Schutzschicht und Strukturwerkstoff sind keine negativen Auswirkungen zu erwarten. Alternativ kann $PtAl$ [6] als Oxidationsschutz aufgebracht werden.
- Es hat sich gezeigt, daß durch Hinzulegieren von Cr , das in seiner Reaktivität zwischen Al und Ni liegt, der notwendige Al - Gehalt reduziert werden kann (third element effect [7, 8]). Chrom reduziert die Sauerstofflöslichkeit in der Legierung und verbessert dadurch die Bedingungen zur selektiven Oxidation des Aluminiums [9, 10].
- Die Hinzugabe von geringen Mengen an Yttrium (oder anderer reaktiver Elemente) zur Schutzschicht, das ebenfalls eine hohe Reaktivität

besitzt, verbessert je nach Konzentration Wachstum und Haftfestigkeit der Oxidschicht (REE, Reactive Element Effect [11, 12]).

- Die Beimischung von *Co* schließlich erhöht unter anderem die Löslichkeit von *Cr* und verbessert die Beständigkeit gegen Korrosionsangriffe im Teillastbereich. Allerdings leidet bei abnehmendem *Ni/Co* - Verhältnis die Oxidationsbeständigkeit.

Die (Ni,Co)CrAlY - Legierungen sind mehrphasig; ihre aluminiumreiche β - *NiAl* - Phase wirkt als Aluminiumreservoir für die Oxidschichtbildung. Sie werden im Niederdruck - Plasmaspray - Verfahren (LPPS, Low Pressure Plasma Spray [44]) oder auch mit physikalischer Dampfabcheidung (diese PVD - Verfahren werden für MCrAlY hauptsächlich in den USA und Rußland eingesetzt [45]) in Schichtdicken zwischen 200 und 300 μm auf das Strukturmaterial aufgebracht. Beim LPPS - Verfahren wird geschmolzenes Pulver (Teilchengröße typischerweise 20 - 100 μm) bei Drücken um 10 - 30 *mbar* im Argonstrom auf ein Substrat gespritzt. Die Partikelgeschwindigkeiten können einige hundert Meter pro Sekunde betragen. Dabei wird ein Plasma zur Dissoziation von Oberflächenoxiden durchlaufen. Über die Substrattemperatur läßt sich die Kühlrate einstellen; mechanische Eigenschaften (Sprödigkeit) schränken den Spielraum jedoch ein. Mit diesem Verfahren lassen sich 95 - 98 % der theoretischen Dichte erzielen. Das unter der Oxidschicht liegende Metall erfährt bei zunehmender Oxidschichtdicke eine *Al* - Verarmung, die Reservoirkörner werden aufgebraucht (Abb. 2, β - verarmte Zone). Abplatzungen führen zu erneuter Oxidschichtbildung und beschleunigen die *Al* - Verarmung. Durch Interdiffusion gibt die Beschichtung zusätzlich *Al* an den Grundwerkstoff ab, die β - *NiAl* - verarmte Zone wächst daher von beiden Grenzflächen aufeinander zu. Der Grundwerkstoff entspricht dadurch nicht mehr seiner ursprünglichen Zusammensetzung und läßt in seinen mechanischen Eigenschaften nach. Die Beschichtung sollte daher in ihrer Zusammensetzung dem Grundwerkstoff möglichst gut angeglichen sein. Ist die Beschichtung vollständig β - verarmt, muß die Schaufel ausgetauscht werden, da dann kein Oxidationsschutz mehr gewährleistet ist. Verfügt der Grundwerkstoff noch über ausreichend gute mechanische Eigenschaften, kann die

Schutzschicht entfernt und die Schaufel neu beschichtet werden.

3.1.3 Keramische Wärmedämmschichten

Durch die Kühlung wird die Oberflächentemperatur der Schutzschicht bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Für die Legierung MCrAlY ist dies in stationären Gasturbinen die Obergrenze, da hohe Standzeiten verlangt werden. Um noch höhere Oberflächentemperaturen zu ermöglichen, wird versucht, die Turbinenschaufel mit einer keramischen Wärmedämmschicht (WDS) zu beschichten. Da sie keinen Oxidationsschutz bietet, wird sie auf die MCrAlY - Beschichtung aufgebracht, die weiterhin den Oxidationsschutz übernimmt. Durch dieses Schichtkonzept ergeben sich drei Optionen für ihren Einsatz. Zum einen können höhere Gastemperaturen erlaubt werden. Wie bereits erwähnt, beginnt ab etwa $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine starke Zunahme der NO_x - Produktion im Abgasstrom, hier sind daher Grenzen gesetzt. Zum anderen kann, da die Schaufel mit der Wärmedämmschicht höhere Temperaturen toleriert, Kühlluft reduziert und damit der Wirkungsgrad der Turbine gesteigert werden. Als dritte Möglichkeit verbleibt der Einsatz der Wärmedämmschicht zur Erhöhung der Standzeit. Bei gleicher Gastemperatur und Kühlung führt die Wärmedämmung dazu, daß die unter der Wärmedämmschicht liegende MCrAlY - Schicht niedrigeren Temperaturen ausgesetzt ist und langsamer oxidiert. Es werden zwei Verfahren eingesetzt, um Wärmedämmschichten aufzutragen.

Im ersten Verfahren, dem atmosphärischen Plasma Spraying (APS) wird, ähnlich dem LPPS - Verfahren, Pulver erschmolzen und im Gasstrom auf die Oberfläche des Werkstücks gebracht. Ausgenützt wird dabei die rauhe Oberfläche des MCrAlYs, die mechanische Verklammerung führt zu einer guten Haftung der Wärmedämmschicht.

Im zweiten Verfahren mit physikalischer Dampfabscheidung (EBPVD [13], Electron Beam Physical Vapor Deposition) kann die Wärmedämmschicht auch in Form von gerichteten, säulenförmigen Kristalliten (Abb. 3) auf die zuvor polierte MCrAlY - Oberfläche gebracht werden. Schon während des Auftrages der ZrO_2 - Schicht bildet sich eine dünne Al_2O_3 - Haut zwischen MCrAlY und Keramiksicht, sie ist für die Haftung der Wärme-

dämmschicht verantwortlich.

Beide Wärmedämmschichtsysteme (EBPVD und APS) bieten keinen Oxidationsschutz und dienen ausschließlich der Wärmedämmung. Deshalb ist MCrAlY (PVD und LPPS) nach wie vor als Schutzschicht und Haftvermittler notwendig.

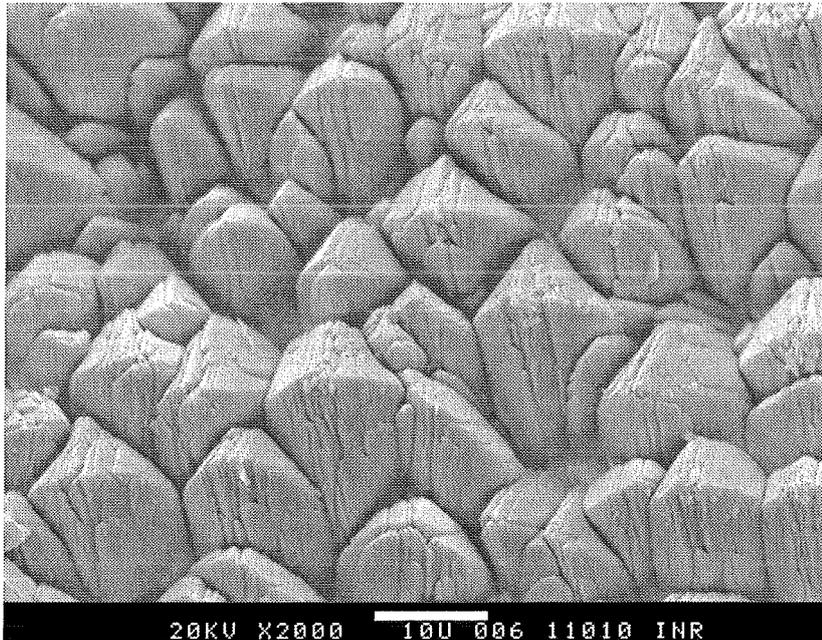


Abbildung 3: Oberfläche einer EBPVD - ZrO_2 - Wärmedämmschicht.

Die Wärmedämmschicht hat eine Dicke zwischen 150 und 200 μm und besteht aus ZrO_2 , welches in einer metastabilen, tetragonalen Modifikation typischerweise mit 7 – 9 Gew.% Y_2O_3 stabilisiert ist. Während diese Modifikation in der Richtung ihrer tetragonalen Verzerrung einen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, der stark von $\alpha - Al_2O_3$ abweicht, ähneln die beiden anderen Kristallrichtungen in ihrer Wärmeausdehnung der von $\alpha - Al_2O_3$. Da nach dem APS - Auftrag die Ausrichtung der einzelnen ZrO_2 - Kristallite zufällig ist, führt dies zu ungünstiger Thermoschockbeständigkeit [14]. Im Gegensatz dazu kann der EBPVD - Auftrag so gesteuert werden, daß die tetragonale Verzerrung des ZrO_2 in Säulenrichtung senkrecht zur Oberfläche des Werkstücks liegt. Dies führt zu einer exzellenten Thermoschockbeständigkeit [15] des Schichtsystems.

Der Schichtaufbau mit der EBPVD - Wärmedämmschicht ist im Querschliff in Abb. 4 dargestellt. Auf dem Grundwerkstoff sind rund $300\ \mu\text{m}$ MCrAlY im LPPS - Verfahren aufgetragen worden. Darüber bilden die stengelförmigen ZrO_2 - Kristallite eine etwa $150\ \mu\text{m}$ dicke Keramikschicht. Die Anbindung der Wärmedämmschicht an das MCrAlY erfolgt über die Al_2O_3 - Oxidschicht, die bereits während der EBPVD - Beschichtung, die unter oxidierender Atmosphäre erfolgt, auf dem MCrAlY entsteht und im Einsatz weiter wächst.

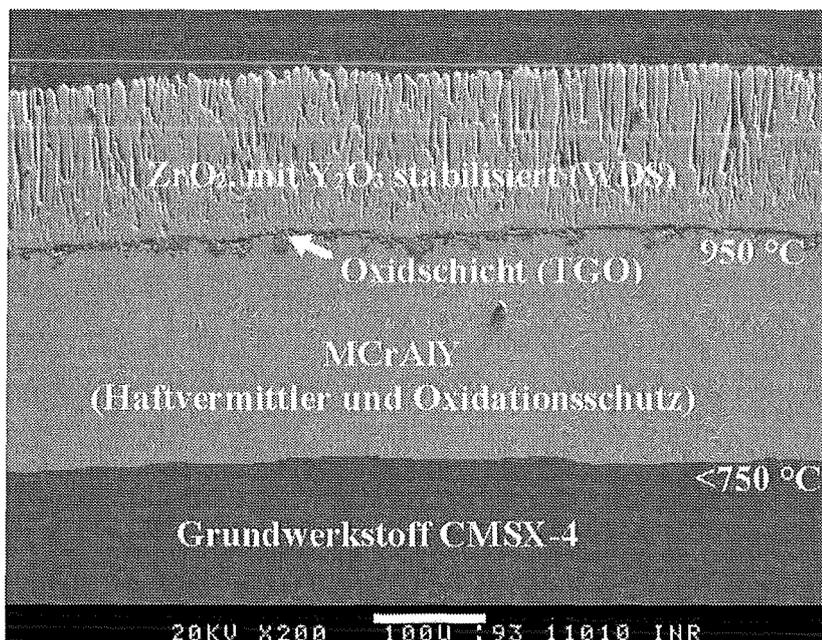


Abbildung 4: Aufbau einer EBPVD - Wärmedämmschicht im Querschliff. Zwischen der WDS und dem Haftvermittler MCrAlY bildet sich im Einsatz thermisch gewachsenes Oxid [61].

Der Hauptschwachpunkt der EBPVD - Schichten liegt in ihrer Anbindung zum MCrAlY [16]. Da die Wärmedämmschicht den Sauerstoff nicht zurückhalten kann, wächst zwischen ihr und dem MCrAlY die Oxidschicht weiter (Abb. 4). Die MCrAlY - Schicht muß also nach wie vor ihre Schutzfunktion gegen Sauerstoffangriff erfüllen. Das sich bildende Oxid wird auch thermisch gewachsenes Oxid (TGO) genannt. Die Lebensdauerbegrenzung der EBPVD - Wärmedämmschicht ist durch das mechanische Versagen der

Oxidschicht gegeben, es kommt zum Abplatzen der ZrO_2 - Schicht. Durch das zunächst lokale Abplatzen kommt der Haftvermittler MCrAlY in direkten Kontakt mit dem heißen Verbrennungsgas. Bei Oberflächentemperaturen von dann deutlich über $950\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert MCrAlY sehr schnell, um die lokale Abplatzung herum löst sich großflächig die Wärmedämmschicht. Dadurch wird der Grundwerkstoff nicht mehr geschützt, binnen kurzer Zeit kann es zum Bruch der Schaufel mit dramatischen Konsequenzen für die gesamte Turbine kommen.

Erst wenn die Anbindung der EBPVD - Schicht an das MCrAlY über eine homogene, stabile Oxidschicht zuverlässig gegeben ist, können bei diesem Schichtsystem hohe Oberflächentemperaturen erlaubt werden. Hiermit ist eine Wirkungsgradsteigerung möglich, wobei weniger eine erhöhte Verbrennungstemperatur im Mittelpunkt steht (wegen des stark zunehmenden NO_x - Ausstoßes), sondern die Einsparung von Kühlluft (sie verschlechtert die Energiebilanz). Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt die erwünschten Standzeiten noch nicht erreicht werden können, soll die Wärmedämmschicht zunächst bei gleicher Luftkühlung die Temperatur am Übergang zum MCrAlY absenken. Die Wärmedämmung führt dann zu einem langsameren Wachstum der Oxidschicht. Dies ist erwünscht, da wie später ausgeführt, Aluminiumoxidschichten auf MCrAlY generell ab einer kritischen Dicke um $10\ \mu\text{m}$ verstärkt zum Abplatzen neigen. Ziel der gegenwärtigen Forschungen ist es, die Haftproblematik am Übergang von Wärmedämmschicht zu MCrAlY besser zu verstehen und das Schichtsystem so zu optimieren, daß wie erwünscht bei kalkulierbarem Risiko Kühlluft eingespart und damit der Wirkungsgrad erhöht werden kann.

3.1.4 Metallische Phasen in NiCoCrAlY

In MCrAlY - Legierungen können mehrere metallische Phasen auftreten. Anhand binärer und ternärer Phasendiagramme kann aus der mittleren Zusammensetzung der Legierung abgeschätzt werden, zu welchen Anteilen sich die Phasen ausbilden. Die Mikrostruktur der mehrphasigen Legierung wird durch die Beschichtungsverfahren und -parameter bestimmt. Die wesentli-

chen Phasen in NiCoCrAlY sind $\beta - (Ni, Co)Al$, diese Phase weist die mit Abstand höchste Menge an Aluminium auf, $\gamma - (Ni, Co)$ und in einigen Legierungen $\alpha - Cr$. Im folgenden soll, basierend auf den zugehörigen Phasendiagrammen, das Auftreten dieser Phasen erläutert werden. Um ausreichende mechanische Eigenschaften für den Hochtemperaturbereich zu erhalten, muß die Schutzschicht bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ thermodynamisch möglichst stabil sein [17]. Im Phasendiagramm Ni - Al (Abb. 5 links) bieten sich die Phasen $\gamma - Ni$, $\gamma' - Ni_3Al$ und $\beta - NiAl$ wegen ihrer hohen Schmelzpunkte an. Es fällt auf, daß der Schmelzpunkt bei Aluminium - Konzentrationen zwischen 0 % und 50 % nicht unter $1385\text{ }^\circ\text{C}$ fällt. Nickel und Kobalt ähneln sich stark in ihrer Phasenbildung mit Aluminium (Abb. 5 rechts). Die beiden wichtigsten Unterschiede sind zum einen leicht veränderte Löslichkeiten in den Phasen für die anderen Komponenten der Legierung (wie zum Beispiel Chrom), zum anderen tritt im Diagramm $Co - Al$ die γ' - Phase nicht auf. Das Hinzulegieren von Kobalt zu Ni_xAl_y unterdrückt diese sehr feste Phase.

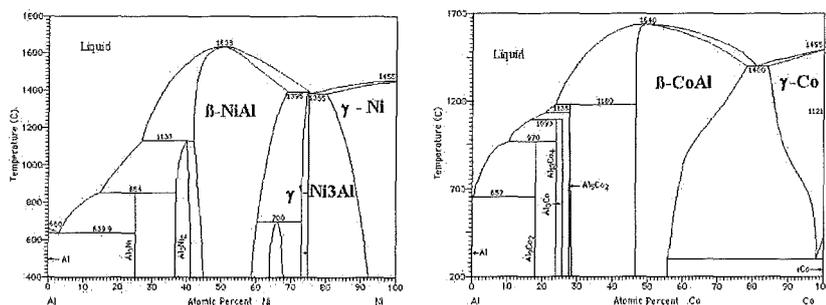


Abbildung 5: Phasendiagramme Al - Ni (links) und Al - Co (rechts) [18, 19].

Um eine gewisse Übersicht in dem Vielkomponentensystem MCrAlY zu bewahren, sind die folgenden Darstellungen nur mit Ni statt mit Ni und Co aufgeführt. Die im ternären Phasendiagramm Ni - Cr - Al (Abb. 6) auftretende Phase $\gamma' - Ni_3Al$ ist dabei stets unter dem Aspekt zu betrachten, daß sie durch ausreichendes Hinzulegieren von Kobalt unterdrückt wird. Im Diagramm sind die Löslichkeitsgrenzen der verschiedenen Phasen bei einer Temperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt.

Auf der nickelreichen Seite tritt kubisch flächenzentriertes $\gamma - Ni$ auf. Bei steigendem Aluminiumgehalt durchläuft man zunächst ein Mischgebiet bei

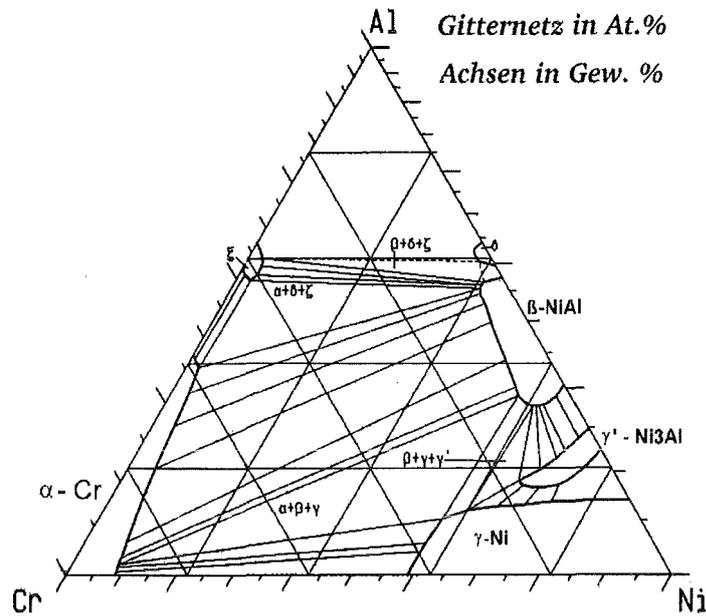


Abbildung 6: Ternäres Phasendiagramm von $Ni - Cr - Al$ bei $1050\text{ }^{\circ}C$ [20].

geringen Cr - Konzentrationen von $\gamma - Ni$ mit dem kubisch flächenzentrierten $\gamma' - Ni_3Al$ und bei höheren Konzentrationen von γ , γ' und $\beta - NiAl$. Bei weiter zunehmender Aluminiumkonzentration durchquert man das γ' - Phasenfeld, dann das Mischgebiet $\gamma' - \beta$ und erreicht ab $20\text{ Gew.}\%$ Aluminium das kubisch raumzentrierte $\beta - NiAl$ - Feld. Bei höheren Chromkonzentrationen kann schließlich noch die ebenfalls kubisch raumzentrierte $\alpha - Cr$ - Phase auftreten. Im System $Co - Cr - Al$ liegt in der β - Phase eine erhöhte Löslichkeit für Cr vor, daneben ist auch das $\alpha - Cr$ Feld erweitert. Die γ' - Phase tritt nicht auf, dafür aber die als spröde bekannte $\sigma - Cr_3Co_2$ - Phase. Wegen ihrer ungünstigen mechanischen Eigenschaften und aufgrund der thermodynamischen Instabilität des darauf wachsenden Cr_2O_3 , wird diese Phase in technischen Legierungen gemieden.

Die möglichen metallischen Phasen in $MCrAlY$ lassen sich wie folgt zusammenfassen: Neben dem generell auftretenden $\beta - (Ni, Co)Al$, welches das Aluminiumreservoir bildet und $\gamma - (Ni, Co)$ können je nach Abmischung auch $\alpha - Cr$, $\gamma' - Ni_3Al$ und $\sigma - Cr_3(Ni, Co)_2$ auftreten, von denen die letz-

ten beiden eher selten in technischen MCrAlY - Legierungen für stationäre Gasturbinen zu finden sind. Die Phasen lassen sich aufgrund ihrer Gitterstruktur in die duktile, kubisch flächenzentrierte γ - Phase, die γ' - Phase (kfz geordnet), die kubisch raumzentrierten, spröderen Phasen α , β und die spröde σ - Phase unterteilen.

Durch entsprechende Wahl der Zusammensetzung können die Phasenfelder gezielt vergrößert oder verkleinert, die Löslichkeit der Komponenten verändert werden. Dabei müssen neben Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit auch mechanische Eigenschaften berücksichtigt werden. So bewirkt, wie schon am Phasendiagramm erläutert, das Einlegieren von Co die Unterdrückung der γ' - Phase mit der Folge einer höheren Duktilität der Schicht. Darüberhinaus erhöht Co die Löslichkeit von Co in der β - Phase, was zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit im niedrigeren Temperaturbereich führt, während die Hochtemperatur - Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt wird. Der Legierungsentwicklung muß daher eine klare Definition eines Anforderungsprofils vorausgehen, um die Freiheitsgrade bei der Legierungswahl einzuschränken. Dies setzt ein möglichst gutes Verständnis des Einflusses der unterschiedlichen Komponenten voraus, wobei gerade in Bezug auf die in kleinen Mengen beigemischten reaktiven Elemente noch Unklarheit besteht. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß mittels PVD auch der Versuch unternommen wird, gradierte Schutzschichtsysteme [21] aufzubauen. Ziel ist es dabei, die Oberfläche auf optimale Oxidations- bzw. die Korrosionsbeständigkeit, den Übergang Schicht - Grundwerkstoff auf minimale Diffusion und das gesamte Schichtsystem auf möglichst gute mechanische Eigenschaften zu optimieren.

Die auftretenden Phasen besitzen unterschiedliches Oxidationsverhalten. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen, homogenen Oxidschicht muß daher eine möglichst homogene Verteilung der β - Phase als Aluminiumreservoir bei der Beschichtung erzielt werden. Dazu muß die Reservoirphase gleichmäßig in möglichst kleinen Körnern in der Legierung enthalten sein. Die für die hohen Standzeiten in stationären Gasturbinen erforderlichen Schichtdicken betragen zwischen 200 und 300 μm . Im Bereich technischer Legierungen haben sich Niederdruck - Plasmaspritzen (LPPS - Low Pressure Plasma Spray oder

VPS - Vacuum Plasma Spray [22, 23]) und Abscheidung aus der Dampfphase (EBPVD - Electron Beam Physical Vapor Deposition [23]) durchgesetzt. Bei Substrattemperaturen zwischen 600 und 950 °C werden bei LPPS durch schnelle Abkühlung Korngrößen von einigen Mikrometern erzielt, mit PVD ist die Struktur feiner. Hier liegt die Schwierigkeit in der Beibehaltung einer definierten Stöchiometrie, die vor allem im Fall von Yttrium und anderen reaktiven Elementen bedeutend ist.

3.2 Oxidation von MCrAlY

Hochtemperatur - Schutzschichten vom Typ MCrAlY sind wegen ihrer hohen Aluminiumkonzentration zwischen 8 und 15 Gew.% Aluminiumoxidbildner. Aluminium besitzt hierbei neben dem in sehr geringen Konzentrationen eingelegierten Yttrium (0,1 – 0,8 Gew.%) die höchste Sauerstoffaffinität (Abb. 7, freie Enthalpien aus [24]). Im Ellingham - Richardson - Diagramm sind die Standardbildungsenthalpien unterschiedlicher Oxide als Funktion der Temperatur aufgetragen. Aluminium zeichnet sich durch eine deutlich höhere Reaktivität aus als die edleren Elemente *Ni* und *Co*, während *Cr* in etwa dazwischen liegt.

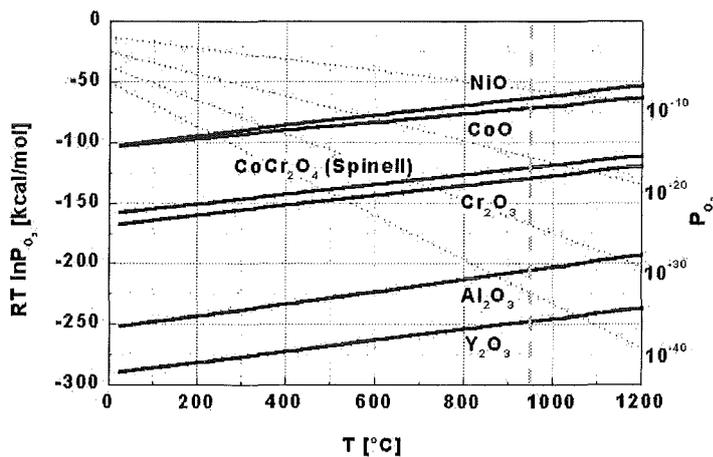


Abbildung 7: Ellingham - Richardson Diagramm verschiedener Metalle [24].

Mögliche Oxide im System $Ni - Cr - Al$ sind neben Al_2O_3 in seinen unterschiedlichen Modifikationen Cr_2O_3 , NiO , CoO und Spinelle vom Typ $NiAl_2O_4$ ($NiO + Al_2O_3 \rightarrow NiAl_2O_4$). Statt Al in den Spinellen sind auch Kombinationen mit Cr und statt Ni in kobalthaltigen Legierungen Co möglich. Je nach Stöchiometrie bilden sich auf den unterschiedlichen Phasen verschiedene Oxide (Abb. 8), eine Orientierung liefert die Oxidkarte mit Ni , Cr und Al als metallische Komponenten. Wenn der Aluminiumgehalt 5 Gew.% unterschreitet, kann sich kein Al_2O_3 bilden. Bei zu geringen Cr - Konzentrationen bildet sich auch bei 15 Gew.% Al nur NiO . Erst einlegiertes Cr führt durch den Third Element Effect dazu, daß sich Al_2O_3 auch bei niedrigeren Al - Konzentrationen bilden kann.

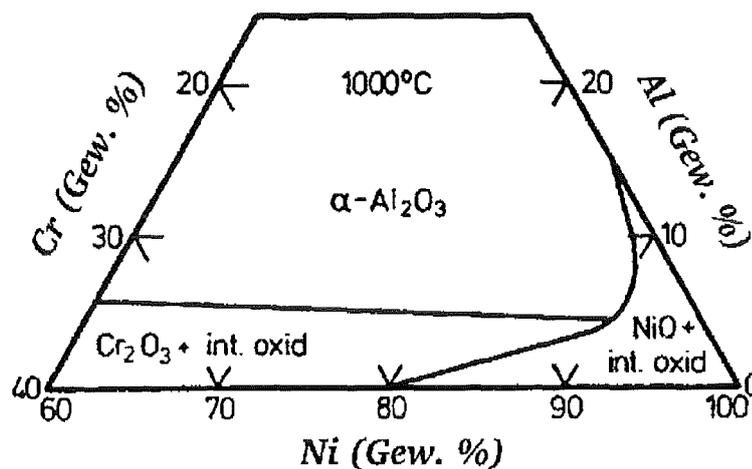
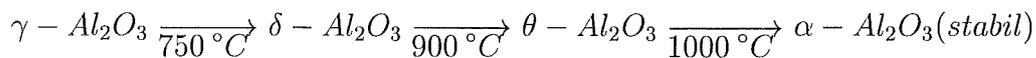


Abbildung 8: Oxidkarte des Systems $Ni - Al - Cr - O$ [25].

Ist die Mikrostruktur der Legierung fein genug, reduzieren sich die Diffusionswege für Aluminium. Dies kann zu selektiver Oxidation [26, 27, 28] führen. Obwohl andere Elemente in höheren Konzentrationen vorliegen, bildet sich eine Aluminiumoxiddeckschicht. Für ein gleichmäßiges Oxidationsverhalten ist eine Legierung mit homogener Aluminiumverteilung ideal; es liegen dann an jedem Ort der Legierung die gleichen Wachstumsbedingungen für die Oxidschicht vor.

3.2.1 Thermodynamik der Oxide auf MCrAlY

Als Oxide können neben $\alpha - Al_2O_3$ und seinen Modifikationen ($\gamma - Al_2O_3$, $\theta - Al_2O_3$) auch Cr_2O_3 , Mischoxide $(Ni, Co)O$, $Y_3Al_5O_9$ sowie Spinelle der Form $(Ni, Co)(Al, Cr)_2O_4$ auftreten. Wegen der hohen Affinität zu Sauerstoff bildet sich bei ausreichender Al - Konzentration Al_2O_3 . Die auftretenden Phasen stellen sich im thermodynamischen Gleichgewicht wie folgt dar [7]:



Von diesen Oxiden wird die Abgrenzung des $\delta - Al_2O_3$ vom $\theta - Al_2O_3$ kontrovers diskutiert und $\delta - Al_2O_3$ oft auch als $\theta - Al_2O_3$ mit leicht verzerrtem Gitter beschrieben. Bei sehr kleinen Korngrößen unterhalb 30 nm ist bislang kein $\alpha - Al_2O_3$ nachgewiesen worden, die Oberfläche beeinflusst stark die Ausbildung des Gitters.

Kommt die Oberfläche in Kontakt mit Sauerstoff, so beginnt der Oxidationsprozeß mit der Bildung von $\gamma - Al_2O_3$. Liegt die Temperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur zu $\alpha - Al_2O_3$, erfolgt schnell der Phasenübergang zu dieser stabilen Struktur. Es bildet sich eine geschlossene $\alpha - Al_2O_3$ Schicht ohne Auftreten der θ - Modifikation [29]. In der α - Modifikation ist Kationendiffusion unterdrückt, Sauerstoff dringt ionisch durch das Oxid zur Grenzfläche Metall - Oxid vor und führt dort zum Wachstum der Oxidschicht [30].

Bei niedrigeren Temperaturen unter 1000 °C wächst zunächst auf der $\beta - NiAl$ und der $\gamma - Ni$ - Phase $\gamma - Al_2O_3$. Auf den aluminiumreichen $\beta - NiAl$ - Körnern führt Kationendiffusion von Aluminium durch den $\gamma - Al_2O_3$ - Film zu Keimbildung und Wachstum von $\theta - Al_2O_3$ [31, 32]. Dieses Oxid bildet eine Plättchenstruktur aus. Sie ähnelt in ihrem Aussehen der von bei Oxidationstemperaturen um 550 °C gewachsenem Cr_2O_3 . Eine Interpretation ist, daß auf der β - Phase zunächst Cr_2O_3 Keime für das Wachstum der $\theta - Al_2O_3$ Phase bildet [32]. Nach wenigen Stunden wandelt sich der $\gamma - Al_2O_3$ - Film in $\alpha - Al_2O_3$ um, die plättchenartigen Strukturen verbleiben auf der Oberfläche. Da dann keine Kationendiffusion mehr auf-

tritt, wachsen die $\theta - Al_2O_3$ - Strukturen nicht weiter. Das Aufquellen der Oxidschicht durch austretendes Aluminium ist dann beendet.

3.2.2 Oxidationsrate

Bei gleichmäßigem Wachstum der Oxidschicht auf der Oberfläche läßt sich die Oxidationsrate als Funktion der Zeit darstellen [26, 33]. Vereinfachend kann man annehmen, daß der Transport $\frac{dx}{dt}$ durch die Oxidschicht umgekehrt proportional zur Schichtdicke x ist (Gleichung 1). Darüberhinaus soll eindringender Sauerstoff an der Grenzfläche Oxid - Metall gebunden werden und zum Wachstum der Oxidschicht beitragen. Bei zunehmender Schichtdicke nimmt dann die Transportrate k von Sauerstoff durch das Oxid ab, die wachsende Oxidschicht schützt das Metall immer besser.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \implies x^2 = 2kt \quad (1)$$

Daraus resultiert eine Oxidationsrate mit parabolischem Wachstum (k ist die parabolische Zunderkonstante [33]) für eine ideal wachsende Oxidschicht. Nimmt man hingegen an, daß die Oxidation nicht von der Oxidschichtdicke abhängt, ergibt sich ein lineares Zeitgesetz.

Bei eindringendem Sauerstoff kann es zu innerer Oxidation im Metall und nicht an der Grenzfläche Oxid - Metall kommen. Ebenso kann hinausediffundierendes Metall an der Oxidoberfläche Keime bilden und zu ungleichmäßigem Wachstum führen. Der Grenzfall linearer Oxidation beschreibt eine Oxidschicht, die keine Schutzwirkung aufweist. Darüberhinaus kann neben Phasentransformationen in der Oxidschicht auch die Ausdünnung des Oxidbildners im Metall binnen kurzer Zeit das Oxidationsverhalten ändern. Zur Beschreibung der Oxidation als Funktion der Zeit kann daher die Unterteilung in verschiedene Etappen notwendig sein.

3.2.3 Innere Oxidation

Ist die Oxidschicht von Defekten durchsetzt, so kann es lokal zu einem deutlich erhöhten Sauerstoffangriff am Metall kommen. Diese Defekte können

Mikroporositäten, Oxide mit hoher Sauerstoffdurchlässigkeit oder Ausscheidungen an den Korngrenzen sein. Es kann zur Keimbildung im Metall kommen, es wachsen innere Oxide. Ist im darunterliegenden Metall eine ausreichende Menge des Oxidschichtbildners vorhanden, so bilden sich sogenannte Oxidwurzeln (oxide pegs). Die frühere Meinung [34], daß sich dies günstig für die Haftung der Oxidschicht auswirkt, wird heute zunehmend angezweifelt [35, 36].

3.2.4 Haftung der Oxidschicht

Die schützende Aluminiumoxidschicht auf dem MCrAlY muß zum Beispiel beim Herunterfahren eines Kraftwerkes thermische Spannungen überstehen. Im schlimmsten Fall fällt die Gaszufuhr aus, die heiße Oberfläche der Turbinenschaufel wird dann durch die angesaugte Kompressorluft sehr schnell abgekühlt. Die thermischen Spannungen können zum Versagen der Oxidschicht führen. In der Literatur [37] wird zwischen zwei Mechanismen unterschieden: Ist die Oxidschicht noch dünn ($< 1 \mu m$), führen Spannungen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Ablösung und Aufwölbung der Oxidschicht. Ist sie dick ($> 6 \mu m$), können Scherkräfte zum Versagen führen (Abb. 9). Neben der Aluminiumausdünnung durch Oxidation und dem damit verbundenen Auftreten anderer Oxide ist dies ursächlich zur Standzeitbegrenzung.

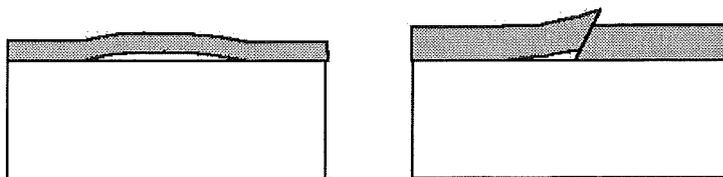


Abbildung 9: Versagen der Oxidschicht durch Ablösung (links) und Scherkräfte (rechts) bei schneller Abkühlung [37].

Die Beschreibung des Schichtversagens wird durch Fließen des Metalls sowie durch die auf der Schaufel variierende Abkühlgeschwindigkeit erschwert. Mit Hilfe sogenannter Spallationskarten (Abb. 10) lassen sich Bereiche zulässiger Oxidschichtdicken für unterschiedliche Kühlraten abschätzen. Anhand

solcher Karten lassen sich Richtwerte für das schonende Herunterfahren einer Gasturbine für Turbinenschaufeln ermitteln. Bei dünnen Oxidschichten (Abb. 10 links) kommt es bei schneller Abkühlung zu Ablösungen, bei dicken führen Scherkräfte zu Abplatzungen (Abb. 10 rechts). Je langsamer das Oxid einer Beschichtung wächst, desto länger sind die zu erwartenden Standzeiten.

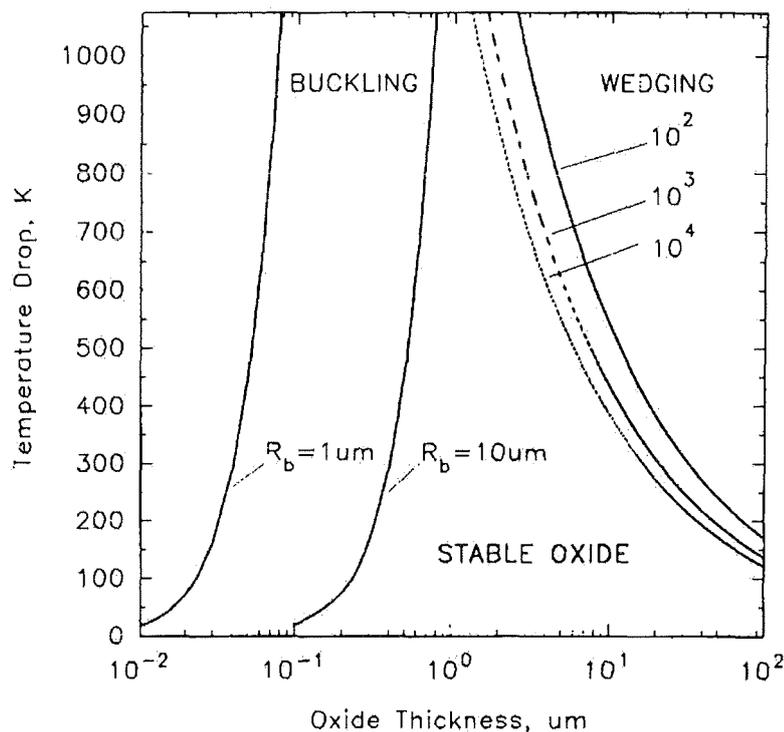


Abbildung 10: Spallationskarte nach Evans [37].

Verstärkt wird dieses Spallationsverhalten beim Auftreten von Mischoxiden unter oder in der Oxidschicht. Diese können zum einen schon zu Beginn der Oxidation wegen ungünstiger Mikrostruktur und Phasenverteilung auftreten. Zum anderen verarmt das Metall bei langen Oxidationszeiten zunehmend an Aluminium; eindringender Sauerstoff reagiert dann mit den verbliebenen Elementen. Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften können Spannungen lokal konzentrieren und die Ablösung einleiten. Die Forderung nach langsam wachsenden Oxidschichten muß mit der Unterdrückung von Mischoxiden und Spinellen verbunden sein.

3.2.5 Das Zulegieren reaktiver Elemente

Seit einigen Jahrzehnten ist bekannt, daß das Einlegieren geringer Zusätze von Elementen der Gruppen II bis V des Periodensystems das Korrosionsverhalten bei hohen Temperaturen verbessern kann. Von diesen Elementen, wegen ihrer hohen Sauerstoffaffinität auch reaktive Elemente genannt, wurde bislang die größte Beachtung Yttrium (Gruppe III) geschenkt, daneben *Ce*, *La* (III), *Si*, *Ti*, *Zr*, *Hf* (IV) und *Nb*, *Ta* (V) [38]. Der reaktive Elemente - Effekt (REE) verringert das Oxidschichtwachstum [7, 39, 40] und verbessert die Haftung des Oxids auf der Oberfläche. Die Verbesserung der Haftung wird teilweise auf die Ausbildung von Oxidwurzeln zurückgeführt [34, 41], was aber zunehmend angezweifelt wird [42, 43]. Die Verbesserung der plastischen Eigenschaften [44] der Oxidschicht und der Bindung von Verunreinigungen durch das reaktive Element sind ebenfalls in der Diskussion [45].

Der Einsatz von Yttrium und Titan führt außerdem zu einer beschleunigten Phasentransformation von $\theta - Al_2O_3$ zu $\alpha - Al_2O_3$ [29]. Dadurch bildet sich schneller die dichtere $\alpha - Al_2O_3$ - Schicht, geringere Schichtdicken sind zu beobachten.

3.3 Verfahren zur Erzeugung schnell erstarrender Schmelzen

Zur schnellen Abkühlung einer Schicht sind hohe Temperaturgradienten zwischen der erhitzten Schicht und einem kühlenden Medium erforderlich. Im Falle der Härtung von Stahl wird ein aufgeheiztes, voluminöses Werkstück zum Beispiel im Ölbad abgekühlt. Die höchsten Kühlraten $-\frac{dT}{dt}$ werden an der Materialoberfläche erreicht, wo sich je nach Zusammensetzung durch Umklappen des Austenit - Gitters Martensit bilden kann. Man erhält eine gehärtete Oberfläche auf einem duktileren Grundwerkstoff. In der konventionellen Metallurgie werden auf diese Weise Kühlraten von bis zu $10^2 K s^{-1}$ erreicht [46]. Eine solche Härtung kann auch direkt beim Erstarren einer Schmelze erzielt werden, wenn die Wärme nur schnell genug abfließt.

Beim Melt - Spinning [46] wird auf ein sich drehendes, gekühltes Rad ein

schmelzflüssiger metallischer Film aufgespritzt. Bei Schichtdicken zwischen 20 und 50 μm werden im Idealfall Kühlraten von bis zu $10^6 K s^{-1}$ erzielt. Eine Schwierigkeit ist hier die Gewährleistung eines guten Wärmeüberganges zwischen Schmelze und kühlendem Substrat. Die geringen Schichtdicken garantieren einen hohen Temperaturgradienten zwischen Schicht und Rad während des gesamten Kühlvorganges. Man erhält zum Teil amorphe Folien mit neuen Materialeigenschaften. Von Nachteil ist, daß sich diese Folien schlecht auf ein Werkstück aufbringen lassen.

Die Laser - Umschmelzung [47] bietet den Vorteil, daß nur die Materialoberfläche eines Werkstücks wärmebehandelt wird. Bei Eindringtiefen der Größenordnung 100 nm werden zwei Modi eingesetzt: Die gepulste Umschmelzung in der Forschung (Pulsdauer $10^{-8} s$) und das industriell eingesetzte Rasterverfahren, bei dem die Oberfläche wiederholt von dem recht dünnen Strahlfleck überstrichen wird. Durch Wärmeleitung in das Werkstück wird so bis zu 2 mm tief aufgeschmolzen. Wird der Laser abgeschaltet, fließt die Wärme in die kühleren Bereiche. Kühlraten um $10^3 K s^{-1}$ können erreicht werden.

Kontinuierliche DC - Elektronenstrahlen [47] werden ähnlich wie Laser eingesetzt. Sie haben den Vorteil, daß die Eindringtiefe abhängig von der Elektronenenergie zwischen wenigen Mikrometern und je nach Energie bis zu Millimetern einstellbar ist. Aufgrund dieses volumetrischen Heizens ist es möglich, das Material direkt, also nicht wie bei Lasern über Wärmeleitung, zu schmelzen. Dadurch ist es bei ausreichenden Stromdichten möglich, dünnere Schmelzschichten auf dem Werkstoff reproduzierbar zu erzeugen. Ein Elektronenstrahl hat zudem den Vorteil, daß er durch Magnetlinsen und Kondensatoren einfach gesteuert werden kann. Eine mechanische Ansteuerung durch Spiegel, wie beim Laser, ist nicht erforderlich. Demgegenüber steht der Nachteil, daß Strahlerzeugung und -führung im Vakuum erfolgen müssen. Die Umschmelzung kann also nicht unter Schutzgas betrieben werden. Die eingesetzten Thermokathoden (es sind Temperaturen um $2000^\circ C$ zur Elektronenemission erforderlich) liefern darüberhinaus nur recht geringe Ströme. Der Vorteil volumetrischen Heizens, nämlich der hohe Temperaturgradient an der Schmelzfront, geht verloren.

Mit der in dieser Arbeit untersuchten gepulsten Elektronenstrahlanlage GESA kann ein großflächiger Elektronenstrahl mit hoher Leistungsdichte erzeugt werden (Tab. 1). Die herausragendste Eigenschaft der GESA ist der Strahldurchmesser von bis zu 10 cm, der eine großflächige Materialbearbeitung von rund 75 cm² mit nur einem Puls erlaubt. Die Strahlparameter Elektronenenergie, Leistungsdichte und Pulsdauer können unabhängig voneinander eingestellt und an den zu behandelnden Werkstoff angepaßt werden.

Pulsparameter	Parameterbereich
Elektronenenergie	50 – 150 keV
Leistungsdichte	0,2 – 2 MW cm ⁻²
Pulsdauer	4 – 50 µs
Strahldurchmesser	6 – 10 cm

Tabelle 1: Pulsparameter an der GESA.

Die hohe Leistungsdichte erlaubt es, innerhalb der Eindringtiefe der Elektronen, die bei diesen Energien zwischen 5 µm und 30 µm liegt, soviel Energie mit einem Puls zu deponieren, daß die betroffene Oberflächenschicht des Werkstücks geschmolzen wird. Die Heizraten liegen dabei bei über 10⁸ K s⁻¹. Nach Pulsabriß ist erst wenig Wärme in den kalten Grundwerkstoff abgeflossen, der hohe Temperaturgradient an der Schmelzfront bewirkt eine Kühlrate von bis zu 10⁸ K s⁻¹. Dadurch erstarrt die Schmelze so schnell, daß Diffusionsprozesse nur beschränkt auftreten. In mehrphasigen Legierungen wie MCrAlY, das in dieser Arbeit genauer untersucht wird, können so neue Strukturen mit veränderten Eigenschaften entstehen.

Es besteht somit eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Melt - Spin - Verfahren, bei dem ebenfalls eine Schmelze auf einem kalten Grundwerkstoff erstarrt. Der Vorteil der GESA ist jedoch, daß die Oberflächen von Werkstücken direkt bearbeitet werden, während Melt - Spinning zur Herstellung von Folien eingesetzt wird. Eine komplexe Strahlsteuerung, wie bei Rasterverfahren, entfällt, die Anlage ist in ihrem Aufbau recht einfach gehalten.

In Tabelle 2 ist ein Überblick über die Kühlraten der beschriebenen Verfahren zur schnellen Abkühlung aufgeführt.

Von den beschriebenen Verfahren zur Oberflächenmodifikation zeichnet

Kühlraten	Kommerzielle Verfahren	Forschung
$< 10^2 K s^{-1}$	konventionelles Abschrecken	
$10^3 - 10^4 K s^{-1}$	Rasterverfahren (Laser, DC- e^-)	
$10^5 - 10^6 K s^{-1}$	Splat Cooling, Melt Spinning	
$10^6 - 10^8 K s^{-1}$		GESA
$< 10^{12} K s^{-1}$		Gepulste Laser

Tabelle 2: Vergleich der Kühlraten unterschiedlicher Verfahren zur Oberflächenmodifikation.

sich die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA durch hohe Kühlraten und großflächige Werkstoffbearbeitung vor den anderen Verfahren aus. Sie wird in dieser Arbeit zur Behandlung der Oxidationsschutzschicht MCrAlY angewandt. Das Umschmelzverfahren und der Aufbau der Anlage werden später näher ausgeführt. Zuvor soll das Aufheizen und Schmelzen einer Oberflächenschicht durch gepulste Elektronenstrahlen und die Erstarrung der Schmelze beschrieben werden.

4 Energieeintrag und Wirkung von gepulsten Elektronenstrahlen auf Materie

Ziel der Umschmelzung ist es, eine dünne Schmelzschicht auf einem kalten Grundwerkstoff zu erzeugen. Die Schmelzschicht soll, aus Gründen der angestrebten Anwendungen, mindestens $10\ \mu\text{m}$ dick sein, sollte aber nicht $50\ \mu\text{m}$ überschreiten, da sonst zu viel Wärme abgeführt werden muß und dadurch nicht mehr die erwünschten Kühlraten erreicht werden. Ideal wäre hierfür ein infinitesimaler δ -Puls, mit dem ein konstanter Energieeintrag bis zur gewünschten Schmelztiefe stattfindet. Bei der angestrebten Schmelztiefe bieten sich Elektronen an, die bei einer kinetischen Energie zwischen $50\ \text{keV}$ und $150\ \text{keV}$ Eindringtiefen von $5\ \mu\text{m}$ bis zu $30\ \mu\text{m}$ aufweisen. Ihr Depositionsprofil kommt dem Idealfall recht nahe, so daß hohe Temperaturgradienten zum kalten Grundwerkstoff zu erwarten sind. Zentrale Frage ist, wie lange die Pulsdauer sein darf, ohne daß es durch Wärmeleitung zum Absinken des Temperaturgradienten an der Schmelzfront kommt. Dieser Gradient ist für die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Ausbildung des Mikrogefüges bestimmend, da er die antreibende Kraft zur Erstarrung liefert. Sehr kurze Pulsdauern bedeuten einen hohen Aufwand in der Strahlerzeugung, sehr hohe Stromstärken werden notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen den Parametern des Elektronenstrahls und den Eigenschaften der erzeugten Schmelze werden in den folgenden Kapiteln 4.1 und 4.2 mittels Modellrechnungen untersucht. Dabei wird zunächst auf den Vorgang des Aufheizens und der Erzeugung der Schmelzschicht eingegangen. Mit Hilfe einer Simulation wird der Pulsdauerbereich gesucht, bei dem die Erwärmung in guter Näherung adiabatisch, ohne Verlust durch Wärmeleitung, erfolgt. Die Parametervariationen erfolgen dabei in etwa im Arbeitsbereich der GESA, also $50 - 150\ \text{keV}$, bei einer Pulsdauer von $5 - 50\ \mu\text{s}$ und einer Leistungsdichte des Elektronenstrahls $< 2\ \text{MWcm}^{-2}$. Daran anschließend wird der Einfluß der latenten Wärme beim Phasenübergang flüssig - fest auf die Lebensdauer der Schmelze beschrieben. Hier stellt sich die Frage, wie das behandelte Material erstarrt, ob eine Amorphisierung möglich ist oder es eher zu kristalliner Erstarrung der Schmelze kommt.

4.1 Schmelzen einer Randschicht durch einen gepulsten Elektronenstrahl

4.1.1 Energiedeposition und Wärmeleitung

Das Aufheizen der Oberfläche erfolgt durch die Bestrahlung mit Elektronen. Diese dringen ins Material ein und geben ihre kinetische Energie ab, wodurch Wärme frei wird. Das Energiedepositionsprofil lässt sich mit einem Monte - Carlo - Code berechnen, der für diese Arbeit zur Verfügung stand. Dabei werden elastische Streuung eines Elektrons an Kern, elastische und inelastische Streuung an den Hüllenelektronen sowie die Bremsstrahlung berücksichtigt und die Elektronentrajektorien berechnet. Das berechnete Profil, normiert auf die maximale Eindringtiefe x_{max} und die deponierte Energie E_0 , ist in Abb. 11 dargestellt. Die Eindringtiefe entspricht der Distanz von der Oberfläche, bei der die Elektronen ihre kinetische Energie E praktisch (99,7 %) vollständig abgegeben haben. Das Maximum der Energiedeposition und damit des Wärmeeintrags liegt dann bei 20 % der Eindringtiefe:

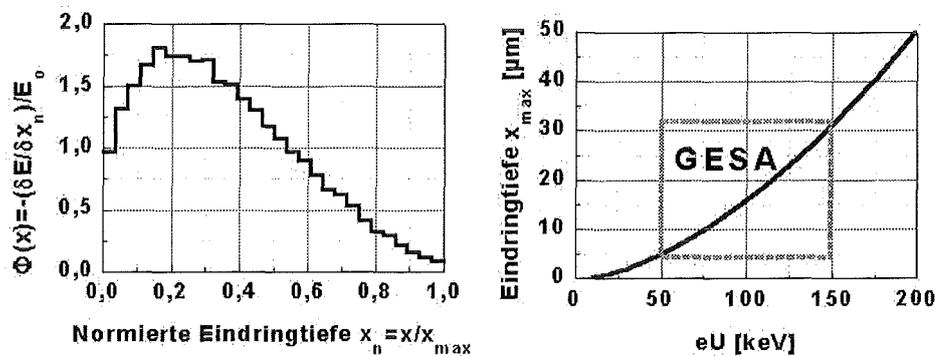


Abbildung 11: Normiertes Energiedepositionsprofil $\Phi(x)$ (links) und Eindringtiefe x_{max} von Elektronen in Nickel als Funktion der Elektronenenergie (rechts).

Die Elektronenreichweite ist energieabhängig und lässt sich für einen Energiebereich zwischen 10 keV und 1 MeV nähern [48]:

$$x_{max} \simeq 6,67 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{U^{\frac{5}{3}}}{\rho} \quad (2)$$

Für die Eindringtiefe x_{max} [cm] ergibt sich somit eine einfache Abhängig-

keit von der Beschleunigungsspannung U [V] und der Dichte ρ [gcm^{-3}] des Werkstoffes. Die rechte Seite der Abb. 11 zeigt die Eindringtiefe in Nickel als Funktion der Elektronenenergie und den Arbeitsbereich der GESA. Die benachbarten Elemente Co und Ni besitzen bis auf einige Prozent die gleiche Dichte, so daß bei ihnen auch die gleichen Eindringtiefen auftreten. Mit der GESA kann die Beschleunigungsspannung zwischen 50 und 150 keV variiert werden. In Kombination mit der Stromdichte j [Acm^{-2}] läßt sich bei Kenntnis des Depositionsprofiles $\Phi(x)$ und der Elektronenreichweite x_{max} der Energieeintrag pro Zeiteinheit und Fläche als Leistungsdichte $p(x)$ [Wcm^{-2}] darstellen:

$$p(x) = x_{max} \cdot p_{Strahl} \cdot \Phi(x) = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{U^{\frac{8}{3}}}{\rho} \cdot j \cdot \Phi(x) \quad (3)$$

Die Größe p_{Strahl} ist dabei die Leistungsdichte des Elektronenstrahls selber. Dieser Energieeintrag führt zur Erwärmung und der Erzeugung einer Schmelzschicht. Im ORION - Code, einer eindimensionalen Simulation der Wärmeleitung für einphasige Materialien, bildet er in Form von $\frac{dp}{dx}$ den Quellterm $q(x, t)$ in der Wärmeleitungsgleichung (4). Da für die Dichte $\rho = \rho(T)$ gilt, ergibt sich für den Quellterm zusätzlich eine Abhängigkeit von der Temperatur, die jedoch klein ist.

$$c_p(T)\rho(T)\frac{\partial}{\partial t}T(x, t) - \nabla\lambda(T) \cdot \nabla T(x, t) = q(x, t) \quad (4)$$

Der ORION - Code, der für diese Arbeit ebenfalls genutzt werden konnte, arbeitet auf einem diskreten Gitter und löst die Wärmeleitungsgleichung (4) mit Hilfe von finiten Differenzen ($\Delta x, \Delta t, \Delta T$). Da bei abnehmendem Druck auch der Siedepunkt von Metallen absinkt und in der GESA der Arbeitsdruck bei rund einem mPa liegt, kommt es durch die Bestrahlung zu Plasmabildung. Als Randbedingung ist daher neben der Plasmabildung durch Verdampfen an der Oberfläche auch der Austausch von Strahlungswärme ($\sim T^4$) zwischen der Festkörperoberfläche mit der Temperatur $T_{Oberflaeche}$ und dem gebildeten Plasma mit T_{Plasma} enthalten:

$$q_{Rand}(x, T) = \frac{\epsilon \cdot \sigma (T_{Plasma}^4 - T_{Oberflaeche}^4)}{\Delta x} + q(x, t) \quad (5)$$

Die Emissivität ϵ zur Anpassung der Schwarzkörperstrahlung σ an das bestrahlte Material (Δx ist die Größe eines Gitterelements) setzt sich aus den der Emissivität der Plasmawolke und der Oberfläche zusammen und ist gegeben durch $\epsilon = (\epsilon_{Plasma}^{-1} + \epsilon_{Oberflaeche}^{-1} - 1)^{-1}$. Die durch Emission ausgetauschte Wärme ist klein und spielt für den Prozeß nur eine untergeordnete Rolle. Durch die entstehende Plasmawolke wird einerseits Wärme abgeführt, andererseits nimmt sie dem Elektronenstrahl auch Leistung bevor er auf die Oberfläche auftrifft. Wegen der niedrigen Dichte des Plasmas kann letzteres zumindest für höhere Spannungen $> 50 keV$, bei denen die Eindringtiefen groß genug sind, in der Simulation vernachlässigt werden. Die Verdampfungsrates G an der Oberfläche wird folgendermaßen genähert [49]:

$$G = \rho \cdot v_{Schall} \left(e^{-\frac{H_{LV}}{kT_{Oberflaeche}}} - e^{-\frac{H_{LV}}{kT_{Plasma}}} \right) \quad (6)$$

wobei ρ die Festkörperdichte und v_{Schall} die Schallgeschwindigkeit im Festkörper sind und H_{LV} die latente Verdampfungswärme ist. Der erste Term in der Klammer liefert die antreibende Kraft zur Verdampfung, der zweite die zur Kondensation auf der Oberfläche.

In Orion nicht enthalten ist die latente Wärme des Überganges flüssig - fest, der insbesondere die Dynamik der Erstarrung beeinflusst. Ersteres spielt jedoch nur bei kurzen Pulsen mit hoher Leistungsdichte eine Rolle. Mit der Simulation kann die Erwärmung reiner Stoffe, vor allem von Metallen, durch einen Elektronenstrahl abgeschätzt werden. Die Tatsache, daß ORION eindimensional rechnet, stört nicht, da der Strahldurchmesser von bis zu $10cm$ sehr viel größer als die Dicke der erwärmten Schicht von bis zu $30\mu m$ ist. Die Wärmeleitung erfolgt fast ausschließlich senkrecht zur Oberfläche in das Targetmaterial hinein.

4.1.2 Die Simulation des Schmelzens

Mit Hilfe des ORION - Codes ist es möglich, das Aufschmelzen einer Oberfläche durch den großflächigen, gepulsten Elektronenstrahl zu simulieren. Die Simulation kann Aufschluß über die Dicke der Schmelzschicht und den Einfluß der Pulsparameter auf die Temperaturverteilung geben. Im folgenden werden Studien am Targetmaterial Nickel, Hauptbestandteil von MCrAlY, innerhalb der an der GESA verfügbaren Strahlparameter dargestellt. Die Stromdichte j und die Beschleunigungsspannung U sind dabei für die Dauer des Pulses als konstant angenommen. Um eine Aussage über die optimale Pulslänge zu gewinnen, werden die Ergebnisse mit Rechnungen von kurzen Pulsen ($\tau = 2 \mu s$) ergänzt.

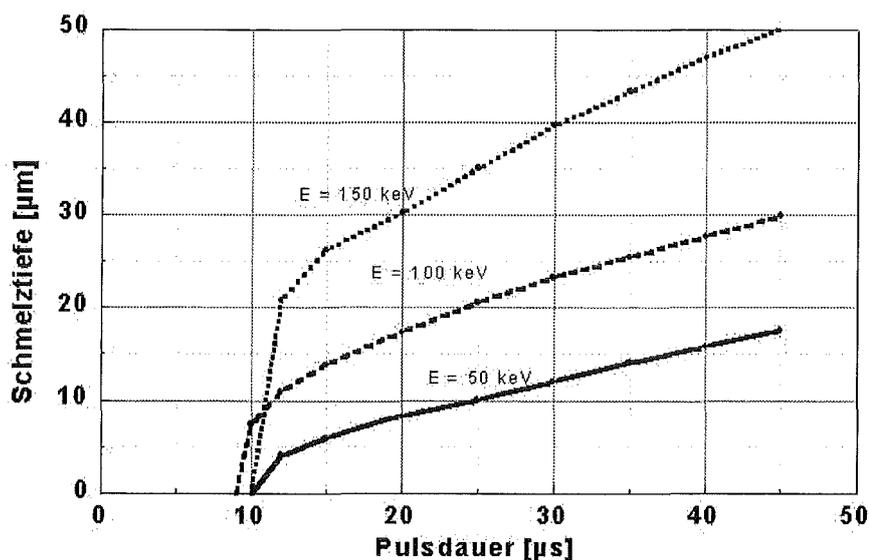


Abbildung 12: Schmelztiefen berechnet als Funktion der Pulsdauer bei konstanter Strahlstromdichte $j = 10 Acm^{-2}$ und einer Elektronenenergie von 50, 100 und 150 keV für Ni.

Geht man von einer Strahlstromdichte $j = 10 Acm^{-2}$ aus, zeigt die Simulation mit unterschiedlicher Elektronenenergie und Variation der Pulsdauer τ die in Abb. 12 dargestellten Schmelztiefen. Die Pulsparameter liegen dabei im Arbeitsbereich der GESA. Für 150 keV ergibt sich eine Leistungsdichte von $p = U \cdot j = 1,5 MWcm^{-2}$, mit der das Material für die Dauer des Pulses aufgeheizt wird. Dadurch wird eine Schmelzschicht von $20 \mu m$

mit einer Pulsdauer von $\tau = 12,5 \mu s$ und $45 \mu m$ mit $\tau = 20 \mu s$ erzeugt. Die Eindringtiefe bei $150 keV$ beträgt für Elektronen nur rund $30 \mu m$. Nur durch Wärmeleitung kann die Schmelzfront eine Tiefe von über $45 \mu m$ erreichen. In der Abbildung fällt außerdem auf, daß bei einer Pulslänge von $10 \mu s$ nur mit $100 keV$ eine Schmelzschicht erzeugt wird. Für $50 keV$ ist die Leistungsdichte $U \cdot j$ zu gering zum Schmelzen, bei $150 keV$ verteilt sich der Energieeintrag gemäß Gleichung (3) auf ein größeres Volumen. Um dieses Verhalten zu erläutern, sollen die Pulsparameter so variiert werden, daß die durch den Strahl deponierte mittlere Energiedichte $w [Jcm^{-3}]$ konstant bleibt. Bei $150 keV$, einer Stromdichte von $j = 10 Acm^{-2}$ und einer Pulsdauer von $\tau = 40 \mu s$ beträgt die spezifische Energie $w = 20 kJcm^{-3}$. Nun läßt sich die Abhängigkeit der Schmelztiefe von der Pulslänge bei einer festen spezifischen Energie aufzeigen. Damit ergeben sich die Zusammenhänge in Abb. 13. Dort ist die Schmelztiefe als Funktion der Pulsdauer τ für verschiedene Beschleunigungsspannungen U dargestellt, wobei zu jedem U und τ die Stromdichte $j = \frac{w}{U \cdot t} x_{max}$ (mit der Eindringtiefe x_{max}) so gewählt wurde, daß stets $w = 20 kJcm^{-3}$ gilt.

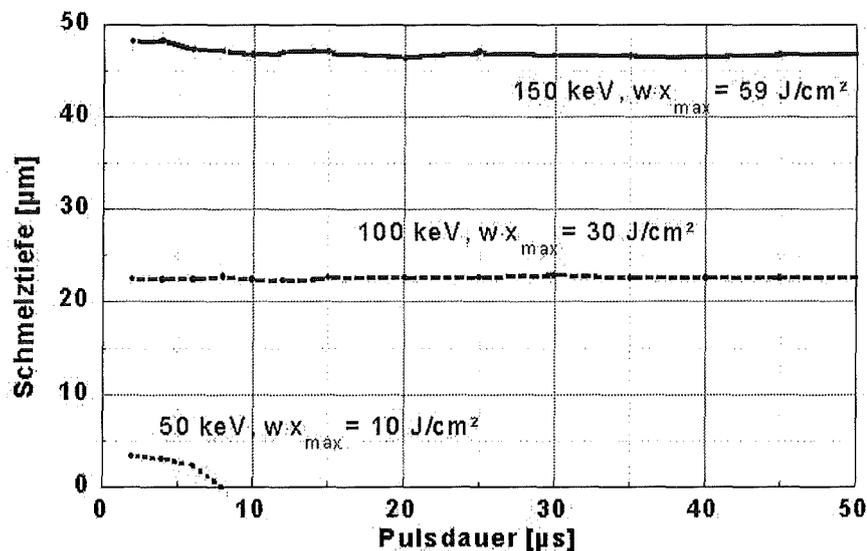


Abbildung 13: Berechnete Schmelztiefen in Ni als Funktion der Pulsdauer bei fester Energiedeposition von $w = 20 kJcm^{-3}$.

Bei Elektronenenergien von $100 keV$ und $150 keV$ beeinflusst die Puls-

dauer τ bei konstantem $w = 20 \text{ kJcm}^{-3}$ die Tiefe der Umschmelzung nicht. Bei 50 keV hingegen zeigt sich, daß die Energie in sehr kurzen Zeiträumen eingebracht werden muß, um das Targetmaterial zum Schmelzen zu bringen. Bei den niedrigen Eindringtiefen zerfließt die deponierte Energie sonst durch Wärmeleitung in den kalten Grundwerkstoff schneller als sie vom Elektronenstrahl eingebracht werden kann. In Abb. 12 für 50 keV wird bei kurzen Pulslängen zu wenig Energie eingebracht. Erst ab einer Pulsdauer $\tau > 12 \mu\text{s}$ kann eine Schmelze erzeugt werden, wobei dann jedoch schon ein beträchtlicher Anteil in den Grundwerkstoff abgeflossen ist. Es stellt sich sodann die Frage, ob und wann ein ähnlicher Effekt bei höheren Elektronenenergien auftritt. Dazu wird bei einer Elektronenenergie von 100 keV die spezifische Energie w variiert. In Abb. 14 ist die Schmelztiefe als Funktion der Pulsdauer bei unterschiedlichen Energiedichten zwischen $w = 3 \text{ kJcm}^{-3}$ und $w = 20 \text{ kJcm}^{-3}$ aufgetragen.

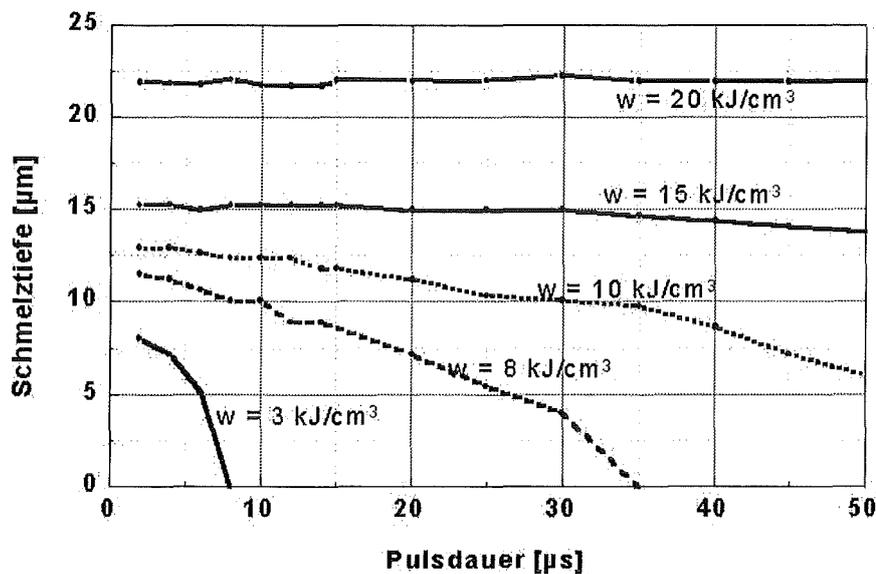


Abbildung 14: Schmelztiefe berechnet als Funktion der Pulsdauer bei 100 keV für unterschiedlich hohe Energieeinträge in Ni .

Bei abnehmender Energiedichte fallen die Schmelztiefen mit steigenden Pulsdauern immer stärker ab. Um zu gewährleisten, daß während des Energieeintrags nur vernachlässigbar wenig Wärme abfließt, muß die Pulsdauer

er bei niedriger Energiedichte dementsprechend kurz gewählt werden. Bei $w = 20 \text{ kJcm}^{-3}$ hingegen bleibt die Schmelztiefe auch bei $50 \mu\text{s}$ Pulsdauer konstant. Die Temperaturprofile bei dieser Energiedichte sind für verschiedene Pulslängen zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Schmelztiefe in Abb. 15 dargestellt.

Beim kurzen Puls von $2 \mu\text{s}$ fällt zunächst auf, daß es gut $30 \mu\text{s}$ dauert, bis die maximale Schmelztiefe erreicht wird. Da bei den gezeigten Beispielen in Abb. 15 jeweils die gleiche spezifische Energie von 20 kJcm^{-3} eingebracht wurde, unterscheiden sich die Profile nur durch die Dauer der Bestrahlung. Auch bei den längeren Pulsen ist zu erkennen, daß die maximale Schmelztiefe erst in einigen $10 \mu\text{s}$ erreicht wird. Während des Elektronenpulses ist nur wenig Wärme in den Grundwerkstoff abgeflossen, das Aufheizen erfolgt also bei 100 keV und 20 kJcm^{-3} in guter Näherung adiabatisch. Bei diesem Parametersatz spielt es für das Temperaturprofil beim Erreichen der größten Schmelztiefe kaum eine Rolle, ob die Elektronen ihre Energie in kurzen Pulsen oder in $50 \mu\text{s}$ ins Material gebracht haben.

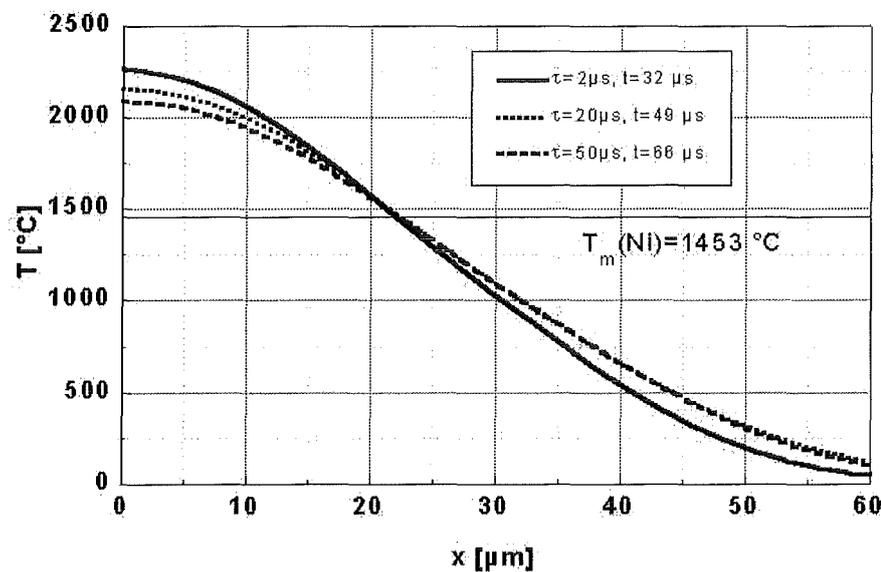


Abbildung 15: Temperaturprofile für Pulsdauern von 2, 20 und $50 \mu\text{s}$ zum Zeitpunkt t des Erreichens maximaler Schmelztiefe ($w = 20 \text{ kJcm}^{-3}$, Schmelzpunkt von Nickel $T_m = 1453 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Temperaturgradienten an der Schmelzfront $-\frac{dT}{dx}$ zum Zeitpunkt ma-

ximaler Schmelztiefe $t(x_{meltmax})$ sind in Abb. 16 für unterschiedlich hohe Energieeinträge w unter unterschiedlichen Pulsdauern aufgetragen. Für kleine w fällt $-\frac{dT}{dx}$ bei zunehmender Pulsdauer ab, während der Temperaturgradient für hohe Energiedichten nahezu konstant bleibt und daher unabhängig von der Pulsdauer ist.

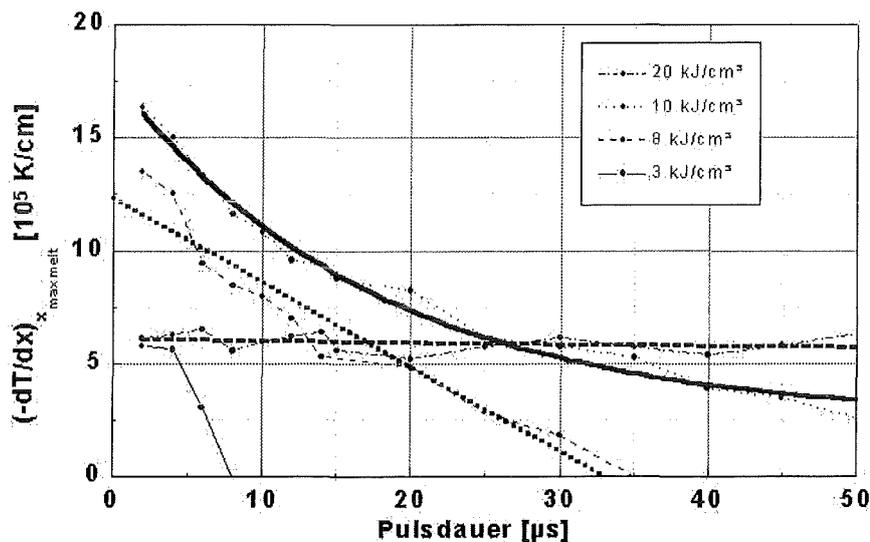


Abbildung 16: Temperaturgradienten in $10^5 Kcm^{-1}$ bei maximaler Schmelztiefe als Funktion der Pulsdauer, berechnet für unterschiedlich hohe Energieeinträge in Nickel.

Die Temperaturgradienten sind in $10^5 Kcm^{-1}$ angegeben, es treten also Gradienten zwischen 50 und $150 K\mu m^{-1}$ auf. In der Darstellung hebt sich die Kurve mit $w = 10 kJcm^{-3}$ durch den höchsten Gradienten von den anderen Kurven ab. Die Kombination von der Form des Depositionsprofils, der spezifischen Energie w , der Pulsdauer τ und der Wärmeleitung ergibt hier einen sehr steilen Verlauf der Temperaturkurve zum Zeitpunkt maximaler Schmelztiefe.

Es wurde in diesem Abschnitt gezeigt, daß zum Erreichen der geforderten Schmelztiefe von $20 - 30 \mu m$ eine Verkürzung der Pulsdauer auf oder unter wenige Mikrosekunden für den Schmelzprozeß bei Nickel als Targetmaterial keinen wesentlichen Einfluß auf die Schmelztiefe und den Temperaturgradienten an der Schmelzfront bringt. Erst nach Erreichen der maximalen Schmelz-

tiefe ist der Temperaturgradient als antreibende Kraft für die Erstarrung der Schmelze von Bedeutung. Für sehr gute Wärmeleiter mit niedriger Wärmekapazität, wie zum Beispiel Kupfer, kann eine Verkürzung der Pulsdauer jedoch durchaus sinnvoll sein und wird zu höheren Temperaturgradienten an der Schmelzfront führen. Die Darstellung mit Nickel wurde gewählt, da sich Nickel und Kobalt in ihrer Thermodynamik stark ähneln und in MCrAlY den überwiegenden Anteil in der Zusammensetzung ausmachen. Der überwiegende Anteil an MCrAlY - Legierungen erstarrt, wie im letzten Kapitel der Arbeit gezeigt wird, bevorzugt übersättigt in der $\gamma - Ni$ - Phase, so daß zur Abschätzung des Einflusses der Pulsparameter Nickel als Targetmaterial verwendet wurde.

4.2 Die Erstarrung der Schmelzschicht

Der ORION - Code berücksichtigt nicht die latente Wärme des Überganges flüssig - fest. Während die latente Wärme beim Aufheizen, das mit Heizraten von $10^8 - 10^9 Ks^{-1}$ sehr schnell abläuft, innerhalb kurzer Zeit überwunden wird, tritt sie bei der Erstarrung als Wärmequellterm auf. Dadurch wird die Temperatur an der Erstarrungsfront erhöht, der Temperaturgradient sinkt ab. Die latente Wärme reduziert dadurch die Erstarrungsgeschwindigkeit, die für die Ausbildung der Mikrostruktur bestimmend ist. Erstarrt die Schmelze schnell, kommt es zur Verkürzung der Diffusionswege. Diese Länge läßt sich als eine Art Diffusionsradius verstehen, innerhalb dessen sich ein Atom an der Schmelzfront energetisch günstig plazieren kann. Durch zunehmende Erstarrungsgeschwindigkeit wird das Volumen, in dem sich das Atom vor seiner Bindung (an den Festkörper) bewegen kann, immer kleiner. Der Grenzfall ist das Einfrieren der Schmelze, bei dem amorphe Festkörper entstehen können. Amorphe Werkstoffe weisen wie unterkühlte Schmelzen keine Fernordnung auf, unterscheiden sich von letzteren aber unter anderem durch elastisches Verhalten (zum Beispiel Glas). Die Abgrenzung zwischen unterkühlter Schmelze und amorphem Material wird durch die Glasbildungstemperatur bestimmt, die den Übergang von viskosem zu elastischem Verhalten charakterisiert. Allgemein führt die Änderung des Gefüges zu neuen

Materialeigenschaften, die sich stark von denen des Ausgangsmaterials unterscheiden können. Die dazu erforderlichen Kühlraten sind materialabhängig, Phasenübergänge führen aufgrund der energetisch günstigeren Konfiguration zur Freisetzung von latenter Wärme, die zusätzlich in den Grundwerkstoff abgeführt werden muß.

4.2.1 Wärmeleitung und Erstarrung

Um den Einfluß der latenten Wärme auf den Erstarrungsprozeß zu untersuchen, wird zunächst von dem Temperaturprofil in Abb. 13 für einen Puls der Dauer $50 \mu s$ (Elektronenenergie $100 keV$, Energieeintrag $20 kJcm^{-3}$) ausgegangen. Nach $66 \mu s$ liefert der ORION - Code die maximale Schmelztiefe, der Temperaturgradient beträgt dort $6 \cdot 10^5 Kcm^{-1}$. Mit der Zeit wird Wärme in den kalten Grundwerkstoff abfließen, in der Schmelze der Schmelzpunkt unterschritten und damit die Erstarrung eingeleitet. Die dann freiwerdende latente Wärme muß als $q(x, t)$ in der Wärmeleitungsgleichung dargestellt werden. Zur Kenntnis dieses Quellterms ist eine Vorstellung der Kinetik des Erstarrungsprozesses erforderlich. Zunächst sei angenommen, daß die Schmelze kristallin erstarrt. Die dazu notwendige Unterkühlung der Schmelze unter den Schmelzpunkt liefert eine antreibende Kraft zur Erstarrung. Für kristalline Erstarrung in einer unterkühlten Schmelze kommen prinzipiell drei Prozesse in Frage: einmal die homogene Keim- oder Clusterbildung in der Schmelze, zum anderen die heterogene Keimbildung durch ungelöste Partikel und schließlich die heterogene Keimbildung an der Grenzfläche Schmelze - Kristall.

4.2.2 Keimbildung

In einer homogenen Phase lagern sich Atome kurzzeitig stochastisch zu kleinen Clustern zusammen. Unterkühlt man die Phase unter ihren Umwandlungspunkt (z. B. Schmelztemperatur), kommt es zu homogener Keimbildung, die den Phasenübergang einleitet. Die Cluster lassen sich bei ausreichender Größe vereinfacht in Kugelform mit ideal glatter Oberfläche darstellen. Ein solcher Keim ist stabil und wird wachsen, sobald der Volumenterm

der Energie den Oberflächenterm überschreitet, also sein Radius größer ist als der kritische Keimradius [50]:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{sl} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \Big|_{r=r_{crit}} = 0 \Rightarrow r_{crit} = \frac{2\sigma_{sl}}{\Delta G_V} \quad (8)$$

$$\text{mit } \Delta G_V = -[\Delta H_{ls} \Delta T_r + \int_1^{T_r} (\int_1^{T_r} \frac{\Delta C_p dT_r}{T_r}) dT_r] \quad (9)$$

Dabei ist σ_{sl} die Oberflächenspannung, ΔH_{ls} die latente Wärme und T_r die auf den Schmelzpunkt normierte Temperatur. ΔG_V ist als Volumenterm der energetische Unterschied zwischen Schmelze und Kristall, also in erster Näherung unter der Annahme von ähnlichen Wärmekapazitäten für Schmelze und Kristall, die latente Wärme des Phasenübergangs ΔH_{ls} . Berücksichtigt man antreibende Kraft und die Dynamik durch Diffusion bzw. Viskosität läßt sich die (stationäre) Keimbildungsfrequenz I pro Zeit und Einheitszelle [50, 51, 52] beschreiben:

$$I = c \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta} e^{-\frac{16\pi\sigma_{sl}^3}{3kT\Delta G_V^2}} \quad (10)$$

Im Exponenten ist dabei die antreibende Kraft dargestellt (Unterkühlung $\Delta T = T_m - T$), während die Kinetik durch die im Vorfaktor enthaltenen Variablen η (Viskosität der Schmelze), a_0 (mittl. Atomabstand am Schmelzpunkt), c (Funktion der Packungsdichte des Kristalls) und der Temperatur T gegeben ist. Die Viskosität kann zur Berücksichtigung von Glasbildnern mit der Fulcher - Gleichung beschrieben werden [50, 53]:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{E}{k(T-T_g)}} \quad (11)$$

Dabei sind η_0 , E und T_g materialabhängige Konstanten und T die absolute Temperatur. Die Viskosität von Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol oder Quecksilber bei Raumtemperatur liegt bei Werten um 10^{-3} Nsm^{-2} , die von Festkörpern liegt üblicherweise über 10^{15} Nsm^{-2} . Für eine Glasbildungs-

temperatur von $T_g = 0 K$ geht die Gleichung in die Arrhenius - Form über. Mit dem Grenzwert $\lim_{T \rightarrow T_g} \eta(T)$ wird das Einfrieren beim Übergang zum amorphen Festkörper bei hohen Kühlraten angenähert.

Je nach Glasbildungstemperatur T_g ergeben sich unterschiedliche Keimbildungsraten. In der Literatur ist ein Wert von $T_g = 0,25 T_m$ [50] als typisch für reine Metalle angegeben. Glasbildende Polymere liegen in ihrer Glasbildungstemperatur im Vergleich dazu oft bei 75 % der Schmelztemperatur. Dadurch nimmt die Viskosität der Schmelze schnell zu; Keimbildung wird unterdrückt.

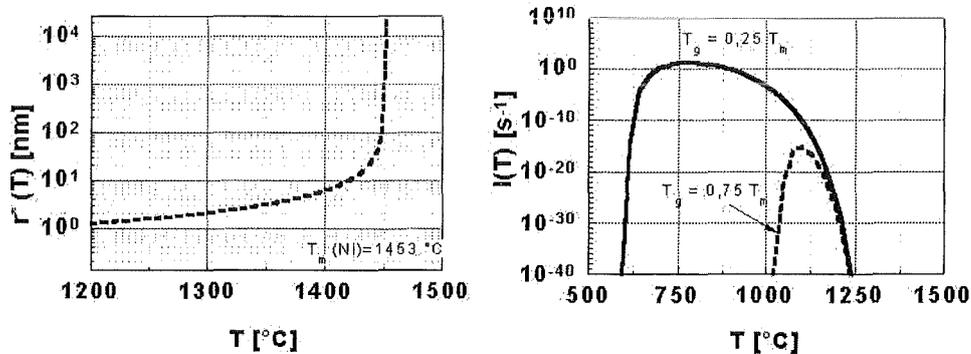


Abbildung 17: Kritischer Keimradius (links) und Keimbildungsfrequenz pro atomarer Einheitszelle (rechts) für Ni .

In Abb. 17 ist auf der linken Seite der kritische Keimradius von Nickel als Funktion der Temperatur angegeben ($a_0 = 0,23 \text{ nm}$, $\eta_0 = 1,86 \text{ mPas}$ [60]). Auf der rechten Seite ist die Keimbildungsfrequenz aufgetragen, einmal für den realistischeren Fall einer Glasbildungstemperatur $T_g = 0,25 T_m$, zum anderen eine gestrichelte Linie, die für Ni hypothetisch $T_g = 0,75 T_m$ annimmt. Eine so zähe Schmelze ist bei Metallen nicht zu erwarten und tritt eher bei langkettigen Polymeren auf. Der Unterschied verdeutlicht, warum es mit Polymerschmelzen viel einfacher ist, amorphes Material herzustellen. Versucht man reine Metalle zu amorphisieren, muß bei extrem schneller Abkühlung ein weiter Temperaturbereich mit hoher Keimbildungsrate durchlaufen werden. Bei vielen binären metallischen Systemen sind nicht mal die Kühlraten von 10^{12} K s^{-1} , erzeugt durch gepulste Laser mit sehr kleinen Schmelztiefen (Größenordnung 100 nm), zur Amorphisierung ausreichend [54]. Dennoch können

schon extrem kleine Beimischungen anderer Elemente dieses Bild ändern und eine Amorphisierung begünstigen. In nicht idealen Schmelzen können jedoch ungelöste Partikel (Oxide etc.) mit hohem Schmelzpunkt vorliegen. Diese wirken bei der Abkühlung als heterogene Keime, so daß Kristallwachstum schneller nach Unterschreitung der Schmelztemperatur einsetzen kann. Für den Fall einer dünnen Schmelzschicht wirken Strukturen des Festkörpers (z. B. Korngrenzen) an der Schmelzfront wie Keime, die eine Erstarrung von der Schmelzfront zur Oberfläche begünstigen.

4.2.3 Kristallwachstum

Mit ähnlichen Abschätzungen wie bei der Keimbildungsrate ergibt sich die Wachstumsgeschwindigkeit $u(T)$ [50, 51]:

$$u(T) = c \frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{kT}}\right) \quad (12)$$

wobei die Viskosität $\eta(T)$ wie zuvor in der Fulcher Form (11) dargestellt ist.

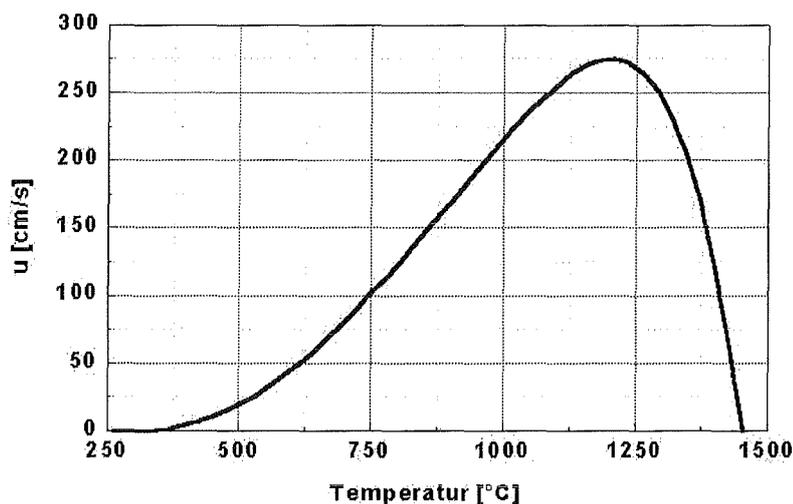


Abbildung 18: Kristallisationsgeschwindigkeit für Ni als Funktion der Temperatur ($T_g = 0,25 T_m$).

Die maximale Erstarrungsgeschwindigkeit ergibt sich zu 275 cm s^{-1} (Abb. 18). Sie tritt auf, wenn die Temperatur der Schmelze rund 250 K unterhalb des Schmelzpunktes liegt. Eine niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Unterkühlung ΔT wird erzielt, wenn die Legierung eine möglichst große Viskosität besitzt (Beispiel Polymerschmelzen) oder die latente Erstarrungswärme und damit die antreibende Kraft zur Erstarrung klein ist. Der letztere Fall wird bei der Herstellung metallischer Gläser ausgenutzt [54]. Es gibt bislang noch keine eindeutige Theorie zur dementsprechenden Legierungsentwicklung. Dennoch werden typischerweise vier Komponenten gewählt, die möglichst wenig Löslichkeit untereinander haben und unterschiedliche Kristallstruktur aufweisen.

4.2.4 Erstarrung

Die Erstarrungsgeschwindigkeit hat sich schon bei geringen Unterkühlungen als sehr hoch erwiesen. Geht man davon aus, daß die Erstarrung ausschließlich durch das Wachstum an der Grenzfläche Kristall - Schmelze erfolgt, läßt sich der Erstarrungsprozeß auf einem diskreten Gitter wie folgt darstellen: Die Position der Schmelzfront ist durch eine kontinuierliche Variable z beschrieben und liefert die Randbedingung zur Unterscheidung flüssig - fest. In einem Zeitschritt wird zunächst die Wärmeleitung als Wärmediffusion zwischen den einzelnen Gitterelementen bestimmt. Zur Gewährleistung numerischer Konvergenz der Lösung der homogenen Differentialgleichung hat sich die Bedingung $\frac{\lambda \Delta t}{c_p \rho \Delta x^2} < \frac{1}{6}$ als sinnvoll erwiesen. Der erstarrte Volumenanteil $\frac{\partial z}{\partial t}$ ergibt sich aus der Temperatur des Gitterelements (Unterkühlung), in dem sich gegenwärtig die Erstarrungsfront befindet und der Kristallisationsgeschwindigkeit. Der Quellterm in der Wärmeleitungsgleichung läßt sich dann in erster Näherung folgendermaßen darstellen [55]:

$$q(x, t) = H_{ls} \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t}, \quad (13)$$

wobei H_{ls} die latente Enthalpie des Überganges flüssig - fest ist.

Im folgenden wird die Auswirkung der Erstarrung auf das Kühlverhalten dargestellt.

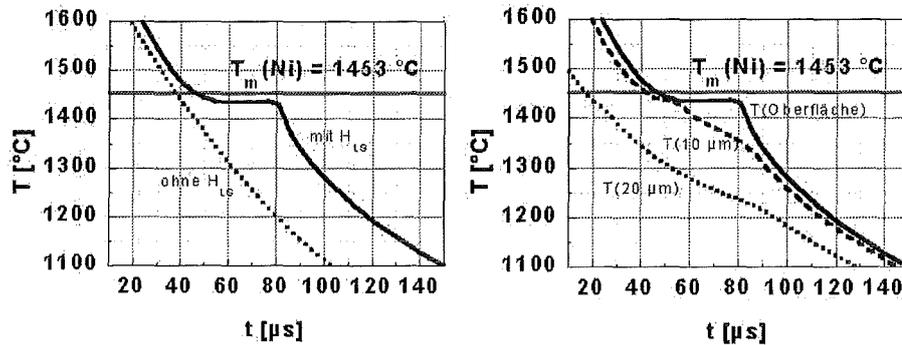


Abbildung 19: Berechneter Temperaturverlauf nach Pulsabtrieb an der Oberfläche mit (durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung der latenten Wärme (links) und Vergleich der Temperaturverläufe in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche (rechts) für Ni (100 keV , 20 kJcm^{-3} , $\tau = 50\text{ }\mu\text{s}$, $t_0 = 66\text{ }\mu\text{s}$).

In Abb. 19 ist der Temperaturverlauf mit und ohne Berücksichtigung der latenten Wärme aufgetragen. Die Pulsparameter sind 100 keV mit 20 kJcm^{-3} bei einer Pulsdauer von $50\text{ }\mu\text{s}$. Die Zeitskala beginnt bei $t_0 = 66\text{ }\mu\text{s}$, dem Zeitpunkt, bei dem die maximale Schmelztiefe von etwa $23\text{ }\mu\text{m}$ erreicht ist (Das Temperaturprofil dieses Pulses bei t_0 ist in Abb. 16 dargestellt). Die freiwerdende latente Erstarrungswärme führt dazu, daß die Kühlung langsamer als bei der Simulation ohne latente Wärme (Abb. 19 links) erfolgt. Unter Berücksichtigung der latenten Wärme liegt die Schmelze leicht unterkühlt (ca. 20 K) vor, bis die Schmelzfront die Materialoberfläche erreicht. Bei dieser relativ geringen Unterkühlung ist davon auszugehen, daß es nicht zu homogener Keimbildung kommen kann. Vergleicht man die Temperaturverläufe in größeren Abständen zur Oberfläche (Abb. 19 rechts), so erkennt man, daß die Temperaturkurven jeweils zweimal abknicken. Zunächst geschieht dies in $20\text{ }\mu\text{m}$ Tiefe nach $20\text{ }\mu\text{s}$, zu diesem Zeitpunkt durchläuft die Erstarrungsfront diese Tiefe. Der zweite Knick tritt auf, wenn die Schmelze vollständig erstarrt ist und keine Erstarrungswärme mehr frei wird. Danach läßt sich die Kühlung ausschließlich durch Wärmeleitung beschreiben.

Die Kühlraten in Abb. 20 (links) der Schmelze liegen zunächst zwischen $5 \cdot 10^6\text{ Ks}^{-1}$ und $5 \cdot 10^7\text{ Ks}^{-1}$. Die Tiefe von $20\text{ }\mu\text{m}$ wird nach $20\text{ }\mu\text{s}$ von der Erstarrungsfront, die dort mit etwa 25 cms^{-1} voranschreitet (Abb. 20 rechts), erreicht. An diesem Punkt (a) erreicht die Kühlrate durch die eingespeiste

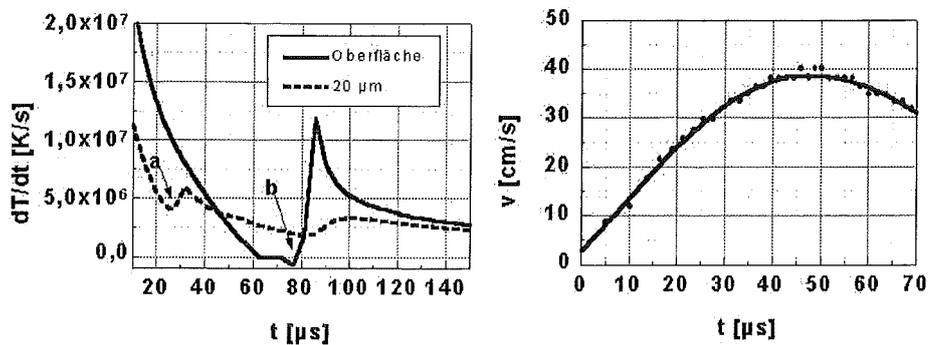


Abbildung 20: Kühlraten (links) in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche für Ni (100 keV , 20 kJcm^{-3} , $\tau = 50 \mu\text{s}$, $t_0 = 66 \mu\text{s}$) und Erstarrungsgeschwindigkeit (rechts).

latente Wärme ein Minimum von $4 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$, um danach auf etwa $7 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ anzusteigen. Nach $60 \mu\text{s}$ wird die Kühlrate an der Oberfläche negativ, das heißt, daß hier die latente Wärme schneller eingebracht wird, als sie abfließen kann. Die Schmelze ist nach $80 \mu\text{s}$ (b) vollständig erstarrt, die Kühlraten nehmen dann Höchstwerte von über 10^7 Ks^{-1} an. Nach $150 \mu\text{s}$ wird das Material bei Temperaturen von unter $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ immer noch mit Kühlraten von über $2,5 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ weiter abgekühlt.

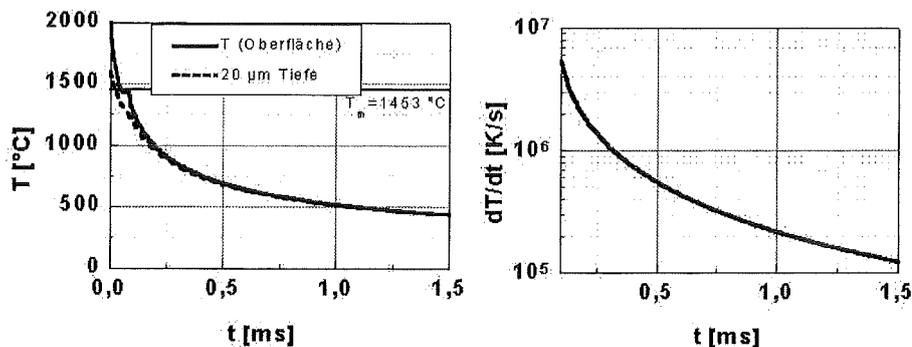


Abbildung 21: Temperatur der Oberfläche nach längeren Zeiträumen (Probendicke 3 mm).

Die Oberflächentemperatur (Abb. 21) sinkt nach $0,2 \text{ ms}$ unter $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Ab dieser Temperatur tritt Diffusion kaum noch auf, die Struktur wird eingefroren. Nach $1,5 \text{ ms}$ werden $500 \text{ }^\circ\text{C}$ Oberflächentemperatur bei Kühlraten von immerhin noch über 10^5 Ks^{-1} erreicht. Der gezeigte Puls liegt

mit 100 keV , 20 kJcm^{-3} und einer Pulsdauer von $\tau = 50 \mu\text{s}$ im Arbeitsbereich der GESA. Für die Erzeugung der Schmelze hat sich gezeigt, daß es bei 100 keV keine Rolle spielt, ob die Energiedichte von 20 kJcm^{-3} in $50 \mu\text{s}$ oder erheblich kürzeren Zeiten eingebracht wird, die Temperaturprofile verlaufen beim Erreichen der maximalen Schmelztiefe fast identisch. Die latente Erstarrungswärme führt dazu, daß die Schmelze beim betrachteten Puls bis zu ihrer Erstarrung maximal $80 \mu\text{s}$ vorliegt. Die Kühlraten bei der Erstarrung liegen zwischen $4 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ ($20 \mu\text{m}$ Tiefe) und $1,2 \cdot 10^7 \text{ Ks}^{-1}$ an der Oberfläche. Als Material wurde Nickel gewählt, welches in seinen thermodynamischen Daten recht nahe an MCrAlY liegt. In dieser mehrphasigen Legierung spielt Diffusion sicherlich eine ausschlaggebende Bedeutung für Phasenbildung und -verteilung. Überträgt man die Ergebnisse auf MCrAlY, ist davon auszugehen, daß unterhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ keine nennenswerte Diffusion mehr auftritt. Zur Phasentrennung, die durch Diffusion bestimmt ist, bleibt daher nur wenig Zeit, im gerechneten Beispiel etwa $70 \mu\text{s}$. Sie wird hauptsächlich bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes stattfinden, dort sind die Kühlraten sehr hoch. Aus diesem Grunde kann angenommen werden, daß die Legierung nach der Elektronenpulsbehandlung mit sehr feiner Phasenverteilung vorliegt.

5 Experimentelles

Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA weist den Vorteil auf, einen Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von bis zu rund 10 cm zu erzeugen. Dieser trifft auf die Oberfläche eines Targetmaterials und erzeugt dort während einer kurzen Pulsdauer von $5\ \mu\text{s}$ bis $50\ \mu\text{s}$ eine dünne Schmelzschicht. Der Puls soll dabei so kurz sein, daß während der Bestrahlung wenig Wärme in den Grundwerkstoff des Targets abfließen kann. Auf diese Weise werden hohe Temperaturgradienten zum unbeheizten Material unterhalb der Schmelzschicht geschaffen. Nach Pulsabriß führen diese Gradienten zur schnellen Abkühlung der Schmelze, die dann in einem kurzen Zeitraum erstarrt. In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau der Anlage mit ihren Komponenten und ihr Einfluß auf die Strahlparameter beschrieben. Das Zusammenspiel der Komponenten bei einer Entladung wird dargestellt, anhand von Messungen folgt die Bestimmung des Arbeitsbereiches, in dem sich die Umschmelzungen durchführen lassen. Abschließend werden die verwendeten experimentellen Verfahren, Einrichtungen und Beschichtungen vorgestellt.

5.1 Aufbau der Anlage

Die Anlage ist aus den folgenden Komponenten aufgebaut (Abb. 22): der Impulsgenerator (rechts) dient zur Erzeugung des kurzen Hochleistungspulses, die Elektronenquelle (mitte) besteht aus Kathode und Anode, die über einen Hochspannungsisolator verbunden sind und in Verbindung mit dem eingefügten Gitter eine Triode bilden.

Die Bestrahlungskammer (unten) ist mit einem Transportkanal an die Anode geflanscht und läßt sich über ein Schiebeventil von der Elektronenquelle trennen. Da die Bestrahlung ein Vakuum von etwa $1\ \text{mPa}$ erfordert, ist die Separation von Targetkammer und Triode für den Probenwechsel von Vorteil, da danach ein kleineres Volumen evakuiert werden muß. Magnetspulen erlauben die Kontrolle von Elektronentransport und -fokussierung. Durch die Pulsabrißeinheit kann die Pulsdauer in Schritten von $1\ \mu\text{s}$ variiert werden. Die Pulsparameter Spannung, Pulsdauer und Strahlfokussierung können über die Steuereinheit individuell eingestellt werden. Das in der Abbildung nicht

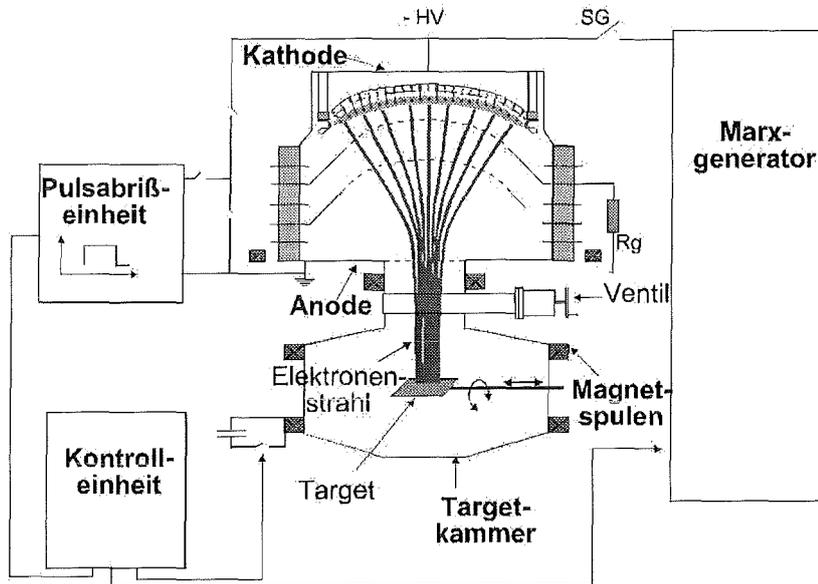


Abbildung 22: Schematischer Überblick des GESA - Aufbaus.

eingezeichnete Vakuumsystem besteht aus zwei Turbomolekularpumpen, die mit zwei Vorpumpen (Drehschieberpumpen) betrieben werden.

5.1.1 Der Hochspannungsimpulsgenerator

Zur Erzeugung des Hochspannungsimpulses wird ein vierstufiger Marx - Generator (Abb. 23) eingesetzt. Er wird langsam (beim verwendeten Ladegerät etwa 10 s) auf- und gepulst entladen. Zur Erzeugung des angestrebten Rechteckimpulses sind die vier Stufen des Marx - Generators jeweils als diskrete, impulsformende Netzwerke ausgelegt. Jede Stufe besteht aus acht Kondensatoren C_i mit einer Kapazität von jeweils $0,4 \mu F$ und einer Spannungsfestigkeit von $100 kV$. Die zugehörigen Induktivitäten mit $0,6 \mu H$ bilden mit den Kondensatoren und acht Korrekturwiderständen mit $R_c = 8 \Omega$ LC - Glieder. Diese sind mit den luftgefüllten Trigatron - Funkenstrecken $FS1 - FS4$ verbunden, die extern über einen Zündpuls geschaltet werden.

Beim Ladevorgang werden die Kapazitäten $C1 - C31$ parallel auf eine positive Ladespannung U_L aufgeladen. Die Entladung wird über einen Trig-

gerimpuls gestartet, der die Schalter $FS1-FS4$ schließt und damit die einzelnen Kondensatorbänke in Serie schaltet. Die dadurch anfallende Spannungserhöhung zündet schließlich die Entladung in der Elektronenquelle. Diese weist, je nach eingestellten Parametern, eine unterschiedliche Impedanz auf. Um dennoch einen zeitlich konstanten Spannungspuls über die gesamte Pulslänge zu erhalten, wird parallel zum Elektronenbeschleuniger eine angepasste Last geschaltet (sie ist im Diagramm zusammen mit der Elektronenquelle als R_{Last} eingezeichnet). Mit dem so aufgebauten Marx - Generator lassen sich Pulslängen von $50 \mu s$ erzeugen, die Ladeleistung wird also stark komprimiert.

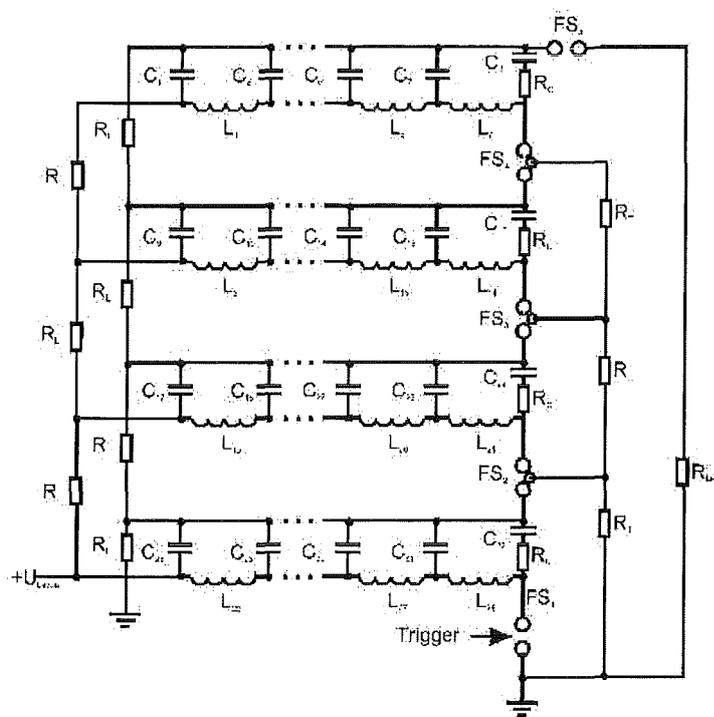


Abbildung 23: Schaltbild des vierstufigen Marx - Generators.

Die Impedanz des Generators beträgt 40Ω und da die mittlere Spannung der impulsformenden Netzwerke gerade $\frac{1}{2}U_L$ beträgt, läßt sich mit dem Marx - Generator eine Spannung von $M_{Marx} = 2 \cdot U_L$ erreichen. Dies ergibt bei einer Ladespannung von $75 kV$ einen rechteckigen Hochspannungsimpuls von $150 kV$.

5.1.2 Elektronenquelle und Beschleuniger

Als Quelle für die Elektronenerzeugung wird eine konkav geformte Multipunkt - Emissionskathode [56] eingesetzt (Abb. 24).

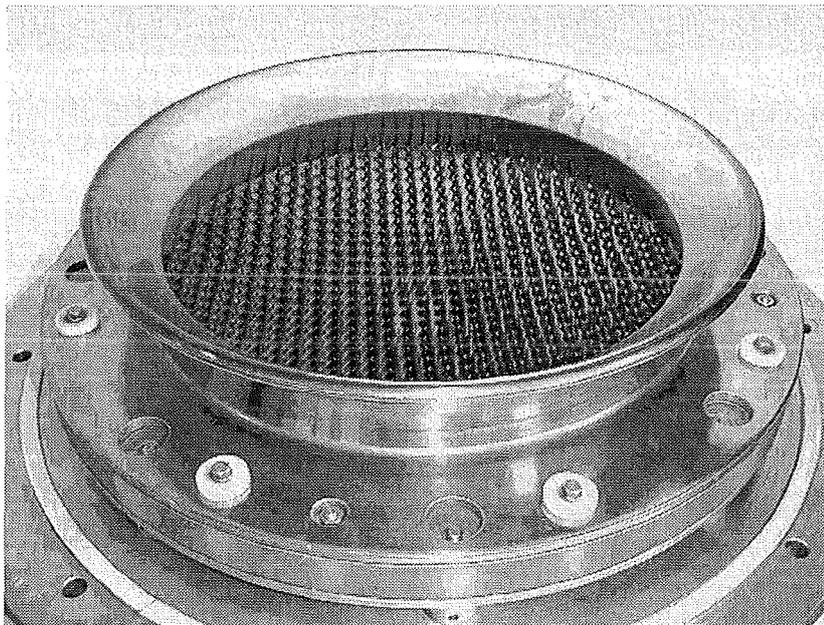


Abbildung 24: Photo der Multipunkt - Emissionskathode zur gepulsten Plasmaerzeugung.

Auf einer Fläche von 700 cm^2 sind 700 Kohlefaserbündel mit einem Faserdurchmesser von $10\ \mu\text{m}$ homogen plaziert. Die Kohlefaserbündel sind über einen Widerstand von $1\ \text{k}\Omega$ mit einer Bodenplatte verbunden, auf die der Marx - Generator seinen Hochspannungspuls bringt. Die Bündel erzeugen ein großflächiges, homogenes Plasma, welches als Quelle für die Strahlelektronen dient. Die Widerstände bewirken eine Strombegrenzung der einzelnen Bündel, die lokale Freisetzung der Elektronen am einzelnen Bündel ist dadurch limitiert, was eine Grundvoraussetzung zur Ausbildung eines homogenen Plasmas ist.

Die Vorteile eines solchen Aufbaus der Kathode liegen einmal darin, daß sie ohne zusätzliche Heizung großflächig hohe Stromdichten (bis zu $2\ \text{Acm}^{-2}$) liefern kann. Eine vergleichbar große Kathode mit einer Heizung, zur Thermoemission von Elektronen, wäre wegen der erforderlichen Temperatur von

1500 °C – 2000 °C unverhältnismäßig aufwendig. Die geometrische Anordnung der Faserbündel kann darüberhinaus so verändert werden, daß das sich bildende Plasma in seiner Form (konkav, konvex, zylindrisch, rechteckig etc.) und Größe (Strahldurchmesser) dem zu behandelnden Werkstück angepaßt ist. Dies bedeutet zwar den Aufbau einer neuen Kathode, was aber für einen industriellen Einsatz, in dem hohe Durchsätze eines Werkstücks erzielt werden müssen, durchaus sinnvoll sein kann. Der Elektronenbeschleuniger ist als Triode aufgebaut, Hochspannungsisolatoren trennen die Kathode von einem Gitter und der geerdeten Anode (Abb. 25).

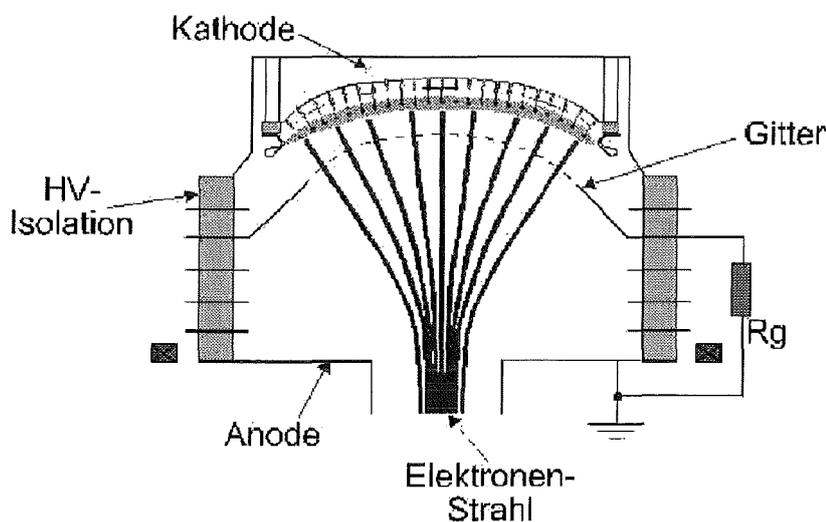


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Triodenbaus in der GESA.

Das Gitter, mit einer Transparenz von $k = 0,8$, ist über einen Steuerwiderstand R_g mit der Anode verbunden. Die Variation dieses Widerstandes erlaubt auf einfache Weise die Variation des Strahlstroms, ohne die Beschleunigungsspannung zu verändern. Im folgenden soll das Funktionsprinzip der Triode und dadurch resultierende Festlegung für die möglichen Strahlparameter dargestellt werden. Die Hochspannung liegt zunächst am Spalt zwischen der Multipunkt - Emissionskathode und dem Gitter an, letzteres ist zu Beginn der Entladung auf Anodenpotential. Die an den Enden der Kohlefaserbündeln sehr hohen Feldstärken führen zu einer explosionsartigen Emission von Elektronen. Es bildet sich in sehr kurzen Zeiträumen ein weitgehend homo-

genes Plasma über die gesamte Kathodenoberfläche, welches aus Elektronen und Kohlenstoffionen besteht. Die Elektronen werden durch das Potential zwischen Plasmaoberfläche und Gitter extrahiert. Der Anteil $(1 - k)I$ des Elektronenstroms I wird vom Gitter mit seiner Transparenz k absorbiert und fließt über den Widerstand R_g ab. Dies führt zu einem Spannungsabfall an R_g von $(1 - k)IR_g$. Dadurch teilt sich die Stoßspannung zwischen Kathode - Gitter und Gitter - Anode. Der Wert des Elektronenstroms I_{Triode} bestimmt sich aus der Child - Langmuir - Gleichung für sphärische, raumladungsbe- grenzte Kathoden [57]:

$$I_{Triode} = \frac{4}{9} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{[U - (1 - k)IR_g]^{\frac{3}{2}}}{\alpha^2 \left(\frac{r_f}{r_g}\right)} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (14)$$

wobei U die anliegende Spannung, $\Theta = 20,56^\circ$ der Öffnungswinkel der Kathode, $r_g = 400 \text{ mm}$ der Radius des Gitterkreises und $r_f = 340 \text{ mm}$ der des Fokusradius bei der GESA ist. Die Child - Langmuir - Funktion α^2 läßt sich in einer Logarithmusreihe darstellen als:

$$\alpha^2 \left(\frac{r_f}{r_g}\right) = \ln\left(\frac{r_f}{r_g}\right) - 0,3 \ln^2\left(\frac{r_f}{r_g}\right) + 0,075 \ln^3\left(\frac{r_f}{r_g}\right) - \dots \quad (15)$$

Sie ergibt bei der verwendeten Geometrie einen Wert von $\alpha^2 = 0,027$.

In Abb. 26 sind die nach der Child - Langmuir - Gleichung berechneten Ströme I_{Triode} bei verschiedenen Spannungen als Funktion des Steuerwiderstandes R_g angegeben.

Ein abnehmender Steuerwiderstand R_g führt bei konstanter Spannung zu einer Zunahme der Saugspannung und damit auch zu höheren Strömen.

5.1.3 Magnetfeld

Da sich die Strahlelektronen aufgrund ihrer Raumladung abstoßen, ist zu ihrem Transport ein Magnetfeld erforderlich. Sie müssen damit fokussiert durch die Öffnung im Zentrum der Anode und durch das darunterliegende Strahlführungsrohr in die Bestrahlungskammer geführt werden. Hierzu dienen zwei Magnetfeldlinsensysteme, die aus je zwei Solenoiden aufgebaut sind. Diese werden, unabhängig voneinander, durch zuvor aufgeladene Kon-

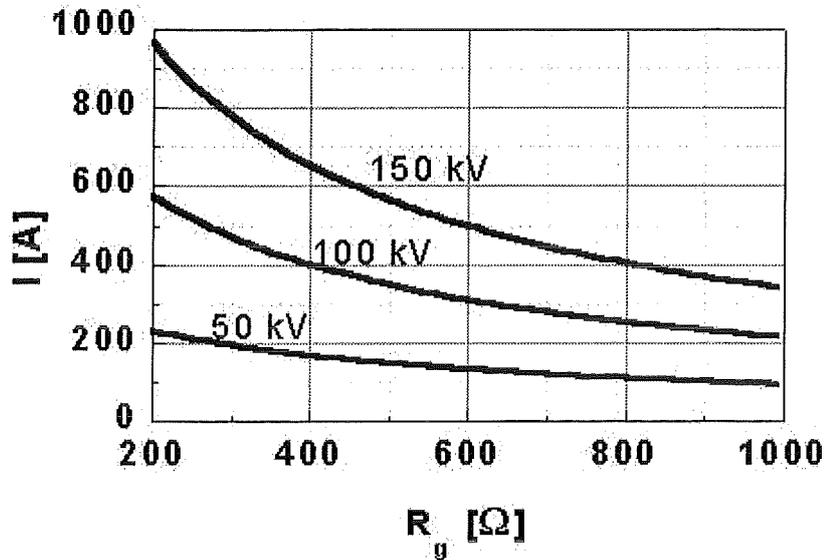


Abbildung 26: Nach Gleichung 14 berechneter Triodenstrom als Funktion des Gitterwiderstands.

densatorbänke gepulst mit Strom versorgt. Die Entladedauer liegt dabei mit einigen Millisekunden um Größenordnungen über der Pulsdauer des Marx-Generators. Dadurch ist eine ausreichende Homogenität des Magnetfeldes über die gesamte Pulsdauer gewährleistet. Die Magnetfeldstärke lässt sich dabei durch Variation der Ladespannung für die Kondensatorbänke einstellen.

Durch das Magnetfeld wird der Strahl, der zu Beginn den Durchmesser der Kathode hat, auf einen kleineren Durchmesser komprimiert. Das Kompressionsverhältnis (16) des Strahldurchmessers hängt direkt vom Spiegelverhältnis (17) ab. Dieses ergibt sich aus dem Verhältnis der Magnetfeldstärke am Target B_{Target} zu der an der Kathode $B_{Kathode}$.

$$\frac{d_{Target}}{d_{Kathode}} = S^{-\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$\text{mit } S = \frac{B_{Target}}{B_{Kathode}} \quad (17)$$

Der Strahldurchmesser d_s bei einem Abstand z von der Kathode ergibt sich entsprechend zu:

$$d_s(z) = d_{Kathode} \left(\frac{B(z)}{B_{Kathode}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (18)$$

In Abb. 27 (links) sind zwei gemessene Magnetfeldverläufe B_i entlang der Symmetrieachse der Anlage und die zugehörigen Strahldurchmesser d_i am Target als Funktion des Abstands z zur Kathode eingezeichnet.

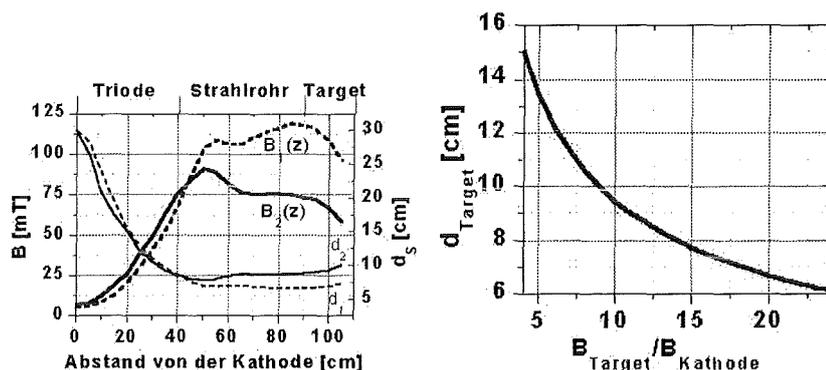


Abbildung 27: Nach Gleichung 18 berechnete Strahldurchmesser d_s als Funktion des Abstands zur Kathode für zwei gemessenen Magnetfelder (links) und berechneter Strahldurchmesser d_{Target} (16) als Funktion des Spiegelverhältnisses S (17).

Die maximale Magnetfeldstärke am Target in der GESA beträgt 120 mT (dies entspricht einer Ladenspannung von 600 V an der Kondensatorbank). Damit läßt sich ein maximales Spiegelverhältnis von $S = 24$ realisieren, was einem Strahldurchmesser von $d_s = 6 \text{ cm}$ entspricht (18).

In Abb. 27 (rechts) sind daher nur die Strahldurchmesser zwischen 6 und 15 cm angegeben, da der maximale Strahldurchmesser am Target dem Durchmesser des Strahlführungsrohres von $d_r = 15 \text{ cm}$ entspricht. Das Strahlführungsrohr bietet den Vorteil, daß sich die Targetkammer und die Elektronenquelle mechanisch zum Probenwechsel durch ein Schiebeventil trennen lassen. Da bei einer Belüftung so der voluminöse Kathodenraum von der Kammer getrennt ist, reduziert sich die Zeit zum Erreichen des Arbeitsdrucks von 1 mPa . Der Durchmesser des Strahlführungsrohres d_r hat allerdings eine begrenzende Wirkung auf den Strahlstrom. Der maximale Elektronenstrahlstrom, der durch das Strahlführungsrohr transportiert werden kann, besitzt bei einer Beschleunigungsspannung U mit den Durchmessern des Strahles d_s

und des Strahlrohres d_r eine Abhängigkeit, die mit Gleichung 19 beschrieben wird [57]. Sie berücksichtigt azimutale Impulskomponenten, die zur Gyration der Elektronen im Magnetfeld führen. Einschränkend soll die Annahme erwähnt werden, daß die Ladungsdichte im Strahlprofil konstant ist, also das Kathodenplasma als homogen mit festem Abstand zum Gitter angenommen wird.

$$I_r = \left(\frac{8\pi}{3}\right)\left(\frac{2e}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{1 + 2 \ln\left(\frac{d_r}{d_s}\right)} \quad (19)$$

Der maximal durch ein zylindrisches Rohr transportierbare Strom läßt sich auch unter der Annahme einer konstanten Stromdichte bestimmen [58]. Dabei wird die Gyration der Elektronen nicht berücksichtigt, die Lösung liefert um etwa 10% niedriger liegende Ströme. Die Messungen der Stromdichte am Target, die später vorgestellt werden, zeigen jedoch ein zum Teil stark ausgeprägtes Gaußprofil, weswegen hier der erste Ansatz bevorzugt wird. Die Strombegrenzung durch den Triodenaufbau der Elektronenquelle (Abb. 26) muß gemäß Gleichung 19 ergänzt werden, für den Strahlrohrdurchmesser von $d_r = 15 \text{ cm}$ und einen Strahldurchmesser von $d_s = 4 \text{ cm}$ ergibt sich die Darstellung in Abb. 27.

Die Strombegrenzung durch das Strahlführungsrohr begrenzt den maximal zu erwartenden Strom bei niedrigen Steuerwiderständen R_g . Die Leistungsdichten, die am Target im Elektronenstrahl auftreten, sind daher begrenzt, das Parameterfenster der GESA erfährt hier ein Limit, das durch den Aufbau gegeben ist. Bei $R_g < 400 \Omega$ führt die Variation des Steuerwiderstandes nicht mehr zu einer Änderung des Strahlstromes. Der angenommene Strahldurchmesser im Strahlführungsrohr beträgt 8 cm , der Strom verteilt sich also im betrachteten Fall auf etwa 50 cm^2 . Die Abschätzungen in Kapitel 4 haben aber gezeigt, daß es zumindest ab 100 keV im allgemeinen nicht notwendig ist, die Energie mit sehr hohen Strömen in Form eines möglichst kurzen Pulses ins Material zu bringen. Die Strombegrenzung läßt sich daher durch längere Pulsdauern kompensieren.

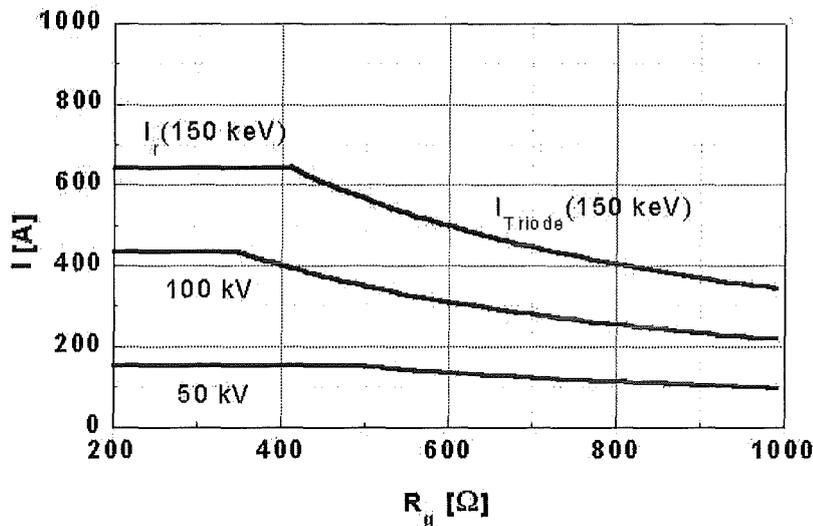


Abbildung 28: Theoretische Strombegrenzung durch den Triodenaufbau und den Durchmesser des Strahlrohrs für Elektronen mit 50, 100 und 150 keV Energie in der GESA.

5.1.4 Steuereinheit

Die Steuereinheit dient zunächst der Einstellung der Pulsdauer, der Ladenspannungen des Marx - Generators und der Kondensatorbänke, die das Magnetfeld speisen. Nach diesen Einstellungen werden die Kondensatoren geladen. Die Entladung wird dann durch eine Reihe von Steuerpulsen synchronisiert. Diese führen zunächst zum Aufbau des Magnetfeldes. Dann wird der Marxgenerator in Serie geschaltet, der anliegende Spannungspuls an der Kathode zündet das Plasma, die Elektronen werden beschleunigt und deponieren ihre Energie im Target. Nach der vorgewählten Pulsdauer betätigt ein weiterer Steuerpuls die Pulsabrisseinheit, die die Entladung kurzschließt und die Bestrahlung des Targets beendet.

5.1.5 Ablauf einer Umschmelzung an der GESA

Zunächst wird an der evakuierten Anlage (Abb. 29) mit dem Schiebeventil die Elektronenquelle von der Targetkammer getrennt. Nachdem die Kammer mit Stickstoff geflutet ist, lassen sich Proben und eventuell Blenden austauschen. Die Kammer wird wieder verschlossen und mit der Vorvaku-

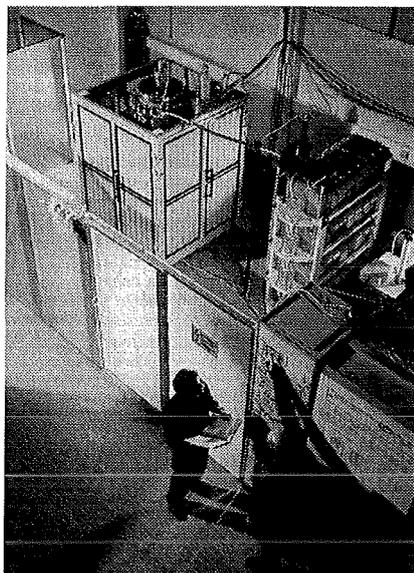


Abbildung 29: Photo der GESA mit Bestrahlungskammer (links), Marxgenerator (rechts), und Steuereinheit.

um - pumpe auf einen Druck von etwa 3 mPa ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) evakuiert. Nach Öffnen des Schiebeventils evakuieren die Turbomolekularpumpen das System auf den Arbeitsdruck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mPa}$. An der Steuereinheit erfolgt die Einstellung der Pulsparameter, die Kondensatorbänke für den Marxgenerator und das Magnetlinsensystem werden geladen. Nachdem die zuvor eingestellten Ladespannungen erreicht sind, wird die Stromversorgung des Ladegeräts abgeschaltet und die Entladung getriggert.

Der erste Steuerpuls führt zur Entladung der Kondensatorbänke, die die Solenoide mit Strom versorgen und den Aufbau des Magnetfeldes einleiten. Nach etwa zwei Millisekunden ist der maximale Strom erreicht, ein zweiter Steuerpuls zündet die Entladung des Marx - Generators. Durch ihn kommt es zur Spannungserhöhung, da die Kondensatorbänke nun seriell geschaltet sind. Diese Spannung entlädt sich über den Elektronenbeschleuniger und den dazu parallel geschalteten, angepaßten Lastwiderstand. Er ist so gewählt, daß der Großteil des Stromes über ihn fließt. Dadurch beeinflusst die Impedanz der Entladung im Elektronenbeschleuniger, auch bei Variation der Pulsparameter, den anliegenden Puls nur wenig.

Diese Spannung liegt zunächst am Diodenbeschleunigungsspalt zwischen der Multipunkt - Emissionskathode und dem sich zunächst auf Anodenpotential befindlichen Gitter an. Die daraufhin einsetzende explosive Feldemission an den Kohlefaserspitzen erzeugt ein großflächiges, homogenes Plasma, das aus Elektronen und Kohlenstoffionen besteht. Das anliegende elektrische Feld dient als Saugspannung und extrahiert die beweglichen Elektronen aus dem Plasma.

Ein Teil der extrahierten Elektronen trifft auf das Gitter, das dadurch sein Potential verändert. Nach kurzer Zeit ist das Gitter auf Betriebspotential, die Elektronen erhalten zwischen Gitter und Anode die restliche kinetische Energie. Die Tatsache, daß das Gitterpotential zunächst auf Anodenpotential liegt, führt dazu, daß an den Faserspitzen zu Beginn der Entladung ausreichende Feldstärken zur Plasmaerzeugung Feldemission erreicht werden.

Das anliegende Magnetfeld bündelt die zur Anode beschleunigten Elektronen so, daß sie nach Durchqueren der Öffnung in der Anode und dem Transport durch das Strahlführungsrohr am Target einen Elektronenstrahl mit einem Durchmesser zwischen 6 cm und 15 cm bilden. Sobald die an der Steuereinheit eingestellte Pulsdauer verstrichen ist, bricht der dritte Steuerpuls auf die Pulsabrißeinheit den Puls ab, die Probe kann wieder entnommen werden.

5.2 Messung von Pulsparametern und der Energiedichte am Target

5.2.1 Aufnahme der Meßsignale

Die Messung der Signale erfolgt über spezielle Strommonitore, sogenannte Rogowski - Spulen, die um die stromführenden Leitungen gelegt werden. Sie liefern ein der Stromstärke proportionales Spannungssignal, das an einem Vielkanaloszilloskop (Tektronix TDS 520) aufgezeichnet wird. In Abb. 30 ist schematisch aufgezeigt, wo die verschiedenen Meßsignale abgegriffen werden.

Die Strommonitore Ω_1 und Ω_2 messen die Ströme I_B durch den Spannungsteiler R_T ($2\text{ k}\Omega$) und I_G durch den Steuer- oder Gitterwiderstand R_G . Mit Ω_3 erfolgt die Bestimmung des Strahlstromes, der am Target ankommt.

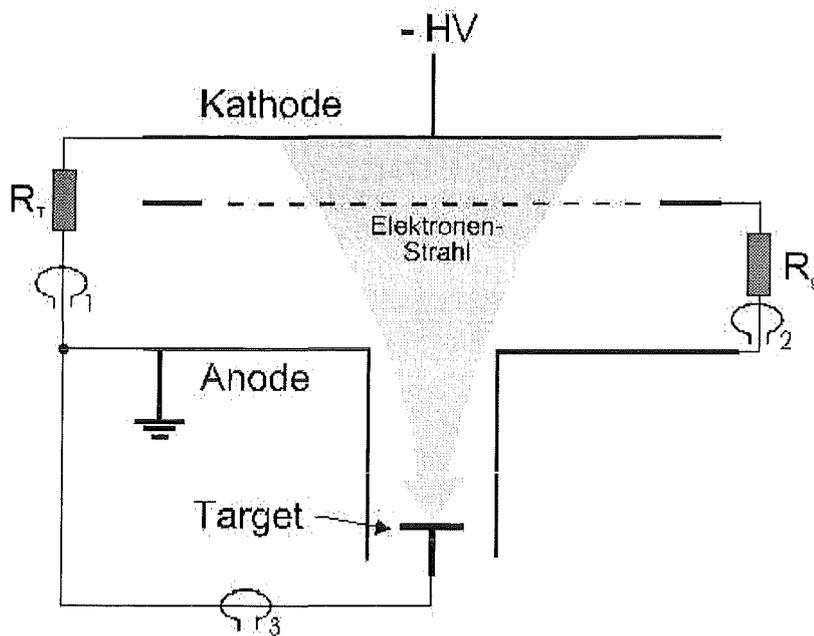


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Aufnahme der Meßsignale.

Durch einfache Multiplikation von I_G mit dem Gitterwiderstand R_G ergibt sich die Spannung U_G an der Triode, und durch $U_B = R_T \cdot I_B$ die Beschleunigungsspannung.

5.2.2 Messung und Auswertung eines typischen Pulses

Abb. 31 zeigt eine typische Aufnahme der Signalverläufe von der Beschleunigungsspannung U_B , dem Strahlstrom I und der Spannung U_G zwischen Gitter und Anode. Die Ladespannung für den Marx - Generators war auf 52 kV eingestellt und der Gitterwiderstand R_G betrug bei diesem Puls $800\ \Omega$. Die Pulsabrisseinheit ist hier nicht eingesetzt worden, es soll der natürliche Zusammenbruch des Pulses gezeigt werden.

Es stellt sich eine Beschleunigungsspannung von 105 kV ein, die über $40\ \mu\text{s}$ nahezu konstant bleibt und dann innerhalb von $20\ \mu\text{s}$ zusammenbricht. Ungefähr $3\ \mu\text{s}$ nach Beginn der Entladung stellt sich ein stationärer Strahlstrom ein. Dieser Zeitraum wird zur Ausbildung des homogenen Plasmas an der gesamten Kathodenoberfläche benötigt. Der Strahlstrom I liegt nach

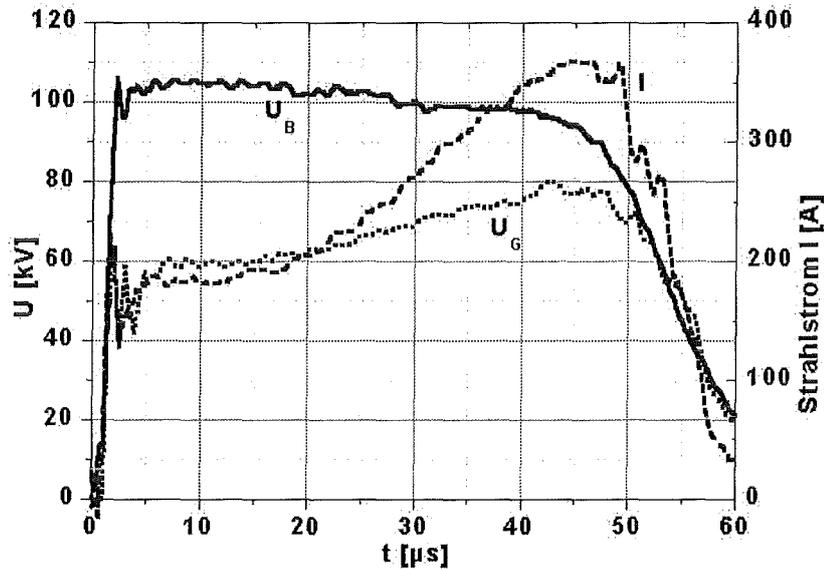


Abbildung 31: Zeitaufgelöste Aufnahme von Beschleunigungsspannung U_B , Strahlstrom I und Gitterspannung U_G bei einem GESA - Puls.

Ausbildung des Plasmas bei 180 A und steigt nach rund 20 μs an, obwohl sich die Saugspannung $U_B - U_G$ verringert. Die Ursache hierfür liegt in der Bewegung des Kathodenplasmas durch thermische Expansion zum Gitter. Da das Plasma die Kathodenoberfläche bildet, verringert sich der Abstand zwischen Kathode und Gitter. Stellt man die Child - Langmuir - Gleichung (Gleichung 14) für ebene raumladungsbegrenzte Kathoden dar, ergibt sich folgende Proportionalität zum Strahlstrom [57]:

$$I \sim \frac{(U_B - U_G)^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad (20)$$

Trotz fallender Saugspannung $U_B - U_G$ dominiert der sinkende Kathoden - Gitter - Abstand d , so daß der Strom ansteigt. Nach 50 μs erreicht das Plasma, welches die Oberfläche der virtuellen Kathode bildet, das Gitter. Das Kathodenpotential entspricht jetzt in etwa dem Gitterpotential, Gleichung 20 vereinfacht sich zur Diodengleichung, bei der die Proportionalität $I \sim \frac{U_B}{d^2}$ gilt. Aus dem kleinen Abstand zwischen Kathode und Gitter wird dadurch der viel größere Abstand zwischen Gitter und Anode, weswegen der Strom sehr schnell abfällt.

Das Abfallen der Beschleunigungsspannung U_B gegen Ende des Pulses ist für den Umschmelzprozeß ungünstig, da mit abnehmender Elektronenenergie die Reichweite der Elektronen im Targetmaterial zurückgeht, und sie somit ihre Energie immer näher an der Oberfläche deponieren. Dies führt zu Verdampfung an der Oberfläche, die im Normalfall unerwünscht ist. Deswegen wird im allgemeinen die Pulsdauer mit der Pulsabrisseinheit auf einen Zeitbereich ($< 40 \mu s$) konstanter Beschleunigungsspannung begrenzt.

5.2.3 Variation des Strahlstroms

Die Strom für raumladungsbegrenzte Trioden läßt sich durch einfache Änderung des Gitterwiderstands R_G variieren (Gleichung 14). In Abb. 32 ist der Verlauf der gemessenen Ströme für unterschiedliche Gitterwiderstände R_G bei fester Beschleunigungsspannung U_B und einer Pulsdauer von $30 \mu s$ dargestellt.

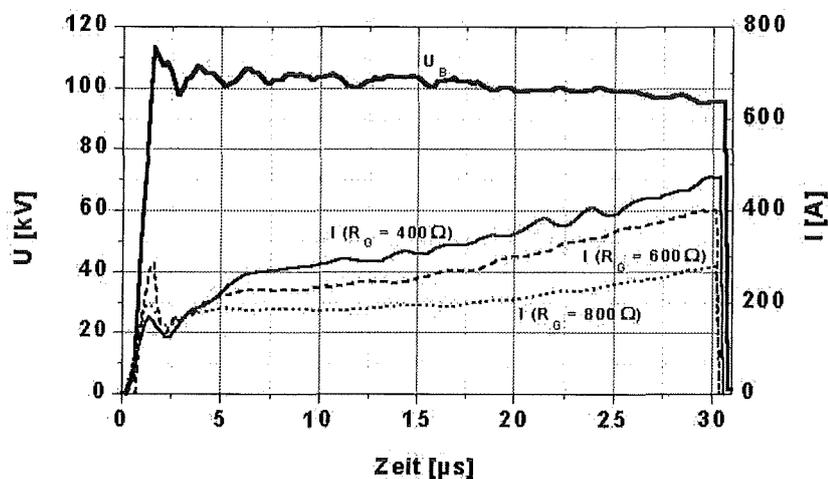


Abbildung 32: Variation des Strahlstromes bei unterschiedlichen Gitterwiderständen und fester Beschleunigungsspannung U_B .

Die Beschleunigungsspannung bricht innerhalb von $200 ns$ zusammen, die unerwünschten, niederenergetischen Elektronen treten nicht auf.

5.2.4 Variation der Beschleunigungsspannung und der Pulsdauer

Der Entladestrom setzt sich aus der Summe vom Strahlstrom und dem am Gitter abgeflossenen Strom zusammen. Bei einem Gitterwiderstand von $R_G = 600 \Omega$ ergibt sich der Gesamtstrom nach Gleichung 14 zu I_{Triode} , und nach Gleichung 19 der maximal durch das Strahlführungsrohr transportierbare Strom I_r . Variiert man die Beschleunigungsspannung U_B , ergeben sich für Pulsdauern von $5 \mu s$ und $15 \mu s$ die in Abb. 33 dargestellten Strahlströme.

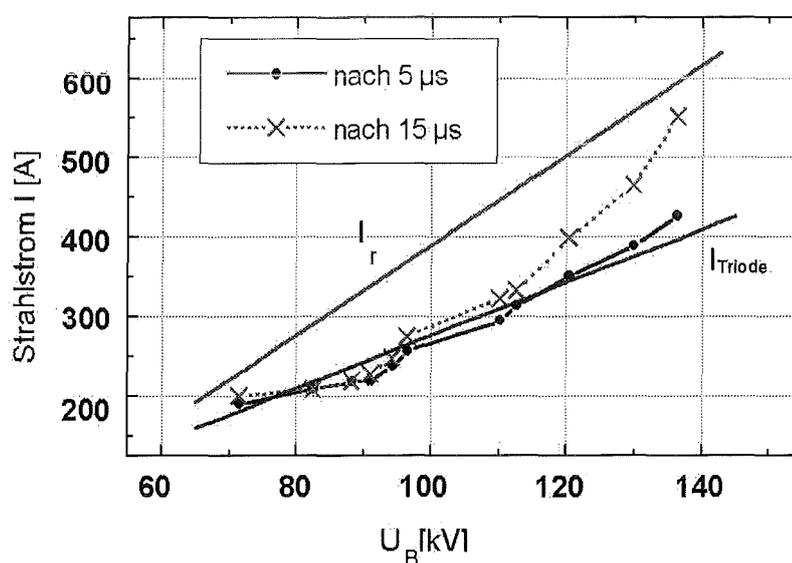


Abbildung 33: Vergleich der theoretischen Ströme I_r und I_{Triode} mit den gemessenen Strahlströmen bei $R_G = 600 \Omega$ als Funktion der Beschleunigungsspannung U_B , Pulsdauer $5 \mu s$ und $15 \mu s$.

Für die kurze Pulsdauer von $5 \mu s$ entsprechen die gemessenen Stromstärken sehr gut den theoretischen Werten nach Child - Langmuir (14). Der Triodenstrom liegt dabei deutlich unter dem begrenzenden Strom I_r durch das Strahlführungsrohr (19). Für die längere Pulsdauer tritt, zumindest bei höheren Beschleunigungsspannungen ab $110 kV$, ein höherer Strom auf als von Child - Langmuir zu erwarten wäre. Dies liegt daran, daß in der theoretischen Rechnung davon ausgegangen wurde, daß die Plasmaoberfläche, die die Kathode bildet, sich nicht zum Gitter bewegt. Die maximalen Strahlströme liegen aber auch hier unterhalb der Strombegrenzung durch das Strahlfüh-

rungsrohr, ein stabiler Transport des Elektronenstrahls ist gewährleistet.

5.2.5 Variation der Leistungsdichte am Target

Neben der Kenntnis der kinetischen Elektronenenergie, die die Eindringtiefe bestimmt, der Pulsdauer τ und des Strahlstromes I verbleibt als wesentlicher Parameter die genaue Kenntnis der Strahlstromdichte am Target. Aus diesen Parametern ergibt sich die Energiedichte und damit der Energieeintrag in die Probe. Für eine großflächige Umschmelzung ist nicht nur die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs, sondern auch die der örtlichen Stromdichteverteilung erforderlich. Um dies zu messen, wurde ein Array aus Faraday - Cups aufgebaut. In Abb. 34 ist der Aufbau des Cup - Array dargestellt.

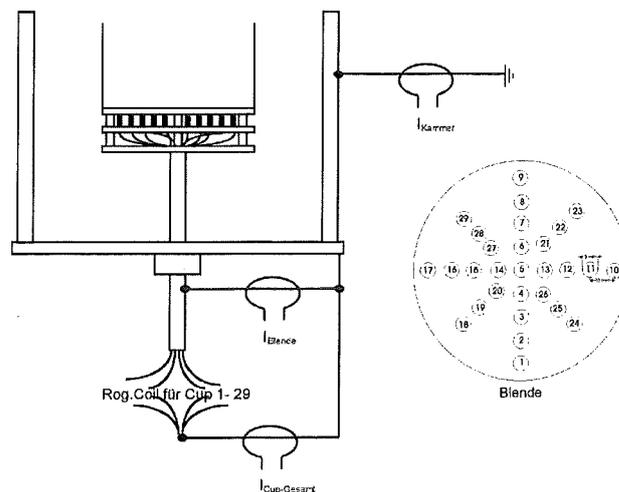


Abbildung 34: Aufbau des Faraday - Cup - Arrays zur zeit- und orts aufgelösten Messung der Leistungsdichte.

Auf einer Isolatorscheibe sind 29 Faraday - Cups befestigt. Über diesen befindet sich eine Blende mit 29 Bohrungen (Durchmesser je 5mm), durch die hindurch die Elektronen die Cups treffen. Durch eine bewegliche Durchführung werden die Meßsignale nach außen geleitet und über Rogowski - Spulen an das Vielkanaloszilloskop geleitet, wo ein angeschlossener Computer die Meßdaten ausliest.

In Abb. 35 ist die gemessene Stromdichteverteilung bei dem maximalem Spiegelverhältnis von $S = 24$ angegeben. Die Beschleunigungsspannung be-

trug 100 kV mit einem Gitterwiderstand $R_G = 600\ \Omega$. Die Stromdichte hat eine stark ausgeprägte Gauss - Verteilung, der Bereich homogener Stromdichte hat einen Durchmesser von nur 2 cm . Mit einer derart ungünstigen Stromdichteverteilung läßt sich die angestrebte, homogene großflächige Umschmelzung nicht realisieren.

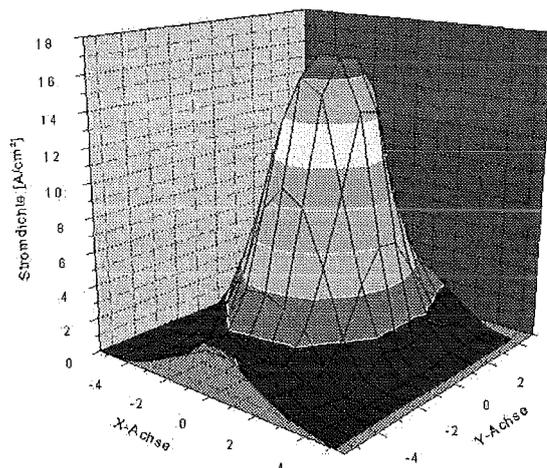


Abbildung 35: Stromdichtemessung für das maximale Spiegelverhältnis $S = 24$ zum Zeitpunkt $t = 30\ \mu\text{s}$ bei $U_B = 100\text{ kV}$ und $R_G = 600\ \Omega$. Die Werte an der X- und der Y-Achse sind in cm angegeben.

In der folgenden Abb. 36 sind die Energiedichteprofile des Strahls, die sich aus der Integration von $\int U(t)j(t) dt$ ergeben, für eine Pulsdauer von $30\ \mu\text{s}$ und verschiedene Spiegelverhältnisse dargestellt.

Bei zunehmendem Spiegelverhältnis S fällt die Energiedichte zum Strahlrand ab, während sich ab einem Spiegelverhältnis von 12 ein Maximum im Strahlzentrum ausbildet. Für $S < 12$ ist die Energiedichte über 6 cm bzw. 8 cm in guter Näherung konstant, so daß sich hier Flächen von 28 cm^2 bzw. 50 cm^2 homogen umschmelzen lassen. Das Abfallen der Energiedichte zum Rand ist noch Gegenstand laufender Untersuchungen. Eine mögliche Ursache könnte in der Dichteverteilung des Kathodenplasmas liegen. An der metallischen Elektrode, die die Multipunktemissionskathode umhüllt, kann es zu Rekombination des Plasmas kommen, so daß im Randbereich das Plasma erodiert. Dadurch steigt lokal der Abstand Plasma - Gitter an, wodurch die aus dem Kathodenplasma entzogene Stromdichte absinkt und in diesem

Bereich weniger Strom emittiert wird.

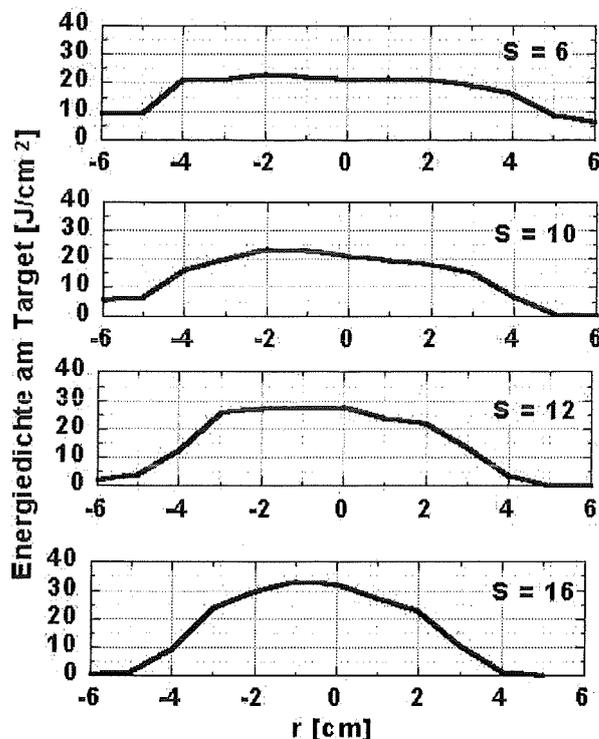


Abbildung 36: Gemessene Stromdichteverteilungen für unterschiedliche Spiegelverhältnisse bei $U_B = 100 \text{ kV}$ ($t = 30 \mu\text{s}$) und $R_G = 600 \Omega$.

Zusammenfassend konnte der Nachweis erbracht werden, daß sich die Beschleunigungsspannung, der Strahlstrom und die Pulsdauer unabhängig voneinander einstellen lassen. Die Festlegung dieser Parameter erfolgt direkt an der Steuereinheit, nur die Variation des Strahlstroms erfordert den Austausch des Gitterwiderstands, der aber leicht zugänglich ist. Der maximale Strahlstrom wird bei $R_G < 400 \Omega$ durch den Durchmesser des Strahlführungsrohrs begrenzt. Das Strahlprofil am Target wird bestimmt durch die Wahl der Magnetfelder, wobei bei einem Spiegelverhältnis von $S < 12$ ein großflächig homogener Strahl aufs Target trifft. Bei einem Spiegelverhältnis von $S = 6$ wird so eine Fläche von 50 cm^2 homogen bestrahlt. Für eine gleichmäßige Umschmelzung größerer Flächen besteht Entwicklungspotential in der Homogenität des Kathodenplasmas. Für die Behandlung von MCrAlY wurde eine Beschleunigungsspannung von 120 kV mit einem Spiegelverhältnis von

$S = 10$ gewählt. Damit erlaubt die Variation der Pulsdauer zwischen $20 \mu s$ und $40 \mu s$ Energiedichten am Target zwischen $20 Jcm^{-2}$ und $40 Jcm^{-2}$.

5.3 Probenvorbereitung und Analytik

5.3.1 Probenmaterial und Präparation

Die Oxidationsschutzschicht MCrAlY wird entweder mit Niederdruck - Plasma - Spray (LPPS) oder mit physikalischer Dampfabscheidung (PVD) auf die Turbinenschaufel gebracht. Für die Untersuchung des Oxidationsverhaltens wird ein alternativer Trägerwerkstoff beschichtet und so eine Oberfläche wie bei der Turbinenschaufel erzeugt. Die untersuchten LPPS - Proben wurden von den Firmen Plasmatechnik/Sulzer Metco (Schweiz) und TACR hergestellt. Eine PVD - Schicht, die ebenfalls untersucht wurde, ist russischer Herkunft.

Bei Drücken zwischen 20 und 400 mbar (Ar oder N_2) wird im LPPS - Verfahren MCrAlY in Pulverform geschmolzen und in ein Plasma (Plasmatemperatur $6000 - 11000 \text{ }^\circ C$) gegeben, wo es in einem Gasstrom auf das Substrat gebracht wird [59]. Die mittlere Partikelgröße des Pulvers kann zwischen $5 \mu m$ und über $50 \mu m$ liegen [44]. Gegenüber dem ökonomischeren APS (Atmosphärisches Plasma - Spray) hat LPPS die Vorzüge höherer Gasgeschwindigkeiten, Dichten und der Erzeugung Oxid - freier Beschichtungen. Um gute Haftung der Schicht auf dem Substrat zu erreichen, wird dieses vor dem Prozeß typischerweise im Plasma gereinigt. Teilweise wird dann noch als Diffusionsbarriere eine Zwischenschicht aufgedampft (PVD).

Beim Auftreffen der Tropfen kühlen diese sehr schnell ab, was zu einer feinen Mikrostruktur im mehrphasigen MCrAlY führt. Neben Spannungen (Abb. 37) kommt es zur Ausbildung einer gewissen Porosität zwischen den gespritzten Tropfen, deren Ausmaß von Aufprallgeschwindigkeit, Substrattemperatur und Pulvergröße abhängt. Möglicherweise werden die Tropfengrenzen zusätzlich durch Carbidgefilme (Pumpenöl) geschwächt.

Mit einer Ausnahme (NiCrAlY-PVD-Schicht) wurden Trägerwerkstoffe aus IN 738LC - verwandten Legierungen mittels LPPS beschichtet. Neben den dünnen Beschichtungen von $250 - 300 \mu m$, das ist die typische Dicke

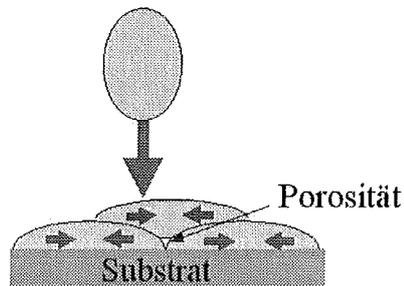


Abbildung 37: Schema einer Plasmasprayschicht mit Spannungen im Coating.

für die ersten Schaufelreihen in stationären Gasturbinen, erfolgte auch die Herstellung sehr dicker Schutzschichten (5 mm). Aus den Proben wurden $10 \cdot 10 \cdot 1,5\text{ mm}^3$ große Stücke mittels Drahterosion geschnitten und der Einfluß der Umschmelzung auf die Mikrostruktur und das Oxidationsverhalten der MCrAlY - Schichten untersucht.

Gemäß der Tropfengröße beim Aufspritzen weisen LPPS - Schichten eine rauhe Oberfläche auf. Schutzschichten in Gasturbinen werden an der Oberfläche mit Glaskörpern eingeebnet. In der darauffolgenden Wärmebehandlung werden Spannungen ausgeglüht und die Haftfestigkeit auf dem Substrat erhöht. Wird die Schicht als Haftvermittlerschicht (Bond - Coating) für eine keramische EBPVD - Wärmedämmschicht eingesetzt, muß die Oberfläche vorher poliert werden.

Für die Oxidationsexperimente mit und ohne Umschmelzung wurden, von einigen Ausnahmen abgesehen, polierte Proben verwendet. Oxidschichtbildung und Defekte, wie zum Beispiel Abplatzungen, lassen sich so im Mikroskop am besten nachweisen und der Einfluß der GESA - Behandlung besser vom Beschichtungsverfahren separieren. Die mittleren Zusammensetzungen der untersuchten Schichten sind in Tab. 3 angegeben:

Name	Ni	Co	Cr	Al	Y	sonst.
CoNiCrAlY	34	bal.	19	8	0,5	
NiCrAlY	bal.	2	23	18	0,3	
NiCoCrAl Y	bal.	32	24	8	0,6	Si 0,5
NiCoCrAlYRe	bal.	9	22	13	0,6	Re 3

Tabelle 3: Zusammensetzung der untersuchten Schichten (Gew. %).

5.3.2 Die Umschmelzung

Zur Umschmelzung werden die Proben auf einem Träger in die Targetkammer der Anlage gebracht. Sobald die Anlage auf 10^{-3} mPa evakuiert ist, kann umgeschmolzen werden. Der Träger ist ebenfalls mit einer MCrAlY - Beschichtung versehen. Dies soll eine Kontamination der Probe durch das Trägermaterial verhindern. Die Untersuchungen sollen einen Pulsparametersatz (Energie, Stromdichte und Pulsdauer) ergeben, mit dem die Umschmelzung beste Ergebnisse liefert.

Aus geometrischen Gründen muß eine Turbinenschaufel mehrfach gedreht und bestrahlt werden. Dies erfordert eine Überlappung der einzelnen Pulse, so daß die Oberflächenvergütung nicht durch unbehandelte Bereiche eingeschränkt wird. Es ist auf diese Weise möglich, über eine große Oberfläche mit komplexer Geometrie an jeder Stelle eine Umschmelztiefe zwischen 30 und 40 μm zu gewährleisten.

Je nach MCrAlY - Legierung und Qualität des LPPS - Schichtauftrages tendieren einige Schichten zu Ribbildung bei der Umschmelzung. Diese Risse können entweder durch Variation der Bestrahlungsparameter oder durch Aufheizen der Probe unmittelbar vor der Umschmelzung unterdrückt werden. Dazu wurde eine induktive Heizung in der GESA aufgebaut, bei der ein Hochfrequenzgenerator über eine wassergekühlte Spule in der evakuierten Targetkammer Proben auf bis zu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzen kann. Spröde Legierungen können dadurch ohne die Unterschreitung des duktil - spröd - Überganges (DBTT, Ductile - Brittle Transition Temperature, sie liegt je nach Zusammensetzung des MCrAlYs zwischen $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) im duktilen Bereich umgeschmolzen werden.

5.3.3 Einrichtungen für die Oxidation

Zur Durchführung der Oxidationsexperimente wurde ein stationärer Ofen aufgebaut. Dieser Rohrofen wird mit Hilfe eines Thermoelements bei konstanter Temperatur von bis zu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Oxidation erfolgt an Luft, was im Vergleich zum Einsatz in der Gasturbine eine verschärfte Bedingung darstellt. Aus finanziellen Gründen wird diese Vorgehensweise bei

der Schichtentwicklung und -untersuchung jedoch im allgemeinen praktiziert, die grundlegenden Mechanismen bei der Oxidschichtbildung verändern sich durch die experimentelle Vereinfachung nicht.

5.3.4 Untersuchungen an behandelten Proben

Die Strukturuntersuchungen erfolgen mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers ($CuK\alpha_{1/2}$) sowie mit Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskopie. Die Oberflächenuntersuchungen sollen einen Aufschluß über Defekte in der Schmelzschicht (z. B. Risse) geben. Zur Präparation von Querschliffen wurden die Proben in Gießharz eingebettet, mit SiC - Scheiben geschliffen und poliert. Zu 20 ml H_2O wurde als Ätzmittel 2 ml HNO_3 , 3 ml H_2SO_4 und 4 ml HF gegeben. Nach 2 Sekunden Ätzung wird die Probe gespült und im Ultraschallbad gereinigt. Der so präparierte Querschliff wird für das REM abschließend mit Gold oder Kohlenstoff bedampft. Im Elektronenmikroskop integriert ist ein Röntgendetektor, mit dem energiedispersiv (EDS, energy dispersive x - ray spectrometry) die durch den Elektronenstrahl angeregte charakteristische Röntgenstrahlung gemessen werden kann.

Den Schwerpunkt bei oxidierten Proben bilden Oberflächenaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop, mit denen die Struktur der Oxidschicht ebenso wie lokale Defektstrukturen gut beobachtet werden können. Die Röntgendiffraktometrie gibt in Verbindung mit Messungen der Oxidschichtdicke im Querschliff und den Oberflächenaufnahmen Aufschlüsse über die Oxidationskinetik der Proben. Bei der Präparation der Querschliffe wurde zur Vermeidung von lokalen Ausbrüchen die Schleifrichtung so gewählt, daß sie stets gegen die Oxidschicht verlief.

6 Einfluß der Umschmelzung mit GESA auf MCrAlY- Schutzschichten

Die MCrAlY - Beschichtung gewährleistet den Oxidationsschutz der Turbinenschaufeln über sehr lange Zeiträume. Standzeiten von bis zu 20000 h sind angestrebt und sollen es ermöglichen, nur alle zwei Jahre die Gasturbine zum Austausch von Turbinenschaufeln und anderen hochbelasteten Bauteilen herunterzufahren. Da die Turbinenschaufeln höchsten mechanischen und korrosiven Belastungen ausgesetzt sind, begrenzen sie die Länge der Inspektionsintervalle.

Neben der Standzeiterhöhung soll durch Einsparung von Kühlluft bei Turbinenschaufeln auch der Wirkungsgrad der Turbine erhöht werden. Dies bedeutet höhere Oberflächentemperaturen und damit eine höhere Belastung für die Oxidationsschutzschicht MCrAlY.

Die gegenwärtigen Entwicklungstrends für die Schutzschichten sind Optimierung des MCrAlYs auf längere Standzeiten und höhere Oberflächentemperaturen. Darüberhinaus wird versucht, die MCrAlY - Oberfläche durch keramische Wärmedämmschichten vor den hohen Gastemperaturen zu schützen. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob und inwieweit die Oberflächenbehandlung mit der GESA das Korrosionsverhalten von MCrAlY beeinflusst. Abschließend wird kurz auf ZrO_2 - Wärmedämmschichten eingegangen.

6.1 Untersuchung der verwendeten Schutzschichten

Technische MCrAlY - Legierungen liegen mit ihrer mittleren Zusammensetzung im Mischgebiet (ternäres Phasendiagramm Abb. 6, S.16) zwischen $\gamma - Ni$ und $\beta - NiAl$. In diesem Kapitel soll anhand der untersuchten Legierungen die Verteilung dieser beiden Phasen untersucht werden.

Mehrphasige Schutzschichten vom Typ MCrAlY bieten den Vorteil, daß die Konzentration der einzelnen Legierungskomponenten recht variabel ist. Daher sind in den vergangenen Jahrzehnten Untersuchungen an einem breiten Spektrum unterschiedlicher Legierungen durchgeführt worden. Aus die-

sen Oxidationsschutzschichten wurden vier Legierungen zur Untersuchung der Auswirkungen der Elektronenpulsbehandlung mit der GESA ausgewählt. Die Zielsetzung der nachfolgenden Experimente und Analysen ist das Herausarbeiten der Effekte dieser neuartigen gepulsten Oberflächenbearbeitung auf einige Vertreter der MCrAlY - Legierungen.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht dabei CoNiCrAlY mit der Bezeichnung Amdry 995, welches von der Firma Plasmatechnik/Sulzer Metco hergestellt wurde. Dazu ergänzend werden auch die drei anderen Legierungen (Tab. 3, S. 66) beschrieben und die Unterschiede zu CoNiCrAlY herausgearbeitet. NiCoCrAlY enthält weniger Kobalt, mehr Chrom und etwas Silizium. NiCrAlY ist mit einer sehr hohen Aluminium - Konzentration über PVD aufgetragen worden; die Legierung NiCoCrAlYRe enthält als einzige Legierung etwas Rhenium.

6.1.1 Gefüge und Phasen

Die Analyse einer gegossenen CoNiCrAlY Legierung liefert die Phasen nach sehr langsamer Erstarrung aus der Schmelze, also Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Legierung ist grob strukturiert mit Dendriten einer Länge von bis zu einigen Millimetern (Abb. 38 links).

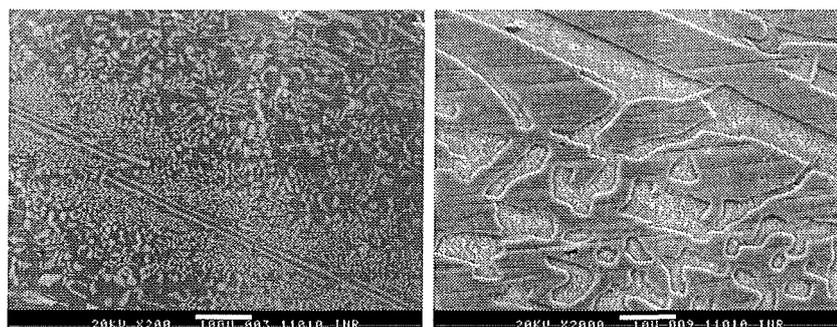


Abbildung 38: Gegossenes CoNiCrAlY x200 (links) und bei x2000 (rechts).

Im Phasengleichgewicht treten neben der dominierenden $\gamma - (Ni, Co)$ - Phase (nicht angeätzt) hellere Bereiche auf, die aus den Phasen $\beta - (Ni, Co)Al$ (angeätzt) und $\gamma - (Ni, Co)$ zusammengesetzt sind (Abb. 38 rechts). Die grobe Struktur ergibt eine inhomogene Verteilung der Al - reichen β -Phase,

die als Reservoir für die Al_2O_3 - Oxidschichtbildung fungieren soll (Tab. 4). Dies ist ungünstig bei Oxidationsangriff, da zu Beginn große Flächen ohne die Reservoirphase $\beta - NiAl$ dem Sauerstoff ausgesetzt sind. Auch zu späteren Zeitpunkten muß das Aluminium aus der Reservoirphase auf möglichst kurzen Wegen die Oberfläche erreichen können.

CoNiCrAlY	Ni	Co	Cr	Al	Y
gemittelt	34	bal.	19	8	0,5
β -Phase	26	bal.	26	3	
γ -Phase	bal.	25	8	19	

Tabelle 4: Zusammensetzung der Phasen in CoNiCrAlY (Gew.%).

Die γ - Phase besteht aus Co , Ni mit 26 % Cr und 3 % Al in Lösung. Die β - Phase liefert mit 19 Gew.% (34 At.%) Aluminium das Reservoir zur Oxidschichtbildung. Im Röntgendiffraktometer (Abb. 39) lassen sich bei CoNiCrAlY die metallischen Phasen $\beta - NiAl$ und $\gamma - Ni$ identifizieren. Die intensivsten Reflexe befinden sich im Bereich zwischen 40° und 55° .

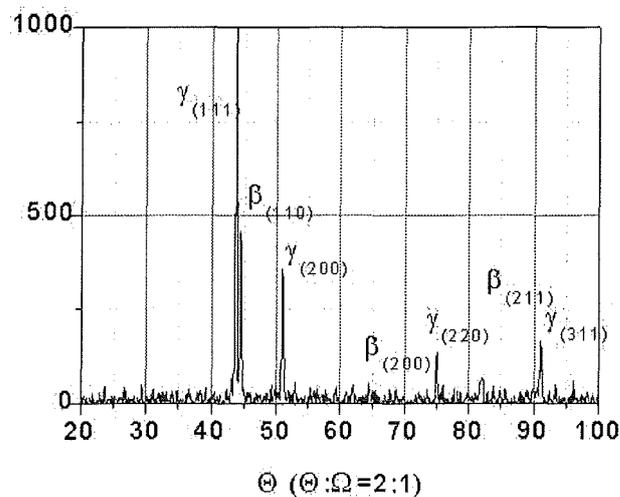


Abbildung 39: Röntgenreflexe von CoNiCrAlY.

Um eine feine Verteilung der Reservoirphase $\beta - NiAl$ zu erhalten, muß bei der Beschichtung einer Turbinenschaufel die aufgebrauchte Schmelze schnell erstarren. Im LPPS - Verfahren läßt sich eine feine Mikrostruktur und eine gleichmäßige Phasenverteilung erreichen. Der Querschliff (Abb. 40) zeigt

das sehr feine Gefüge einer LPPS-CoNiCrAlY-Schicht, in dem die γ - Phase dominiert, die hier heller erscheint.

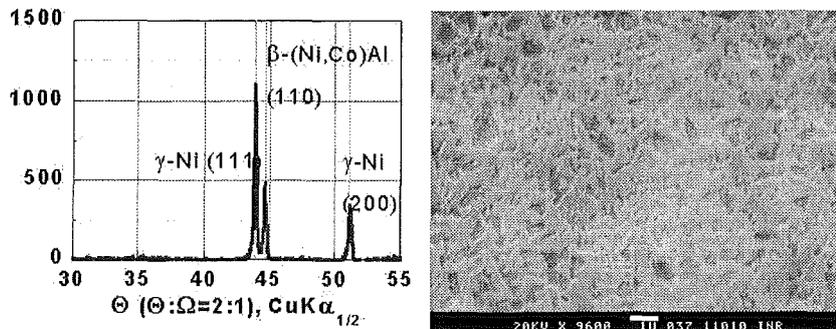


Abbildung 40: Die Phasen β und γ im Röntgendiffraktometer (links) und Mikrostruktur im Querschnitt durch die LPPS-Schicht (rechts).

Das Gefüge in Abb. 40 ist deutlich feiner als das von technisch eingesetzten Legierungen. Dies liegt zum einen an einer niedrigen Substrattemperatur beim LPPS - Auftrag und zum anderen daran, daß die Schicht keiner Wärmebehandlung ausgesetzt war. Dadurch ergibt sich eine schwache mechanische Bindung zwischen den gespritzten LPPS - Tropfen mit vielen Porositäten an den Tropfengrenzflächen. Im Querschliff durch einen Grundwerkstoff (In 738 LC) mit einer LPPS - MCrAlY - Beschichtung ist in Abb. 41 eine rauhe Oberfläche zu erkennen. Die der 250 μm dicke Schutzschicht ist mit Poren durchsetzt, die am Übergang zum Grundwerkstoff makroskopische Kavitäten bilden. Um eine ausreichende Haftung der Schicht auf dem darunterliegenden Trägerwerkstoff zu erreichen, muß die Temperatur des Grundwerkstoffes beim Beschichten ausreichend hoch sein.

Neben der Schwächung der Haftung am Grundmaterial hat die Porosität außerdem den Nachteil, daß sie in Oberflächennähe zu einem schnelleren Oxidationsangriff führt. Im schlimmsten Fall treten Porenketten von der Oberfläche bis zum Grundwerkstoff auf, an denen der angreifende Sauerstoff sehr schnell die Turbinenschaufel unter der Beschichtung erreicht.

Bei technischen Schutzschichten liegt die Substrattemperatur um 800 °C zur Gewährleistung guter Haftung sowie geringerer Porosität. Die Auftragschichten haben eine Dicke von 250 – 300 μm und zeigen nach dem Beschich-

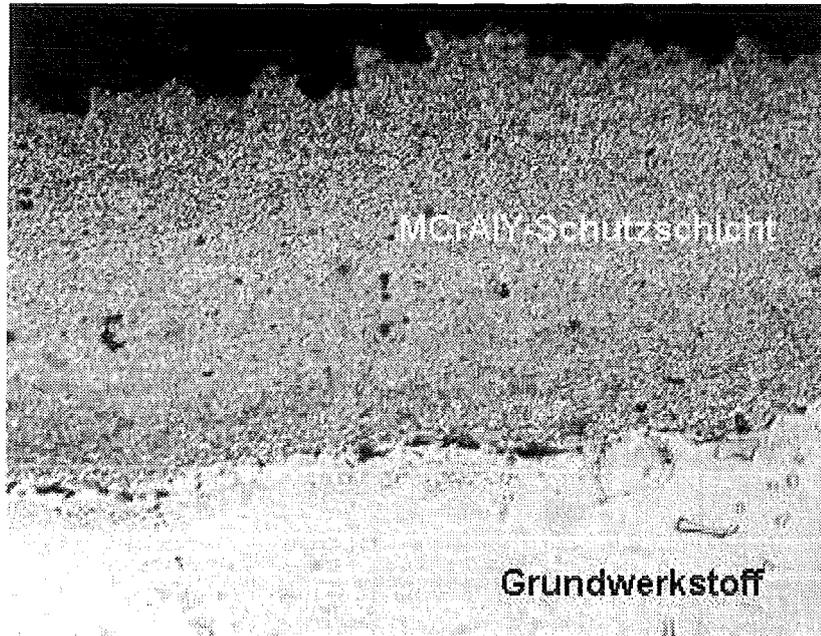


Abbildung 41: Querschliff durch eine LPPS-MCrAlY Schicht auf einer Turbinenschaufel. Die Schichtdicke beträgt etwa $250 \mu\text{m}$.

tungsprozeß und der Wärmebehandlung im Vergleich mit zu Abb. 40 deutlich gröbere Strukturen (Abb. 42) mit einer klaren Phasentrennung. Die durch die Ätzung angegriffene Phase ist $\beta - NiAl$, umgeben von der hervorstehenden, nicht angeätzten $\gamma - Ni$ - Phase. Die verbleibende Porosität läßt sich bei diesem Beschichtungsverfahren nicht unterdrücken und wird, da eine feine Mikrostruktur erzielt werden kann, in Kauf genommen.

Die Zusammensetzung der zweiphasigen NiCoCrAlY - Legierung und ihrer beiden Phasen ist in Tab. 5 dargestellt.

NiCoCrAlY	Ni	Co	Cr	Al	Y	Si
gemittelt	Bal.	32	24	8	0,6	0,5
$\beta - Phase$	31	Bal.	28	3		0,8
$\gamma - Phase$	Bal.	18	12	17		0,2

Tabelle 5: Zusammensetzung von NiCoCrAlY (Gew.%).

Der analysierte Si - Anteil ist sehr gering, die aufgeführten Si - Konzentrationen sind wegen der geringen Intensitäten eher qualitativ zu bewerten.

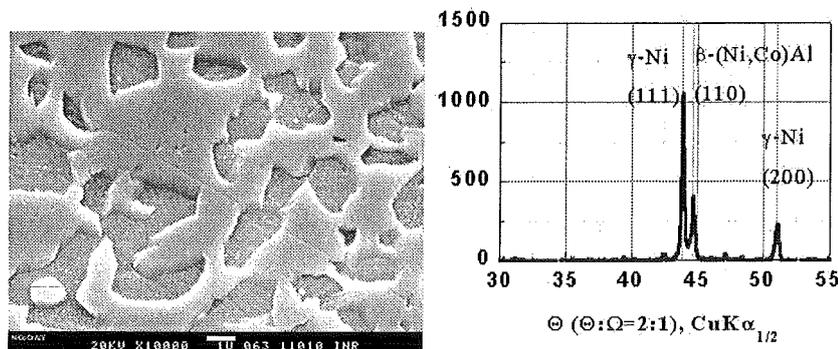


Abbildung 42: LPPS - Mikrostruktur von NiCoCrAlY (links) und Röntgendiffraktometrie (rechts).

Silizium soll als sehr sauerstoffaffines, reaktives Element die Oxidschichtbildung verbessern. Die Legierung weist einen höheren *Cr* - Gehalt als das zuvor beschriebene CoNiCrAlY auf. Während in der γ - Phase der beiden Beschichtungen in etwa gleich viel Chrom gelöst ist, hat sich der Anteil an Chrom in der β - Phase hier um 50 % erhöht. Diese Zusammensetzung wird gewählt, um die Beständigkeit der Schicht gegen sulfatinduzierte Korrosion, die bei niedrigeren Oberflächentemperaturen im Teillastbetrieb der Turbine auftreten kann, zu verbessern.

In der Legierung NiCoCrAlYRe ist anstelle von Silizium Rhenium als zusätzliches Element enthalten. Durch seinen hohen Schmelzpunkt soll das einlegierte Rhenium die thermodynamische Stabilität im Hochtemperaturbereich und der hohe Aluminiumgehalt darüberhinaus die Langzeitoxidationsbeständigkeit erhöhen.

Im Querschliff der Legierung NiCoCrAlYRe (Abb. 43) lassen sich drei Phasen bestimmen. Die hellen, sphärischen Körner mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 1 μm bestehen aus der α - *Cr* - Phase, in der der Großteil des Rheniums gelöst vorliegt. Die etwas dunklere Phase ist γ - *Ni*, die dunkelste β - *NiAl*.

Bei dieser Legierung führt der Rhenium - Anteil zur Ausbildung einer neuen Phase. Im Diffraktometer stellt sie sich als eine krz - Phase mit der Gitterkonstante von α - *Cr* dar. Die Zusammensetzung stimmt nicht mit den Löslichkeiten der ternären Diagramme überein (Tab. 6). Während *Co* in

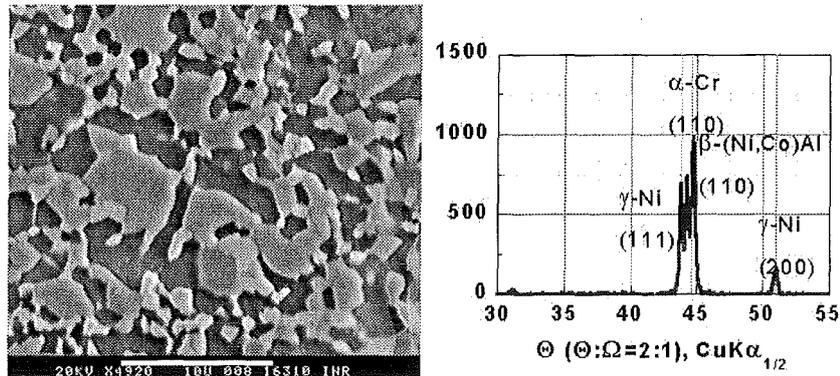


Abbildung 43: NiCoCrAlYRe im Querschliff (links) und Röntgendiffraktometrie (rechts).

α -Cr Werte bis zu 18% annehmen kann, liegt die von Nickel lediglich bei 8%. Wegen der geringen Korngröße um ein Mikrometer wurde vermutlich etwas γ -Ni aus der Umgebung des Meßpunktes mitgemessen. Dies liegt an der Elektronenenergie von 20 keV im Elektronenmikroskop, die durch Streuung zur Anregung der Targetatome in einem Volumen um 1,5 μ m Durchmesser führt. Trotz eines kleinen Strahlflecks um 10 nm wird charakteristische Strahlung aus einem größeren Volumen detektiert, so daß die benachbarte Phase mit in die Messung eingeht.

NiCoCrAlYRe	Ni	Co	Cr	Al	Y	Re
gemittelt	Bal.	9	22	13	0,6	5
α -Phase	19	18	Bal.	0		13
β -Phase	Bal.	9	10	17		3
γ -Phase	Bal.	19	28	4		3

Tabelle 6: Zusammensetzung der Phasen in NiCoCrAlYRe (Gew.%).

Die Legierungen unterscheiden sich somit in Mikrostruktur, Phasenverteilung und Porosität. Während in CoNiCrAlY sehr feine β -Körner mit einer Größe von rund einem Mikrometer vorliegen, dafür die Beschichtung aber recht porös ist, weisen NiCoCrAlY und NiCoCrAlYRe eine deutlich gröbere Struktur mit etwas geringerer Porosität auf, wobei bei letzterer zusätzlich die α -Cr-Phase auftritt.

6.2 Morphologie der erstarrten Schmelzschicht

Bei der zur Verfügung stehenden Elektronenenergie von maximal 150 keV können bei den untersuchten MCrAlYs Schmelztiefen von bis zu $50\ \mu\text{m}$ erreicht werden. Die schnelle Abkühlung ruft Zugspannungen in der erstarrten Schmelzschicht hervor, die die Schutzschicht belasten. Nachfolgend soll der Einfluß der Elektronenpulsbestrahlung auf die Porosität und die Oberflächenbeschaffenheit der Schutzschicht untersucht werden. Dabei wird kurz auf den Einsatz von MCrAlY als Haftvermittlerschicht für EBPVD - Wärmedämmschichtsysteme und die notwendige Präparation der MCrAlY - Oberflächen für diese Keramikbeschichtungen eingegangen. Um den Praxisbezug zur kompletten Turbinenschaufel zu wahren, werden auch großflächige Umschmelzungen beschrieben. Der Strahlfleck ist kleiner als die Schaufel, sie muß, aus Gründen der Geometrie, zwischen den Pulsen gedreht werden, damit die gesamte Oberfläche behandelt werden kann. Neben der Optimierung des einzelnen Pulses auf das Material stellt sich auch die Frage, inwieweit sich die Überlappung bestrahlter Bereiche auf die Qualität der Oberflächenvergütung auswirken.

6.2.1 Der Einfluß der Pulsparameter auf die Oberflächenbeschaffenheit

Die Oberfläche der MCrAlY - Schicht ist nach der LPPS - Beschichtung zerklüftet und rau (Abb. 44).

Die LPPS - Beschichtung erfolgt auf Turbinenschaufeln bei Substrattemperaturen zwischen 700°C und 850°C . Die flüssigen Tröpfchen erstarren kurz nachdem sie auf die Oberfläche treffen. Dieser Vorgang ist so schnell, daß die sie nicht lange genug flüssig bleiben, um ihre Oberfläche ausreichend zu minimieren. Neben der Porosität führt dies auch zu der rauhen Oberfläche. Um die Angriffsfläche für den Sauerstoff zu minimieren, ist eine Glättung erforderlich. Im industriellen Einsatz erfolgt sie mit Hilfe kleiner Glaskörper. Die dadurch erzielte Glättung ist ausreichend für den Einsatz des MCrAlYs als Oxidationsschutzschicht.

Prinzipiell sind zur Erzeugung einer homogenen Deckschicht (Abb. 45)

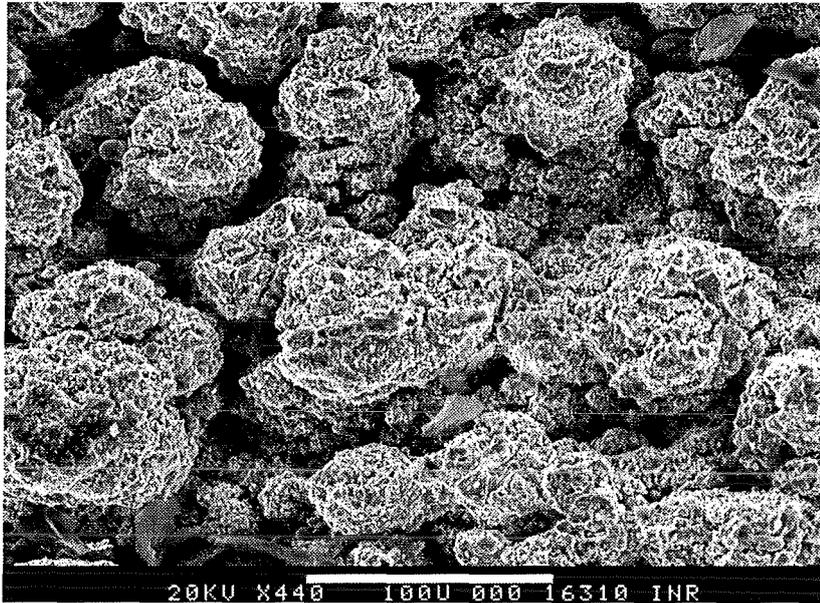


Abbildung 44: MCrAlY - Oberfläche nach der LPPS - Beschichtung.

zwei Randbedingungen einzuhalten. Einerseits muß die Umschmelzzone ausreichend lange flüssig sein, damit sich die Legierungskomponenten homogen mischen können. Andererseits muß die Abkühlung so schnell sein, daß sich bei der Erstarrung, falls es zur Phasentrennung kommt, ein feineres Gefüge ausbildet. Dazu darf die Schmelztiefe nicht zu groß sein, da sonst die Kühlrate bei der Erstarrung oberflächennaher Bereiche zu gering wird.

Mit polierten Oberflächen werden diese Ziele ab $5\ \mu\text{m}$ Schmelztiefe erreicht, ein Unterschied in der Mikrostruktur zur maximalen Umschmelztiefe ($40\ \mu\text{m}$) wurde nicht festgestellt. Für eine Einebnung der Oberfläche sind so geringe Schmelztiefen jedoch nicht ausreichend. Bei sehr dünnen Schmelzschichten unterhalb von $5\ \mu\text{m}$ bilden sich beim Erstarren Kristallite der ursprünglichen Phasen ohne Strukturverfeinerung.

Zusammenfassend stehen für die Umschmelzung der MCrAlY - Oberflächen zwei Ziele im Vordergrund: Zum einen soll eine möglichst homogene Oberflächenschicht ein gleichmäßiges Aufwachsen des Oxids ermöglichen. Zum anderen soll durch die Elektronenpulsbestrahlung eine Glättung der Oberfläche mit Beseitigung von Porositäten erzielt werden. Lassen dabei die Rauhtiefen ausreichend reduzieren, können die herkömmlichen Verfahren zur

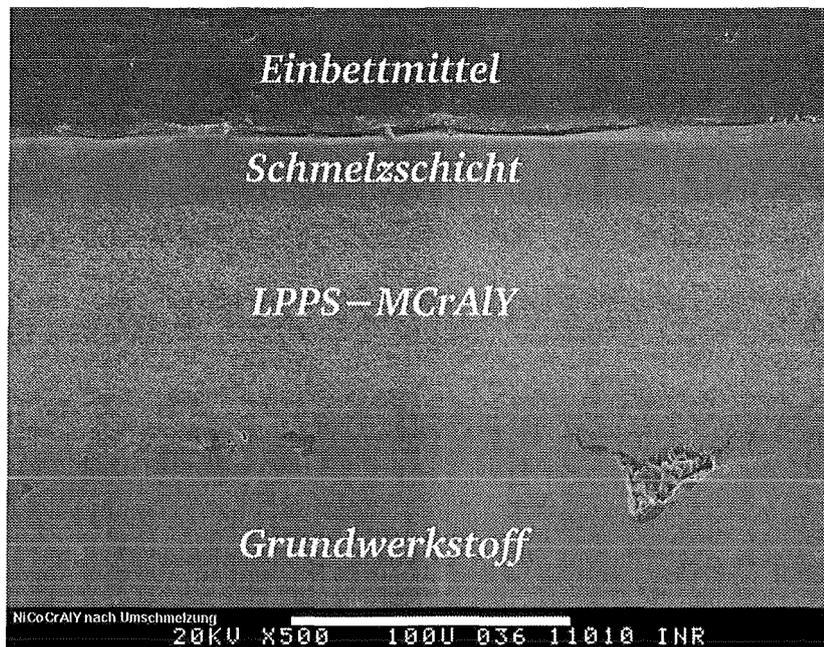


Abbildung 45: Schichtaufbau von LPPS - MCrAlY auf einem Grundwerkstoff nach GESA - Behandlung im Querschnitt.

mechanischen Glättung umgangen und damit ein Prozessschritt eingespart werden.

Die Umschmelzung ändert die Struktur der Oberfläche. Bei Sauerstoffangriff bildet nun eine homogene Schmelzschicht die schützende Oxidschicht (Abb. 45). Darunter liegt die LPPS - Legierung mit zusätzlichem Aluminiumreservoir zur Oxidschichtbildung. Unten ist der Grundwerkstoff zu sehen, der für die mechanischen Eigenschaften einer Turbinenschaufel verantwortlich ist. Durch die Umschmelzung ist es möglich, dünne Auftragsschichten (PVD, Folien) in die Schmelzschicht einzulegieren. Dies erlaubt es, die Zusammensetzung der modifizierten Oberfläche zu verändern, daß sie noch besser gegen angreifenden Sauerstoff geschützt ist.

Beim LPPS - Auftrag werden Schichten mit bis zu 95 % theoretischer Dichte erzeugt. Es befinden sich Poren an den Tropfengrenzen der aufgespritzten Schicht, wie bei einer funkenrodierten Oberfläche deutlich wird (Abb. 46 links). Poliert man diese Proben auf die für EBPVD - Wärmedämmschichten geforderte Rauhtiefe von $R_a < 2 \mu m$, verbleiben kleine Täler

auf der Oberfläche. Dies sind freigelegte Poren, die die Angriffsfläche für den Sauerstoff vergrößern.

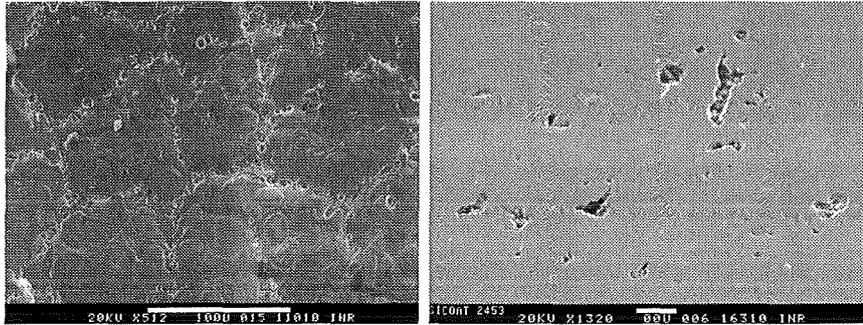


Abbildung 46: LPPS - Oberfläche nach Funkenerosion (links) und dieselbe Oberfläche nach Politur.

Diese Defekte führen, wie später gezeigt wird, zur Bildung von Mischoxiden und Abplatzungen der Oxidschicht. Ein Ausheilen dieser Defekte durch Elektronenpulsbestrahlung ist daher angestrebt. Zur Beseitigung der verfahrensbedingt auftretenden Poren muß die Umschmelzung ausreichend tief sein. Bei zu schwacher Umschmelzung von polierten Proben kann es passieren, daß Poren geöffnet werden (Abb. 47).

Auf unpolierten LPPS - Oberflächen muß zum Erzielen einer glatten, geschlossenen Oberfläche mit Schmelztiefen (ein Elektronenpuls) über $25\ \mu\text{m}$ gearbeitet werden. Wird dieselbe Stelle mehrfach bestrahlt, sind geringere Schmelztiefen ausreichend. In Abb. 48 ist dargestellt, wie bei zunehmender Leistungsdichte zunächst die Kuppen der LPPS - Tropfen schmelzen. Bei höherer Leistung wird treten in den Tälern kleine Tröpfchen aus Aluminium und Yttrium auf. Schließlich wird eine geschlossene Deckschicht erzeugt, auf der die kleinen Tröpfchen verbleiben.

Diese Schmelztröpfchen bestehen aus Aluminium und Yttrium, auf ihnen befinden sich kleine Kügelchen mit hohen Yttrium - Konzentrationen von bis zu 40 Gew.%, im Fall von NiCoCrAlYRe auch Rhenium. Die optimale Yttrium - Konzentration wird in der Literatur mit 0,1 % angegeben, diese Menge ist in MCrAlY löslich. Beim aktuellen Stand der Beschichtungstechnik muß im Mittel 0,5 % Yttrium in der Legierung enthalten sein, um wegen des inhomogenen Auftrages überall die Mindestkonzentration von 0,1 % gewährlei-

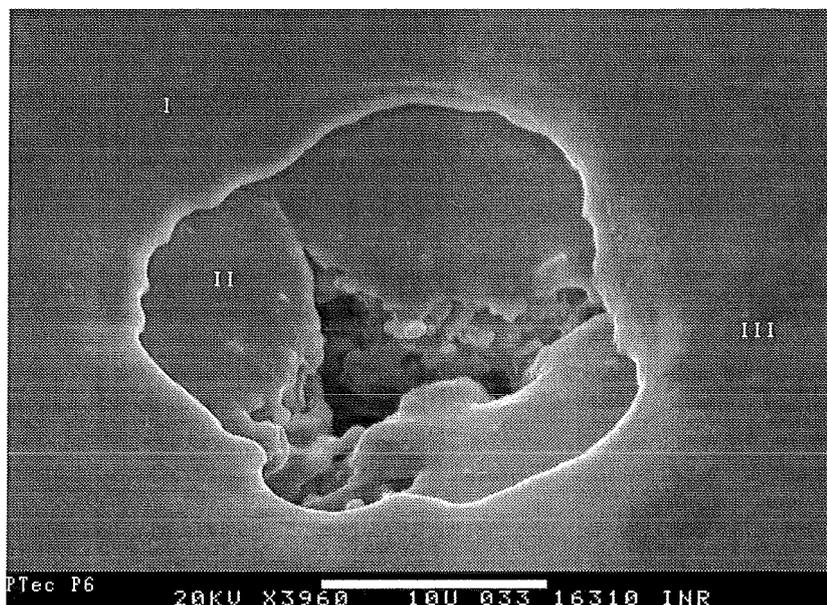


Abbildung 47: Oberfläche einer schwach umgeschmolzenen Probe. Die Schmelztiefe reicht nicht zum Schließen der Pore.

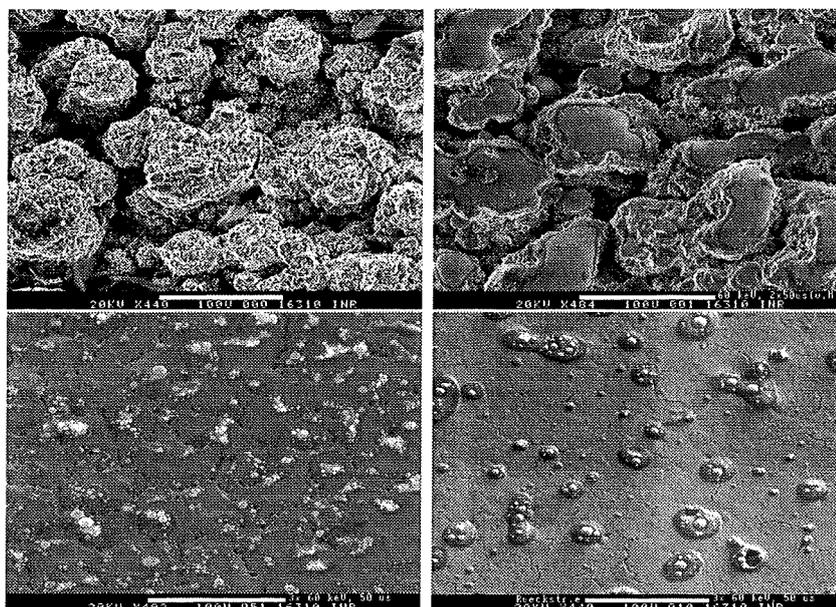


Abbildung 48: Oberfläche nach LPPS - Auftrag (oben links) und nach einer Behandlung mit $5\ \mu\text{m}$ (oben rechts), $15\ \mu\text{m}$ (unten links) und $25\ \mu\text{m}$ (unten rechts) Schmelztiefe.

sten zu können. Während der LPPS - Beschichtung erstarren die gespritzten MCrAlY - Tropfen und bilden teilweise Yttrium - reiche Ausscheidungen an den Tropfenrandgebieten. Dort tritt das überschüssige Yttrium zusammen mit Aluminium bei der Umschmelzung aus. Aufgrund guter Benetzung sind die entstehenden Gebilde nur sehr flach, ihre Höhe beträgt ca. 1/10 ihres Durchmessers. Es finden sich auf umgeschmolzenen Proben stets Bereiche, in denen die Tröpfchen nicht oder nur spärlich auftreten, was auf Inhomogenitäten in der Legierung durch das Auftragsverfahren zurückzuführen ist. Mit zunehmender Umschmelztiefe und bei mehrfachen Bestrahlungen werden die Tröpfchen kleiner (Abb. 49 links), bis sie ganz verschwinden, vermutlich verdampfen sie bei der Bestrahlung.

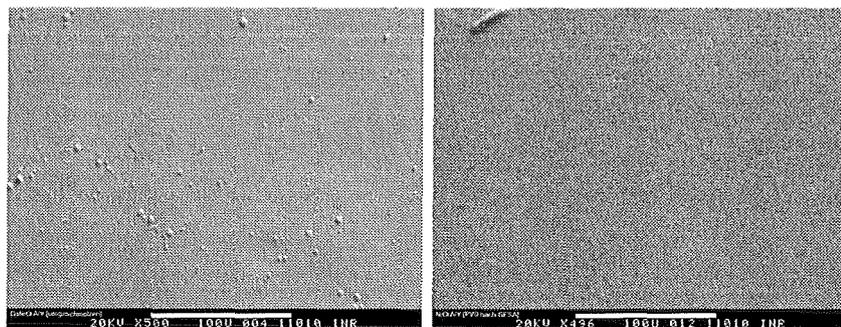


Abbildung 49: LPPS - CoNiCrAlY - (links) und PVD - NiCrAlY - Oberfläche (rechts) nach einer Behandlung mit $35 \mu m$ Umschmelztiefe.

Auf PVD - Schichten treten die Yttrium - reichen Aluminiumtröpfchen nicht auf. Die Umschmelzung ergibt hier eine sehr glatte und homogene Oberfläche (Abb. 49 rechts).

Die Umschmelztiefe wird bestimmt durch Elektronenenergie, Stromdichte am Target und Pulsdauer. Die Pulsparameter betragen für tiefe Umschmelzungen, wie in Kapitel 5 beschrieben, Beschleunigungsspannung $U_B = 120 kV$ und ein Spiegelverhältnis von $S = 10$. Die Variation der Pulsdauer und der Stromdichte führen zu Schmelztiefen zwischen 15 und $50 \mu m$ (Abb. 50). Bei der Umschmelzung polierter Proben konnte dabei kein Unterschied in der Oberflächentexturierung festgestellt werden.

Kommt bei $U_B = 50 kV$ die Schmelztiefe jedoch in die Größenordnung der Korndurchmesser, ist eine ausreichende Durchmischung der Schmelze nicht

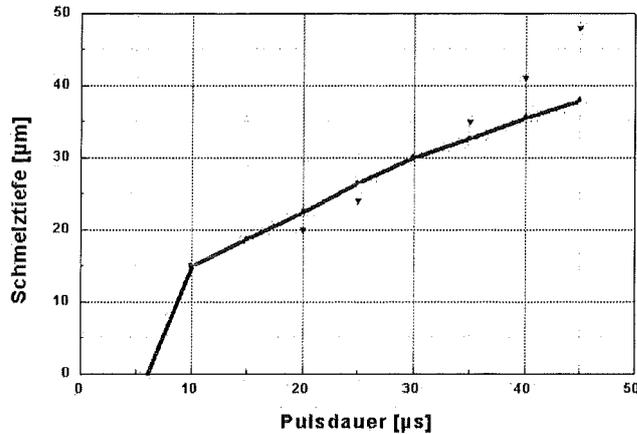


Abbildung 50: Vergleich berechneter (durchgezogene Linie) Schmelztiefen für 120 kV , 10 Acm^{-2} und verschiedenen Pulsdauern mit experimentell im Querschliff bestimmten Schmelztiefen.

möglich, es bilden sich Kristallite, die in ihrer Größe den ursprünglichen Körnern ähneln. Da dies unerwünscht ist, erfolgte die Umschmelzung der MCrAlY - Legierungen mit 120 kV Beschleunigungsspannung.

Sind die verfahrensbedingt auftretenden Poren der LPPS - Schichten zu groß, kann es durch Zugspannungen und damit während der Umschmelzung spröder MCrAlY - Legierungen zu Rißbildung kommen (Abb. 51). Der Vergleich des Rißnetzwerke mit einer funkenerodierten Oberfläche (Abb. 52) zeigt, daß die Risse entlang der Poren verlaufen. Im Querschliff lassen sich Risse ausmachen, die durch die Poren unterhalb der Schmelzschicht laufen (Abb. 53) und tief in die MCrAlY - Schicht hineinreichen.

Rißbildung ist selbstverständlich unerwünscht. Zu spröde, poröse Proben müssen vor der Bestrahlung aufgeheizt werden. Liegt die Targettemperatur oberhalb der Übergangstemperatur für den Sprödbruch, werden die Risse unterdrückt. Damit ist es möglich, eine homogene Deckschicht rißfrei auf dem porösen Untergrund zu erzeugen.

Betrachtet man die Oberfläche einer umgeschmolzenen NiCoCrAlYRe - Legierung im Lichtmikroskop, so fallen kleine Kristallite mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern auf (Abb. 54), an deren Korngrenzen teil-

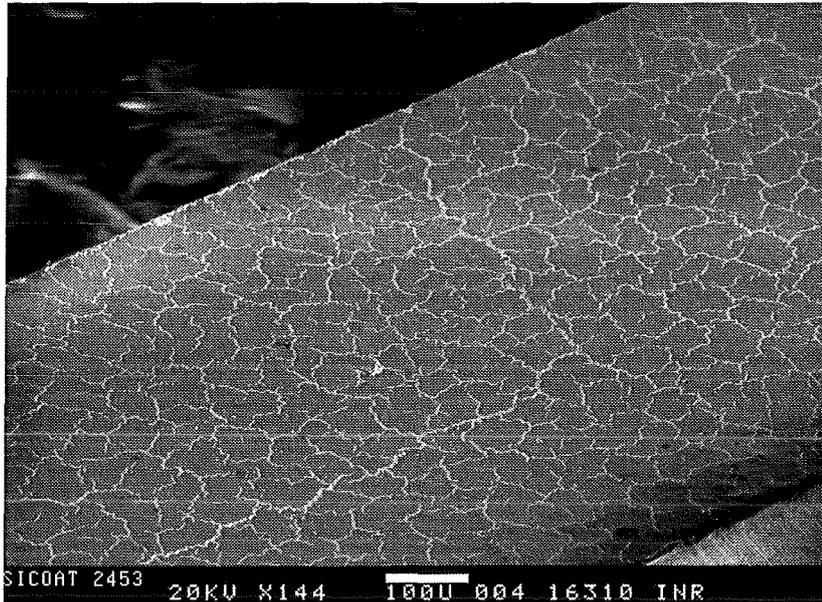


Abbildung 51: Rißnetzwerk auf einer umgeschmolzenen NiCoCrAlYRe - Oberfläche.

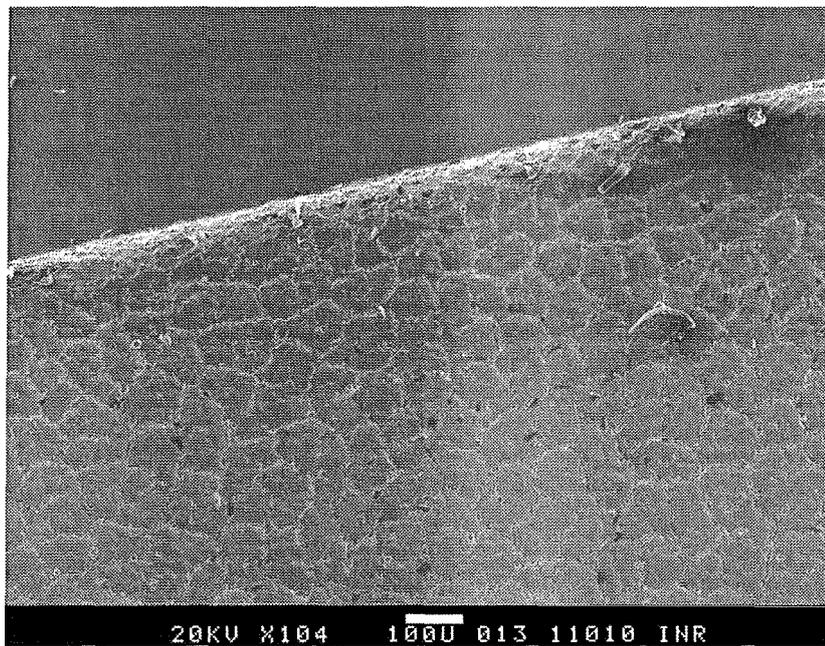


Abbildung 52: Funkenerodierte Oberfläche von NiCoCrAlYRe.

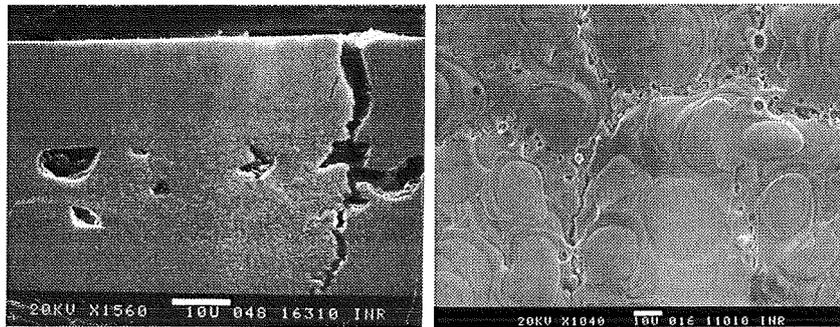


Abbildung 53: Querschliff eines Risses durch eine Pore hindurch (links) und Poren auf der funkenerodierten Oberfläche (rechts).

weise Risse entstehen.

Bei der Erstarrung der Schmelze hat die Legierung die primäre Kristallisation in übersättigter Lösung durchlaufen. Dabei haben sich die beobachteten Kristalle gebildet. Bei der weiteren Abkühlung kommt es zu einer Phasentrennung, die im nachfolgenden Kapitel über die Struktur der umgeschmolzenen Schicht beschrieben wird.

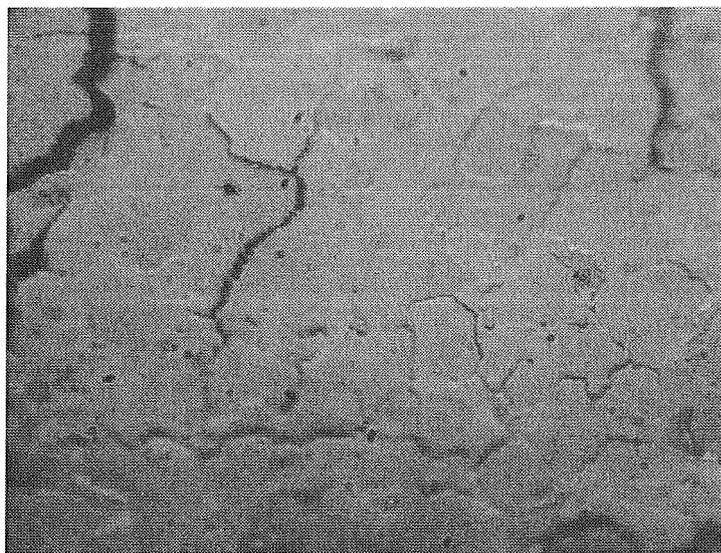


Abbildung 54: Kristalle der primären Kristallisation auf umgeschmolzenem NiCo-CrAlYRe ($\times 1000$).

6.2.2 Strahlüberlappungen

In zwei Fällen sind Strahlüberlappungen erforderlich: einmal bei zu kleinem Strahlfleck bzw. zu großer Probe, zum anderen bei spezieller Probengeometrie (z. B. eine Kugel), die es nicht erlaubt, die gesamte Oberfläche mit einem Puls umzuschmelzen. Ist die Probenfläche wie im ersten Fall zu groß, müssen Pulse überlagert werden. Bei gegebenem Gaußprofil des Strahls läßt sich ein Mindestabstand der einzelnen Pulse für einen möglichst homogenen Energieeintrag bestimmen. Die Legierung MCrAlY bietet hier einen großen Vorteil gegenüber anderen Materialien, da sie recht unempfindlich gegen zu hohen Energieeintrag ist. Das gaußförmige Strahlprofil beeinträchtigt daher kaum die Qualität der Umschmelzung. Der Energieeintrag im Strahlzentrum kann hoch sein, was die Umschmelzung mit Pulsüberlappungen vereinfacht. Messungen an beschichteten Rundstäben nach der Elektronenpulsbehandlung ergaben Schmelztiefen um $35 \pm 5 \mu m$ auf der 10 cm langen Probe (jeweils zwei überlappte Pulse mit 4 cm Abstand). Hier erwies sich die Drehung um 60° zwischen den Pulsen als ausreichend, um gleichmäßige Schmelztiefen zu erzielen. Der Krümmungsradius entspricht bei einem Zentimeter Durchmesser der Stäbe in etwa dem an der Nase einer Turbinenschaufel.

Gezeigt wurde damit die Möglichkeit, mit relativ wenig Pulsen große Flächen auch bei komplizierterer Geometrie zu behandeln. Die umgeschmolzenen Flächen entsprechen dabei in etwa den vom Kathodenraum sichtbaren Bereichen. Mit einem entsprechenden Manipulator läßt sich eine Turbinenschaufel so in der Bestrahlungskammer der GESA bewegen, daß eine komplette Umschmelzung ohne mehrfache Belüftung der Targetkammer möglich ist (Abb. 55). Durch die Elektronenpulsbestrahlung wird eine zwischen 30 und $40 \mu m$ dicke Schmelzschicht mit einer blanken, sehr glatten Oberfläche erzeugt, deren Rauhtiefe im nächsten Abschnitt bestimmt werden soll.

6.2.3 Glättung durch Elektronenpulsbehandlung

Ein Effekt der Umschmelzung ist die Änderung der Rauhtiefe der behandelten Proben. Die sehr rauhe LPPS - Oberfläche kann dadurch eingeebnet werden, die Kontaktfläche zum angreifenden Sauerstoff wird deutlich redu-

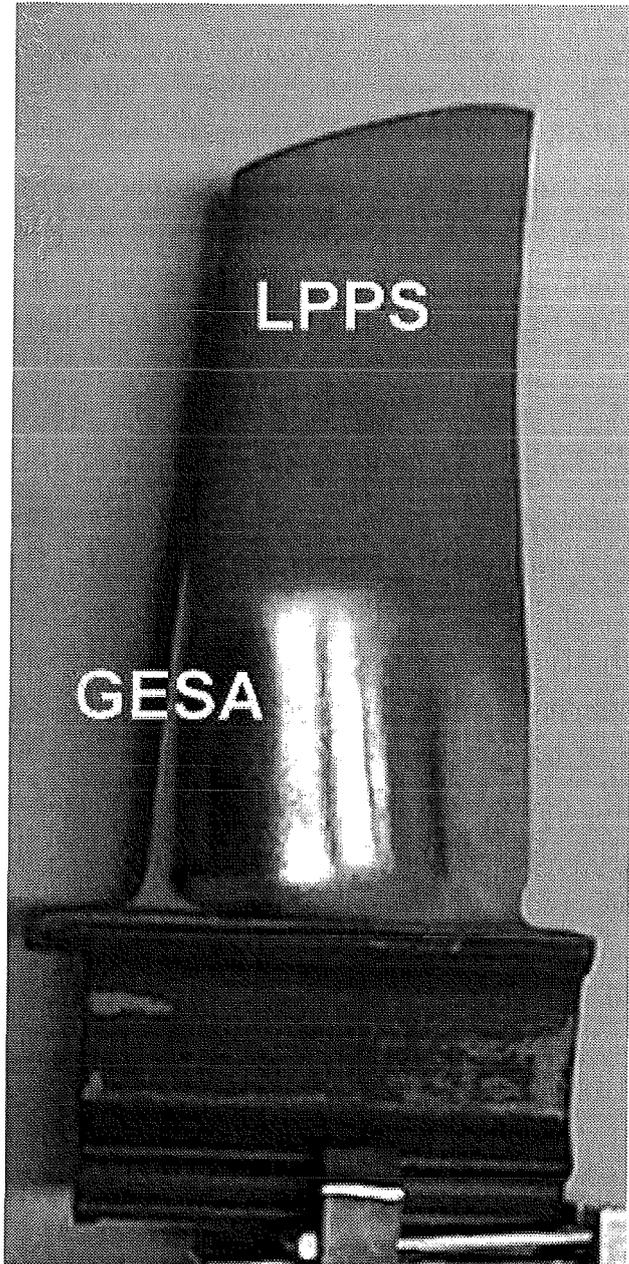


Abbildung 55: Foto einer im unteren Bereich umgeschmolzenen Gasturbinen -
Laufschaufel.

ziert.

Bereits nach einem kräftigen Puls (120keV , 10Acm^{-2} , $45\mu\text{s}$ - Schmelztiefe $40\mu\text{m}$) verringert sich die mittlere Rauhtiefe R_a von $6\mu\text{m}$ auf $1,5\mu\text{m}$. Nach einem zweiten Puls reduziert sich die Rauhtiefe auf $R_a = 1,1\mu\text{m}$ (Abb. 56).

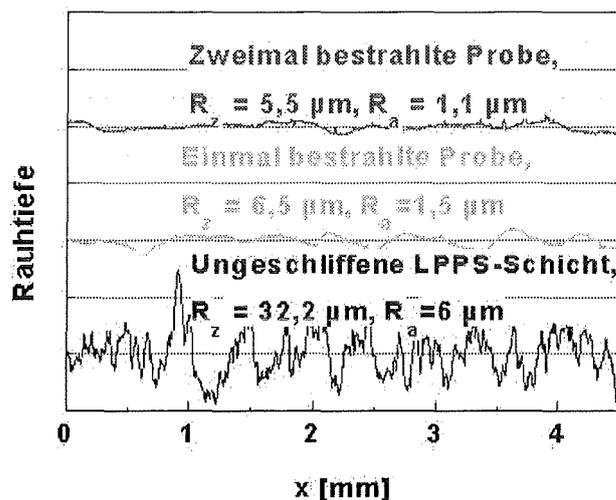


Abbildung 56: Rauhtiefen von LPPS - Schichten ohne, mit einem und mit zwei GESA - Pulsen.

Die Glättung der Oberfläche durch die GESA - Bestrahlung ist damit ausreichend sowohl für MCrAlY als Oxidationsschutzschicht als auch für den Einsatz von MCrAlY als Haftvermittler für EBPVD - Wärmedämmschichten, bei denen die mittlere Rauhtiefe R_a unter $2\mu\text{m}$ liegen muß. Die Behandlung ist ungeeignet für APS - Wärmedämmschichten, bei denen die gute Haftung durch mechanische Verklammerung mit der rauhen MCrAlY - Oberfläche erzielt wird.

Zusammenfassend weisen die LPPS - Schichten Porositäten auf, die bei der Beschichtung nicht vollständig unterdrückt werden können. Nach mechanischer Glättung und Politur sind auf der LPPS - Oberfläche Poren von bis zu $30\mu\text{m}$ Durchmesser anzutreffen, die die Angriffsfläche für den Abgasstrom vergrößern und damit den Sauerstoffangriff verstärken. Mit den richtigen Pulsparametern ist die ungeschmolzene Deckschicht komplett von ihren Porositäten befreit. Die Oberfläche ist dabei auf $R_a < 1,5\mu\text{m}$ geglättet. Diese Rauhtiefe unterschreitet die maximal erlaubte Rauhtiefe von $R_a = 2\mu\text{m}$ für

die Beschichtung des MCrAlYs mit einer EBPVD - Wärmedämmschicht. Im später folgenden Kapitel über die Untersuchung des Oxidationsverhaltens wird sich herausstellen, daß Poren in Oberflächennähe schnell zum Abplatzen größerer Bereiche der Oxidschicht führt. Die Schmelzschicht erweist sich darüberhinaus als erheblich resistenter gegen Ätzungen als LPPS - MCrAlY.

6.3 Aufbau der Schmelzschicht

Eine für besten Oxidationsschutz ideale MCrAlY - Schicht wäre amorph mit einer homogenen Aluminium - Verteilung. Bei den hohen Oberflächentemperaturen um $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ würde es zwar zu Rekristallisation kommen, doch wären die Wachstumsbedingungen für eine homogene, einphasige Oxidschicht zu Beginn der Oxidation optimal. Ist die Reservoirphase $\beta - NiAl$ dagegen zu Beginn der Oxidation nicht gleichmäßig und fein verteilt, so kann eine lokale Aluminiumverarmung schnell zur Bildung unerwünschter Mischoxide führen. Um dies zu verhindern, soll mit der Elektronenpulsbehandlung ein möglichst feines Gefüge erzielt werden. Die erzeugten Schmelzschichten weisen dabei eine Dicke von bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$ auf. Bei korrekter Wahl der Pulsparameter ist sie von Porositäten befreit und erhält durch die Umschmelzung eine glattere Oberfläche als die polierter Proben. Im folgenden sollen Mikrostruktur, Texturierung und Phasenverteilung der umgeschmolzenen Schichten untersucht werden.

6.3.1 Struktur

Zunächst erfolgt die Untersuchung polierter und umgeschmolzener Proben im Diffraktometer. Da die Schmelzschichten mit sehr hohen Kühlraten erstarren, kommt es zu einer ausgeprägten Vorzugsrichtung der energetisch günstigsten Kristallebene. Anhand der Röntgenreflexe im Diffraktometer lassen sich die Schmelzschichten in die Gruppe der $\gamma - Ni$ - und $\beta - NiAl$ - Phasenbildner unterteilen (Abb. 57 und Abb. 58). Die γ - Bildner erstarren stark ausgerichtet. Während die $\langle 111 \rangle$ - Linie vollständig unterdrückt ist, ergibt sich für die $\langle 200 \rangle$ - Ausrichtung eine sehr hohe Intensität. In polykristallinem Material sollte die $\langle 200 \rangle$ - Intensität nur 42 % der $\langle 111 \rangle$ - Linie erreichen

(JCPDS 4-0850). Neben der gleichmäßigen Ausrichtung der Kristallflächen an der Oberfläche wird der Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen erhöht. Das Aluminium bleibt zum Großteil in der β - Phase, deren Peakintegral dem vor der Umschmelzung entspricht. Die starke Linienverbreiterung deutet jedoch auf äußerst feine β - Ausscheidungen im Nanometerbereich hin. Bei abnehmender Korngröße beginnen die Grenzflächen zu benachbarten Körnern die Gitterstruktur zunehmend zu verzerren, sind die Körner klein genug, kommt es zu starken Linienverbreiterungen bei den Röntgenreflexen.

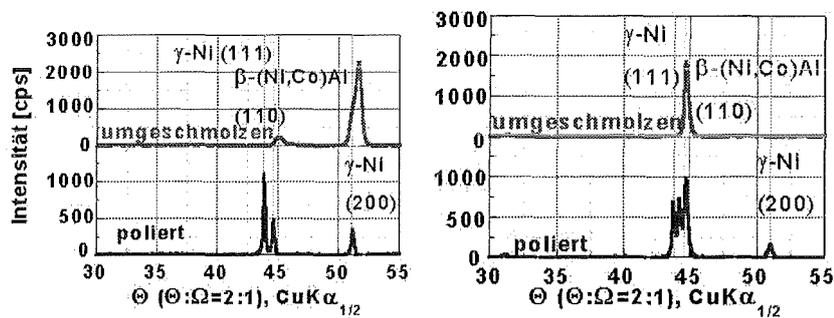


Abbildung 57: Phasenanalyse im Röntgendiffraktometer von CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlYRe (rechts).

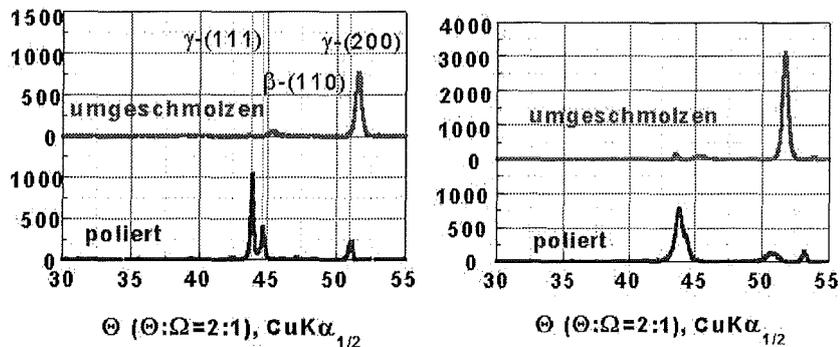


Abbildung 58: Phasenanalyse im Röntgendiffraktometer von NiCoCrAlY (links) und NiCrAlY (rechts).

Als einzige Legierung erstarrt NiCoCrAlYRe in der β - Phase. Auf den Oberflächen der umgeschmolzenen Legierungen (Abb. 59 und Abb. 60) sind Strukturen im sub - Mikrometerbereich zu erkennen. Die mit 50 nm feinsten Strukturgrößen weist nach der Ätzung NiCoCrAlYRe auf (Abb. 60

links). Die Strukturen der γ - Phasenbildner sind größer und bewegen sich im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ (CoNiCrAlY) bis $0,8 \mu\text{m}$ (NiCrAlY).

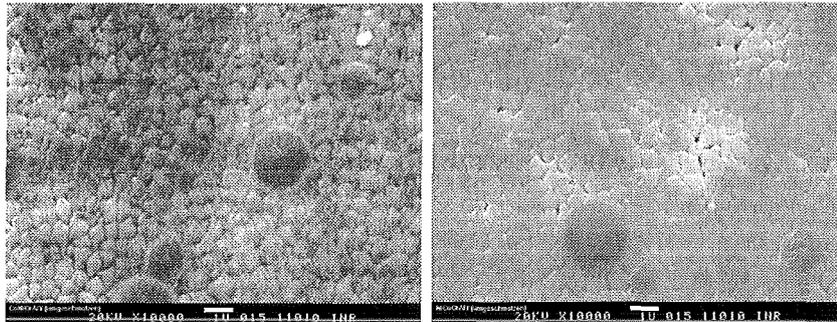


Abbildung 59: Oberflächen von CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlY (rechts) nach Umschmelzung. Die flachen Perlen sind Yttrium - reiche Aluminiumtröpfchen.

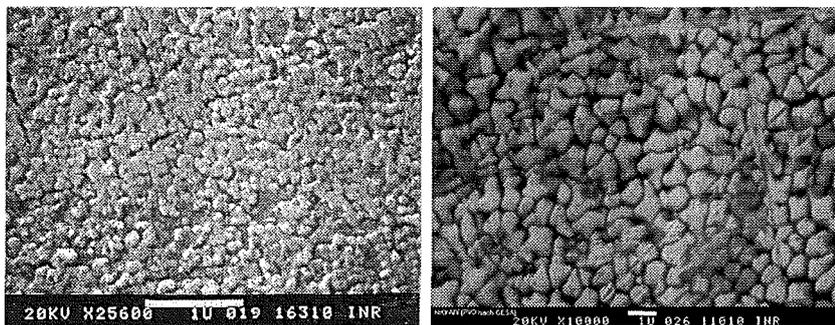


Abbildung 60: Oberflächen von NiCoCrAlYRe (links, mit Kohlenstoff besputtert) und NiCrAlY (rechts) nach der Umschmelzung.

Vergrößert man den Übergangsbereich von Schmelzschicht zum darunterliegenden Gefüge im Querschliff, zeigt sich eine homogene umgeschmolzene Schicht. Während im angrenzenden, unbehandelten Gefüge die $\beta - NiAl$ - Phase angeätzt wurde, konnte keine Struktur in der Schmelzschicht herausgearbeitet werden (Abb. 61). Dies deutet auf eine sehr feine, homogene Verteilung der β - Phase in der Schmelzschicht hin. Im EDS konnte bei keiner der umgeschmolzenen Legierungen ein Konzentrationsgradient festgestellt werden.

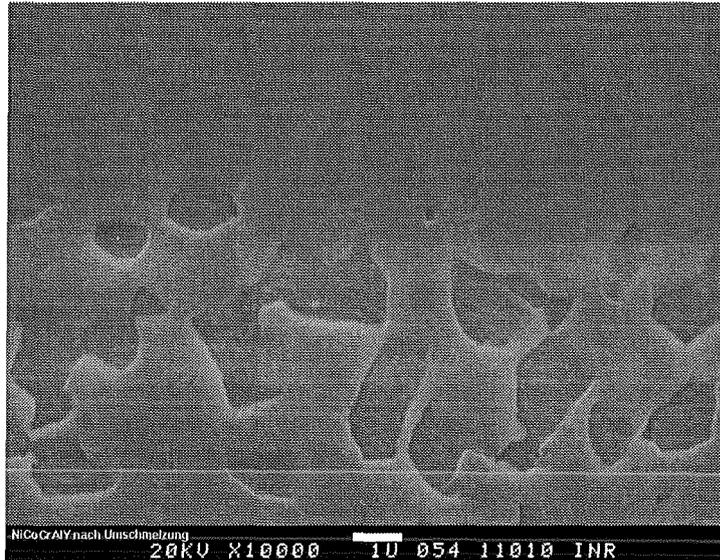


Abbildung 61: Übergang Schmelzschicht (oben) - ursprüngliches Gefüge (unten) bei NiCoCrAlY.

6.3.2 Anlaßverhalten

Bei den hohen Einsatztemperaturen um 950°C ist Rekristallisation der umgeschmolzenen Schicht zu erwarten. Um die Gefügeänderung von der Oxidation zu entkoppeln, wurde umgeschmolzenes CoNiCrAlY unter Schutzgas bei Temperaturen von 500°C für 24 h und 800°C für 3 h ausgelagert. Bei 500°C konnte weder im Querschliff noch im Röntgendiffraktometer eine Gefügeänderung festgestellt werden. Bei 800°C wandelt sich der breite $\beta\text{-NiAl}$ -Reflex in einen schmalen gleicher Intensität um (Abb. 62 rechts). Die starke Ausrichtung der γ -Phase bleibt bestehen. Im Querschliff ist eine säulenförmige Struktur senkrecht zur Oberfläche zu erkennen. Obwohl Rekristallisation auftritt, unterscheidet sich das Gefüge deutlich von der darunterliegenden porösen LPPS-Struktur.

6.3.3 Struktur nach Umschmelzung vorgewärmter Bereiche

Wenn eine sehr raue Oberfläche geglättet werden soll, können mehrere Bestrahlungen erforderlich sein. Folgen die Pulse schnell aufeinander, wird die Probe aufgeheizt. Dies hat zur Folge, daß sich die Abkühlung und die Erstar-

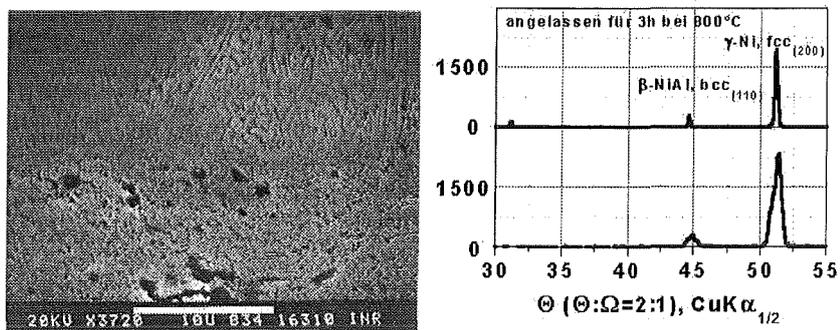


Abbildung 62: Umgeschmolzenes CoNiCrAlY nach 3 h bei 800 °C unter Schutzgas, im Querschliff links ist oben die Schmelzschicht und unten das poröse LPPS - Gefüge zu erkennen. Rechts die Änderung der Röntgenreflexe einer behandelten Probe durch das Anlassen (oben) im Vergleich zur behandelten Probe vor dem Anlassen (unten).

Die Schmelzschicht verlangsamt, wodurch Diffusionsprozesse begünstigt werden. Für die bei Raumtemperatur rißbildende Legierung NiCoCrAlYRe ist ein Vorheizen der Proben über ihren duktil - spröd - Übergang zur Rißvermeidung notwendig.

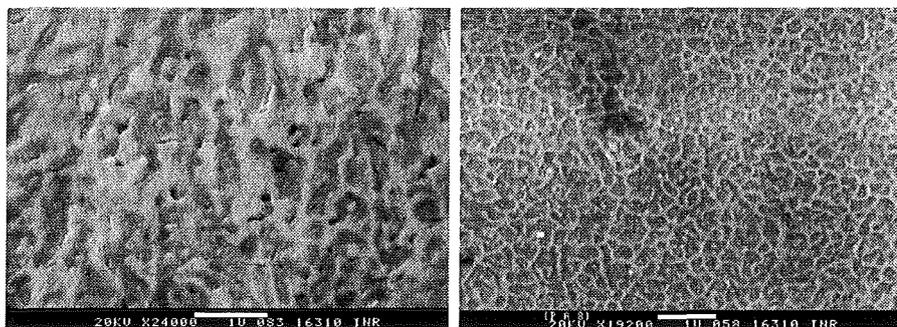


Abbildung 63: Bei 550 °C umgeschmolzenes NiCoCrAlYRe im Querschliff (links), polierte und angeätzte Oberfläche derselben Probe rechts.

Die Risse bleiben, bei 550 °C Targettemperatur, in der Schmelzschicht stecken, statt sich durch die gesamte Beschichtung bis zum Grundmaterial auszubreiten. Ein vollständige Unterdrückung der Risse konnte jedoch erst ab 700 °C erreicht werden.

Die Röntgenspektren im Diffraktometer zeigten keinen Unterschied zwischen vorgeheizter und nicht vorgeheizter Umschmelzung. Querschliff und

präparierte Oberfläche (Abb. 63) zeigen jedoch zwei Phasen, die als langgezogene Zellen senkrecht zur Oberfläche auszumachen sind. Die Struktur ist sehr fein, der Zellendurchmesser (dunkle Phase) beträgt $50 - 100 \text{ nm}$.

Durch die Bestrahlung von MCrAlY ist es möglich, eine sehr homogene Schmelzschicht zu erzeugen, die je nach Legierung mit einer ausgeprägten Texturierung in der γ - oder der β -Phase erstarrt. Die Deckschicht ist von ihren Porositäten befreit und eignet sich durch ihre geringen Rauhtiefen von $R_a < 1,5 \mu\text{m}$ für die Beschichtung mit einer EBPVD - ZrO_2 - Wärmedämmschicht. Normalerweise müssen hierzu die MCrAlY - Oberflächen auf ein $R_a < 2 \mu\text{m}$ poliert werden. Nur so wachsen die säulenförmigen ZrO_2 - Kristalle (Abb. 3, 4) der Wärmedämmschicht senkrecht zur Oberfläche auf. Diese spezielle Struktur hat den Vorteil einer exzellenten Thermoschockbeständigkeit, da sie auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten der darunterliegenden $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Schicht angepaßt ist.

6.4 Bildung und Wachstum der Oxidschicht

Durch die Elektronenpulsbestrahlung von MCrAlY lassen sich Oberflächen erzeugen, die sich stark von denen unbehandelter Proben unterscheiden. Statt des ursprünglich mikrokristallinen Gefüges wird eine Schmelzschicht erzeugt, in der die Reservoirphase $\beta - \text{NiAl}$ sehr fein und gleichmäßig verteilt ist. In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie sich das Oxidationsverhalten derart konditionierter Schutzschichtoberflächen von polierten LPPS - Oberflächen unterscheidet. Um den Praxisbezug der Oxidationsexperimente darzustellen, folgt zunächst eine kurze Beschreibung der Art des korrosiven Angriffs in der Gasturbine.

Unter Betriebsbedingungen in der stationären Gasturbine beträgt in der ersten Reihe die Oberflächentemperatur einer Turbinenschaufel an kritischen Stellen bis zu 950°C . Sie wird dabei sowohl den Verbrennungsgasen als auch der Kühlluft ausgesetzt; die Schutzschicht wird angegriffen. Das zur Verbrennung verwendete Erdgas zeichnet sich durch hohe Reinheit aus, wodurch sich nur wenig Salze oder Sulfide im Abgasstrom befinden. Der Angriff erfolgt im wesentlichen durch Sauerstoff und in geringem Maße durch Kohlenstoff.

Die Standzeitbegrenzung der Schutzschicht ist durch die Reaktion der Beschichtung mit Sauerstoff gegeben, der durch Diffusion in die Schutzschicht eindringt.

Im Labor werden Schutzschichten auf ihre Tauglichkeit stationär oder zyklisch an Luft geprüft. Hier werden die Proben im stationären Ofenteststand über lange Zeiträume untersucht. Dabei können zeitaufgelöst die Gewichtszunahme, die Schichtdicke im Querschliff, die auftretenden Phasen im Diffraktometer und die Zusammensetzung im REM/EDS bestimmt werden. Mit den Ergebnissen dieser Tests läßt sich das Oxidationsverhalten einer Beschichtung in der Gasturbine recht gut vorhersagen. Anhand dieser Oxidationstests wird die Weiterentwicklung der MCrAlY - Legierungen betrieben.

Die untersuchten LPPS - Proben weisen durch die unterschiedlichen Beschichtungsparameter eine stark variierende Porosität auf. Bei Gewichtsmessungen fällt die Oxidation von Poren mit Kontakt zur Materialoberfläche besonders ins Gewicht. Um die Untersuchungen unabhängig von der Beschichtungsqualität zu machen, wurde daher hier die Oxidationsrate mit Röntgendiffraktometrie und Schichtdickenbestimmung im Querschliff quantifiziert. Wegen der niedrigen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung wirken sich die oberflächennahen Poren im Diffraktometer nur geringfügig auf die Messung aus. Begleitet wurden die Messungen von Oberflächenaufnahmen, welche die Oxidmorphologie zeigen. Im zweiten Teil des Kapitels werden die Porositäten und ihr Einfluß auf das Oxidationsverhalten untersucht.

6.4.1 Oxidationskinetik

Im Röntgendiffraktometer werden die an der Probenoberfläche gebeugten Röntgenstrahlen gemessen. Durch Bestimmung der Intensität der Reflexe läßt sich die Dicke einer dünnen Oxidschicht quantifizieren. Die Schichten werden bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ stationär im Ofen an Luft ausgelagert und nach längeren Zeiträumen aus dem Ofen genommen, um sie im Diffraktometer zu analysieren. Daraus ergibt sich die Oxidationsrate als Funktion der Zeit.

Vor der Oxidation (Abb. 64 unten) sind nur die metallischen Phasen im Röntgendiffraktometer zu erkennen. Da das Metall an der Oberfläche

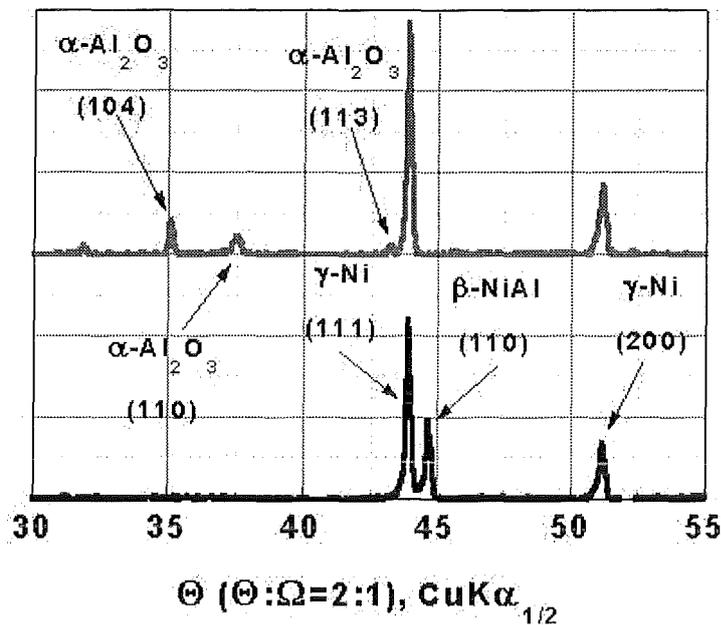


Abbildung 64: Vergleich (Röntgendiffraktometer/XRD) von CoNiCrAlY vor (unten) und nach (oben) 200 h Oxidation bei 950 °C.

Aluminium zur Oxidschichtbildung bereitstellt, wandelt sich $\beta - NiAl$ in $\gamma - (Ni, Co)$ um. Bereits nach 200 h Oxidation ist der β - Reflex verschwunden, es bildet sich die β - verarmte Zone unterhalb der Oxidschicht. Deutlich erkennbar sind die $\alpha - Al_2O_3$ - Linien, von denen die dritte (113) in der ansteigenden Flanke der metallischen γ - Phase bei $\theta = 43,4^\circ$ zu finden ist. Die $\alpha - Al_2O_3$ (104) - Linie hebt sich mit ihrer geringen Halbwertsbreite deutlich vom Untergrund ab und ist als Integral mit geringem Fehler auszuwerten. Trägt man die Röntgenspektren nach unterschiedlich langer Oxidation auf, ergibt sich das Bild in Abb. 65. Unten liegt das Spektrum der präparierten Proben ohne Oxidation, nach oben hin steigt die Expositionsdauer im Ofen bis auf 2000 h. Sowohl bei der polierten (links) als auch der umgeschmolzenen Probe (rechts) ist zu Beginn die $\beta - (Ni, Co)Al$ - Phase bei 45° auszumachen. Nach 200 h hat sie sich in die γ - Phase umgewandelt. Nach 2000 h ist der γ - Reflex der polierten Probe auf 80 % seines ursprünglichen Wertes zurückgegangen. Beim Durchlaufen der Oxidschicht, die in ihrer Dicke zunimmt, wird dem Röntgenstrahl etwas Intensität genommen.

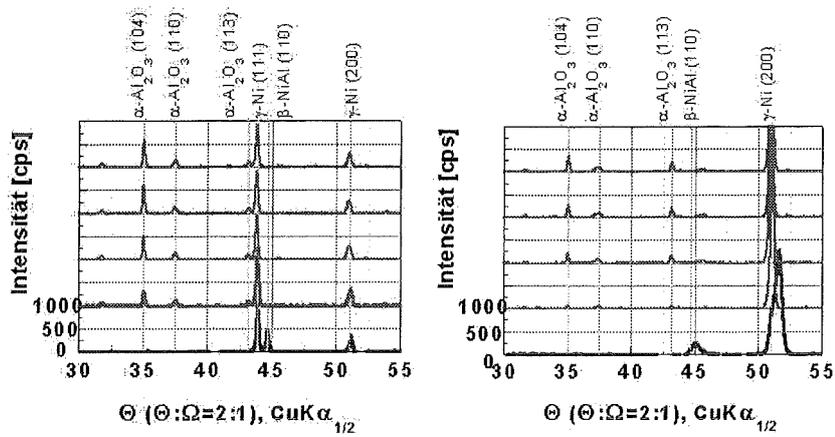


Abbildung 65: XRD - Spektren nach 0, 200, 800, 1400 und 2000 h (von unten nach oben) bei 950°C von poliertem (links) und behandeltem (rechts) NiCoCrAlY.

Beim Spektrum der umgeschmolzenen Probe (Abb. 65 rechts) fällt auf, daß die in (200) - Richtung erstarrte γ - Phase ihre Ausrichtung auch bei langen Expositionszeiten nicht verliert. Die Wachstumsrate der $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - (104) - Richtung ergibt sich aus der Integration der Reflexe zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Abb. 66).

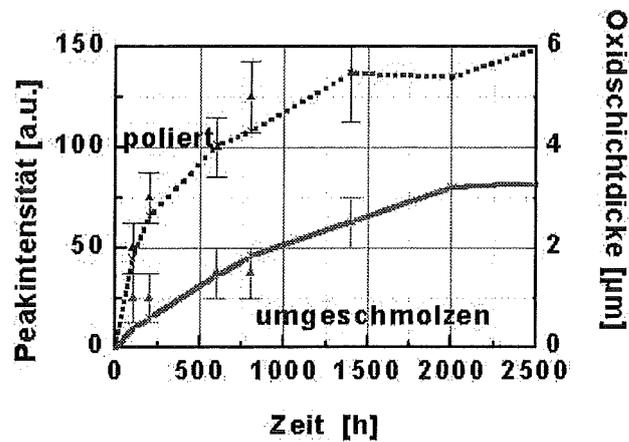


Abbildung 66: Wachstum von $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - (104) bei 950°C im Diffraktometer (Kurven) und Oxidschichtdicke im Querschliff (Meßpunkte).

Die Integration eines einzigen Reflexes reicht unter Umständen nicht zur Charakterisierung der Schichtdicke aus. Bei gerichtetem Aufwachsen können für die bevorzugte Kristallebenen alle Kristallite die Bragg - Bedingung

erfüllen. Man mißt Intensitäten, die stark von denen polykristallinen Materials abweichen. Außerdem kann sich die Ausrichtung mit der Zeit ändern, wodurch das Meßergebnis weiter verfälscht wird. Aus diesem Grund wurden die Oxidschichtdicken im Querschliff regelmäßig für die polierten und die umgeschmolzenen Proben gemessen. Das Wachstum des α - (104) - Reflexes stimmt in seiner Kinetik sowohl für polierte als auch für umgeschmolzene Proben gut mit der Zunahme der Oxidschichtdicke speziell für längere Exposition im Ofen überein (Abb. 67). Deshalb kann die Oxidationsrate bei den untersuchten Oxidschichten durchaus aus der Intensitätszunahme des α - (104) - Reflexes abgeleitet werden.

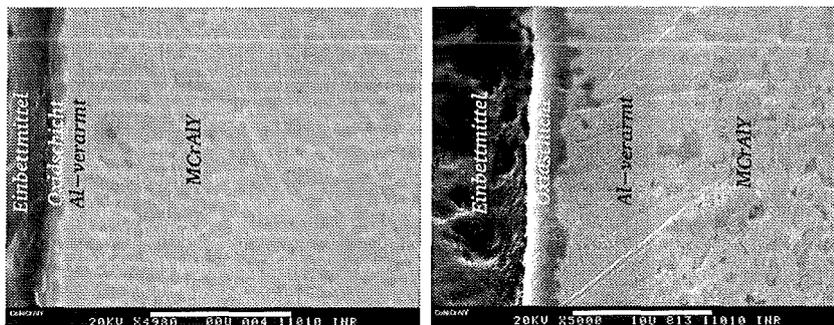


Abbildung 67: Querschliff von CoNiCrAlY mit (links) und ohne Umschmelzung nach 200 h Oxidation bei 950 °C (REM 5000x).

Im Querschliff nach 200h Oxidation ist bei der Probe, deren Oberfläche lediglich poliert wurde (Abb. 67 rechts), eine Oxidschicht von rund $3\mu\text{m}$ Dicke zu erkennen. Die β - verarmte Zone mißt $8\mu\text{m}$, gefolgt von bereits rekristallisiertem Ausgangsgefüge; die ursprüngliche Struktur ist deutlich feiner, siehe Abb. 40. Auf der umgeschmolzenen Probe ist eine erheblich dünnere Oxidschicht mit einer Dicke von etwa $1\mu\text{m}$ gewachsen, gefolgt von der nur $2\mu\text{m}$ tiefen, β - verarmten Zone. Darunter liegt die rekristallisierte Schmelzschicht; die β - Kristallite haben sich bevorzugt senkrecht zur Oberfläche ausgebildet.

Die parabolische Oxidationsrate $k = x \frac{dx}{dt}$ (Gleichung 1) für polierte und umgeschmolzene Proben ist in Abb. 68 dargestellt. Bei der umgeschmolzenen Probe bewegt sich die Oxidationsrate um $4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$. Sie zeigt damit von Beginn an ein recht konstantes Verhalten. Das parabolische Oxidations-

gesetz, also die Proportionalität von Oxidwachstum zur Oxidschichtdicke, ist damit ein korrekter Ansatz zur Beschreibung der Oxidation umgeschmolzener Proben. Im Gegensatz dazu entwickelt die polierte Probe zu Beginn der Oxidation eine sehr hohe Dynamik, ihre Oxidationsrate fällt kontinuierlich im Lauf der Zeit von $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ auf rund $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ nach 1500 h ab.

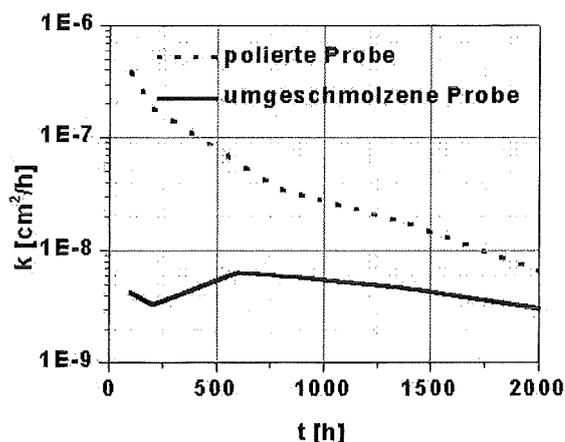


Abbildung 68: Zeitabhängigkeit der parabolischen Oxidationsrate k für poliertes und umgeschmolzenes CoNiCrAlY bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da im Zeitraum zwischen 1500 h und 2000 h größere Abplatzungen auf der polierten Probe die Intensität des α - (104) - Reflexes mindern, ist der letzte Wert von $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ nicht aussagekräftig. Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß das parabolische Oxidationsgesetz für umgeschmolzene Proben in guter Näherung gültig ist, für polierte Proben dagegen nicht.

Um die zeitliche Entwicklung der Ausrichtung der Aluminiumoxidkristalle zu beschreiben, sind in Abb. 69 die Reflexe von α -(104) und α -(110) ins Verhältnis gesetzt worden. Der α -(110) - Reflex ist dabei nicht vom schwächeren θ -(104) - Reflex zu trennen; die Ergebnisse sind daher nur qualitativ zu werten. Die polierte Probe zeigt nach 500 h Werte, die dem theoretischen Intensitätsverhältnis für polykristallines $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ nach JCPDS 10-173 (90:40) in etwa entspricht. Im Gegensatz dazu zeigt die umgeschmolzene Probe eine Ausrichtung in der 110 - Richtung. Sie wird mit der Zeit kleiner, erreicht aber

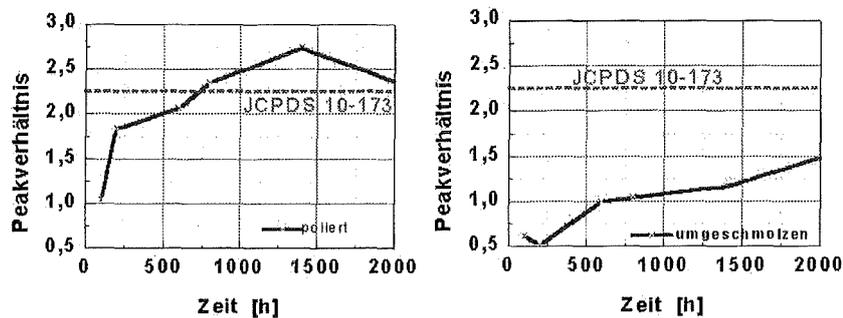


Abbildung 69: Zeitliche Entwicklung des Intensitätsverhältnisses der α - (104)/ α - (110) - Reflexe im Röntgendiffraktometer.

auch nach 2500 h noch nicht den theoretischen Wert von 2,25. Es wird daraus der Schluß gezogen, daß sich in der Startphase der Oxidation α - Al_2O_3 mit einer Vorzugsrichtung bildet. Bei polierten Proben geht die Ausrichtung innerhalb einiger hundert Stunden verloren, was darauf zurückzuführen ist, daß die Oxidschicht weniger durch Kristallwachstum an der Grenzfläche Oxid - Metall wächst, sondern daß sich neue Kristallite ohne Vorzugsrichtung bilden, also innere Oxidation auftritt. Daraus resultiert auch das rauhe Erscheinungsbild der Grenzfläche im Querschliff der zuvor polierten, dann für 200 h oxidierten Probe in Abb. 67 (rechts). Nach der Umschmelzung ist auch nach 2000 h noch die Vorzugsrichtung vorhanden, hier wachsen die zu Beginn entstandenen Oxidkristalle bevorzugt an der Grenzfläche Oxid - Metall weiter nach innen.

Die Oxidationsraten zeigen, daß die Elektronenpulsbehandlung zu Deckschichten führen kann, die einen erheblich reduzierten Oxidationsangriff aufweisen. Auffällig ist, daß die gemessene parabolische Oxidationsrate bei umgeschmolzenen Proben in guter Näherung zeitunabhängig ist. Im Gegensatz zur polierten Probe entspricht sie dem einfachen Ansatz zur parabolischen Oxidation in Gleichung 1. Die polierte Oberfläche zeigt eine zu Beginn sehr hohe Oxidationsrate, die mit der Zeit um mehr als eine Größenordnung abnimmt, aber auch nach langen Zeiträumen immer noch deutlich über der von umgeschmolzenem MCrAlY liegt. Dieses Abfallen der parabolischen Oxidationsrate ist typisch für polierte MCrAlY - Oberflächen und wird auf Bildung anderer Al_2O_3 - Modifikationen zu Beginn der Oxidation zurückgeführt.

6.4.2 Morphologie der Oxidschicht

Die Oberflächen der Oxidschichten nach 200 h bei 950 °C (CoNiCrAlY) sind in Abb. 70 dargestellt.

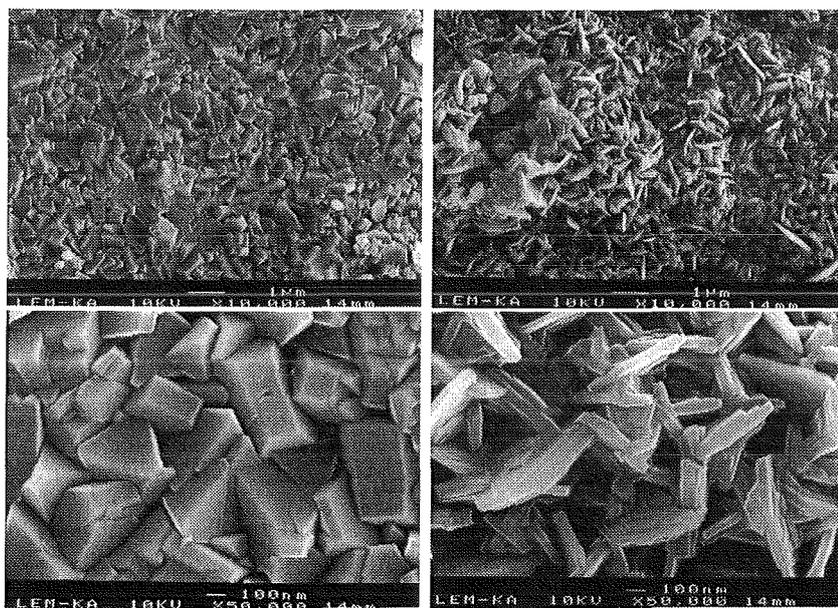


Abbildung 70: Oberfläche (REM) der Oxide nach 200 h bei 950 °C bei 10000x (oben) und 50000x Vergrößerung. Links: umgeschmolzene Oberfläche. Rechts: polierte Oberfläche.

Während auf den umgeschmolzenen Proben eine dichte Oxidschicht aus ineinander verwachsenen Kristalliten zu beobachten ist, zeigt die polierte Probe eine Art verschachtelte Plättchenstruktur. Plättchenstrukturen sind typisch für das Wachstum von $\theta - Al_2O_3$. Sie bieten wegen der Zwischenräume keine Barriere gegen angreifenden Sauerstoff. Auf der umgeschmolzenen Probe wächst so von Anfang an eine dichte Oxidhaut, die guten Oxidationsschutz gewährleistet.

Die Plättchen behindern sich in ihrem Wachstum, es kommt zu Wachstumsspannungen. Diese sind ein Grund für das frühzeitige Abplatzen der Plättchenstruktur, welches auf der Probe in Abb. 71 (rechts) zu beobachten ist. Das abplatzende Aluminiumoxid bedeutet verlorenes Aluminium für die Reservoirschicht und verkürzt daher ihre Standzeit.

Die Stelle mit dem abgeplatzten Oxid auf der polierten Probe durchmisst

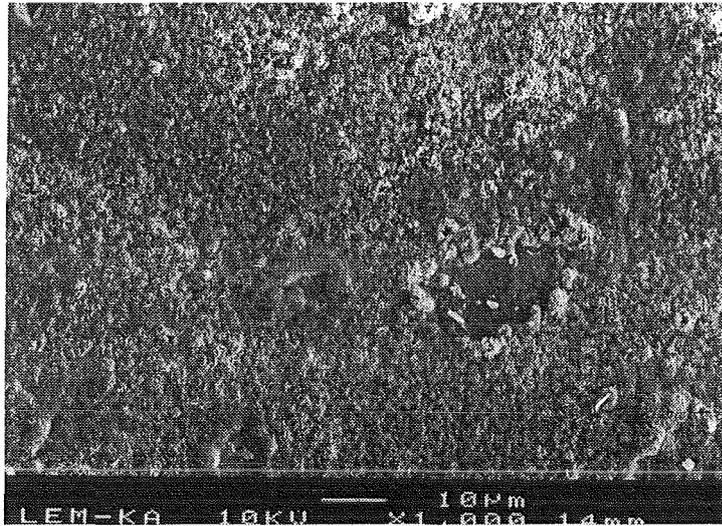


Abbildung 71: Erste Abplatzungen im REM (Oberflächenaufnahme) auf poliertem CoNiCrAlY nach 200 h Oxidation bei 950 °C.

etwa 10 μm . Dort sind keine Plättchenstrukturen zu beobachten sondern ein dichtes Oxid, das die Oberfläche gegen den Oxidationsangriff schützt. Aus dem Höhenunterschied läßt sich abschätzen, daß die Plättchenstruktur etwa einen Mikrometer hoch ist. Beim darunterliegenden Oxid handelt es sich um $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Kristallite, die eine Schicht der Dicke 2 μm (Querschliff in Abb. 67 rechts) bilden. Unterhalb der Plättchenstruktur befindet sich also eine geschlossene $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Schicht. Das Abfallen der Oxidationsrate für polierte Proben in Abb. 68 ist darauf zurückzuführen, daß nach einem gewissen Zeitraum an der Grenzfläche Oxid - Metall auch hier ein dichtes Aluminiumoxid entsteht. Nach 1400 h bei 950 °C ergeben der Querschliff den in Abb. 72 gezeigten Vergleich der Oxidschichtdicken und -strukturen.

Auf der umgeschmolzenen Schicht hat sich eine Oxidschicht homogener Dicke entwickelt, was für eine gleichmäßige Oxidation der Oberfläche spricht. Im Gegensatz dazu zeigt die zuvor polierte Probe eine erheblich dickere Oxidschicht mit deutlich erkennbaren, zum Teil sehr tiefen Oxidwurzeln. Dies spiegelt sich auch in der Dicke $\beta - \text{NiAl}$ - verarmten Zone wider. Durch das starke Oxidwachstum ist ein schnelles Erreichen der kritischen Oxidschichtdicke (um 8 μm) zu erwarten, ab der massive Spallation des Oxids eintritt (Abb. 10).

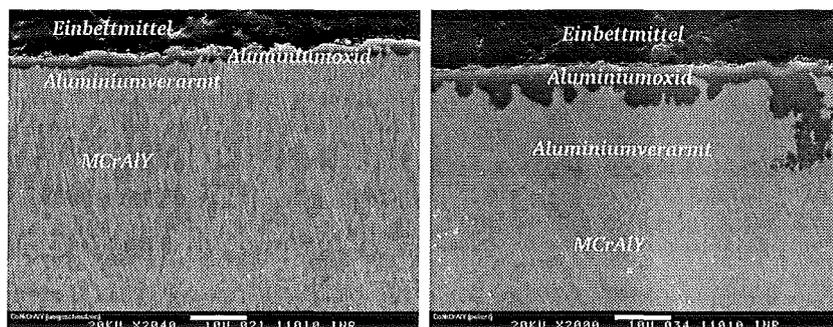


Abbildung 72: Querschliff von CoNiCrAlY mit (links) und ohne Umschmelzung (rechts) nach 1400 h Oxidation bei 950 °C (REM).

Neben CoNiCrAlY erstarrt auch die Legierung NiCoCrAlY in einer stark ausgerichteten γ -(200) - Richtung. Der $\alpha - Al_2O_3$ -(104) - Reflex ergibt integriert als Funktion der Zeit in seiner Intensität eine vergleichbare Kinetik wie beim behandelten CoNiCrAlY (Abb. 73).

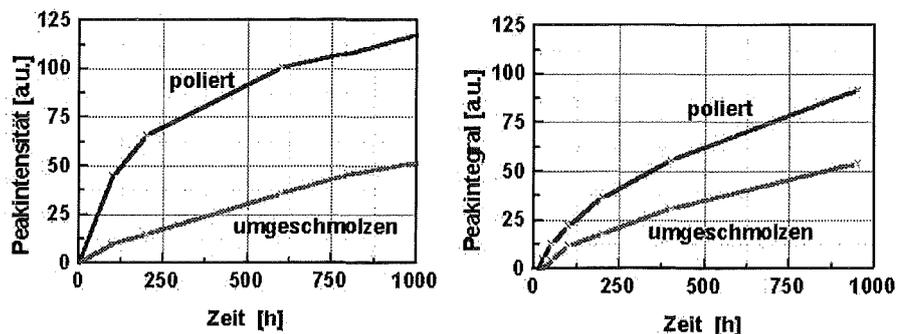


Abbildung 73: Wachstumskinetik (XRD) von $\alpha - Al_2O_3$ -(104) bei CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlY (rechts).

Nach 1000 h Oxidation liegen bei den umgeschmolzenen Proben die Integrale der α -(104) - Reflexe ähnlich hoch. Auf den behandelten Legierungen tritt die dichte Oxidstruktur auf. Die Abmischungsverhältnisse von *Ni*, *Co* und *Cr* lassen sich innerhalb gewisser Grenzen, es dürfen keine neuen Phasen auftreten, variieren, ohne daß sich die Oxidationsrate ändert. Der so gewonnen Freiheitsgrad läßt sich zum Beispiel zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften oder des Korrosionsverhaltens im Teillastbetrieb (hier treten niedrigere Oberflächentemperaturen auf, durch Kondensation kommt es zu

sulfatinduzierter Korrosion) nützen.

Unter den lediglich polierten Proben schneidet NiCoCrAlY besser ab, bei CoNiCrAlY führen die ersten Abplatzungen zu einem unruhigen Signalverlauf nach 600 *h* (Abb. 73). Die Oberflächenaufnahmen von poliertem NiCoCrAlY (Abb. 74) zeigen nach 200 *h* eine andere Oxidmorphologie als CoNiCrAlY (Abb. 70). In Abb. 74 (rechts) sind die Plättchenstrukturen in räumlich voneinander getrennten Knollen gebündelt.

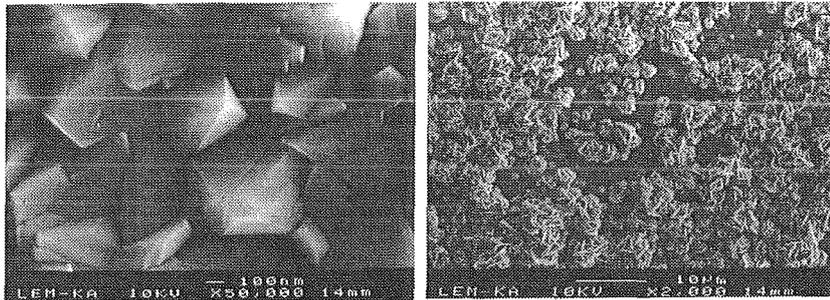


Abbildung 74: Oberfläche von umgeschmolzenem (links) und poliertem (rechts) NiCoCrAlY nach 200 *h* Oxidation bei 950 °C an Luft.

Vergleicht man die Oberflächen mit der Mikrostruktur im Querschliff (Abb. 40 und 42), zeigt sich, daß die Unterschiede in der Morphologie der Oxidschicht strukturelle Ursachen haben. Auf einem groben Mikrogefüge wächst auch ein plättchenförmiges, grobes Oxid. CoNiCrAlY weist eine erheblich feinere Phasenverteilung als NiCoCrAlY auf. Durch Anlassen von CoNiCrAlY für 20 *h* bzw. 200 *h* bei 950 °C und anschließender Politur ist es möglich, gröbere metallische Strukturen zu erzeugen. In Abb. 75 ist der Vergleich von Mikrostruktur der metallischen Phasen vor der Oxidation und der Oxidstruktur nach 200 *h* Oxidation aufgeführt.

Mit zunehmender Korngröße läßt sich wie bei NiCoCrAlY das Oxid in zwei Bereiche unterteilen: in einen mit der groben Plättchenstruktur und einen anderen mit Kristalliten, die eine dichte Oxidschicht bilden. Die feinen Kristallite (Abb. 76) weisen ebenfalls Plättchenstruktur auf, die jedoch so fein sein kann, daß eine recht dichte Oberfläche entsteht (Abb. 76 mitte). Neben den sehr grob strukturierten Plättchen (Abb. 76 links) ist ein Übergangsbereich (Abb. 76 rechts) auszumachen, in dem die Plättchenstruktur

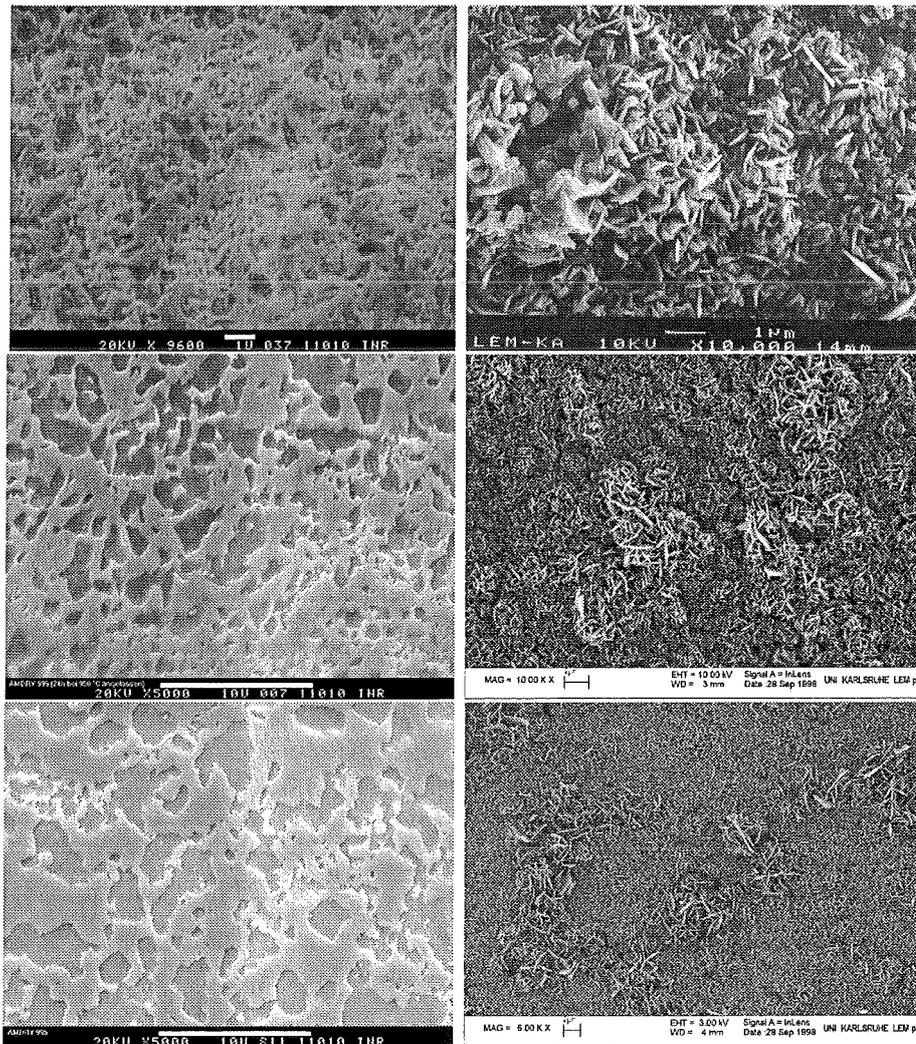


Abbildung 75: Einfluß der Korngrößen der metallischen Phasen an der Oberfläche vor der Oxidation (links) auf die Oxidstruktur nach 200 h Oxidation bei 950 °C (rechts).

größer wird.

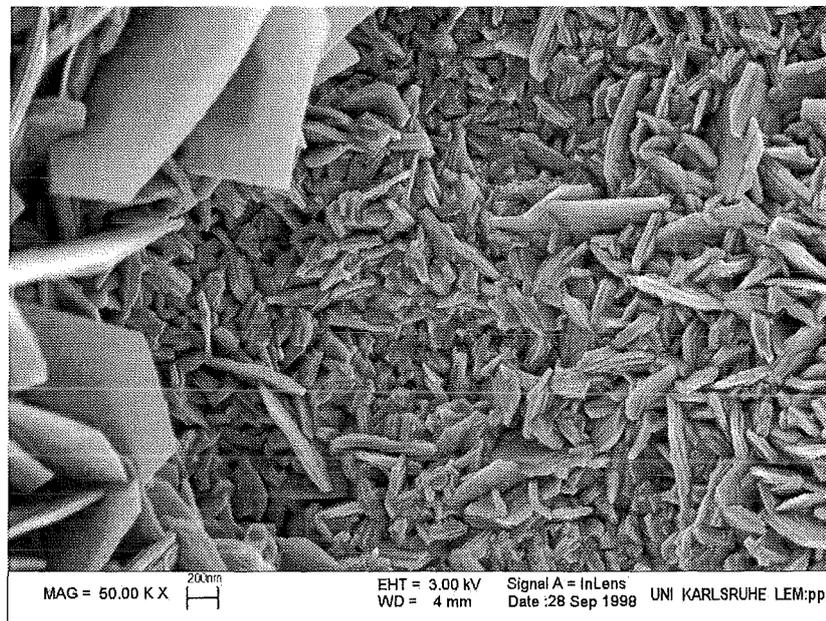


Abbildung 76: Feines Oxid auf angelassenem CoNiCrAlY.

Beim Aufwachsen der groben Struktur behindern sich die Plättchen gegenseitig, es kommt zu Wachstumsspannungen. Diese führen zu gekrümmten Plättchen (Abb. 77) und lösen im Lauf der Zeit erste Abplatzungen des Oxids aus. Eine stärkere Krümmung als in Abb. 77 konnte nicht beobachtet werden, vermutlich brechen die Plättchen bei stärkerer Verformung. Der negative Effekt dieser Plättchen besteht zum einen darin, daß das darin gebundene Aluminium keinen Beitrag zum Schutz des Metalls liefert. Darüberhinaus neigen die Plättchenstrukturen zum Abplatzen aufgrund von Wachstumsspannungen.

Neben der Untersuchung der Legierungen CoNiCrAlY und NiCoCrAlY erfolgte auch die von NiCoCrAlY_{Re} und NiCrAlY. Im Vergleich der Wachstumskurven in Abb. 78 zeigt umgeschmolzenes NiCrAlY, im Gegensatz zur polierten Legierung, ein gleichmäßiges Wachstum. Das Integral des α -(104) - Reflexes aus der Röntgendiffraktometermessung liegt nach 1000 h knapp unterhalb derer von CoNiCrAlY und NiCoCrAlY. Der ungleichmäßige Verlauf bei der polierten Probe zeigt, daß die Legierung schon zu einem sehr frühen

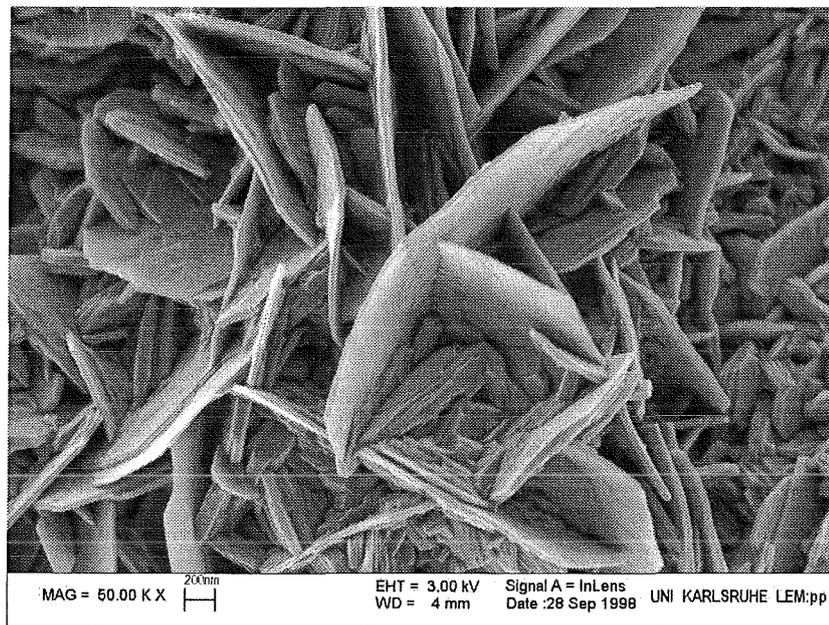


Abbildung 77: Grobes Oxid mit Wachstumsspannungen auf angelassenem CoNi-CrAlY (200 h bei 800 °C) .

Zeitpunkt zur Spallation ihrer Oxidschicht neigt.

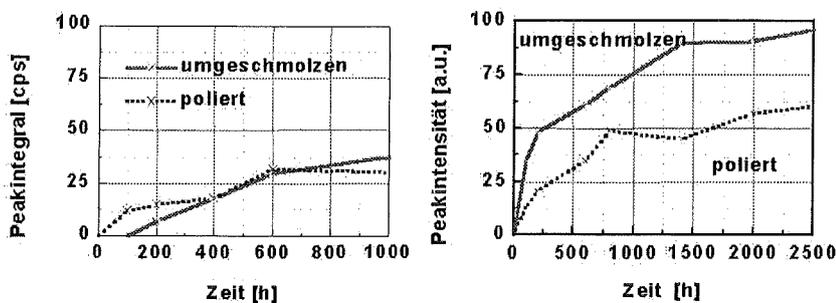


Abbildung 78: Wachstum (XRD) von $\alpha - Al_2O_3$ -(104) auf NiCrAlY (links) und auf NiCoCrAlYRe (rechts) bei 950 °C an Luft.

NiCoCrAlYRe erstarrt, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Legierungen, in der $\beta-NiAl$ - Phase. Trotz des auftretenden Rißnetzwerks wurden diese Proben ebenfalls im Ofen ausgelagert. Die Messung des α -(104) - Reflexes ist hier ungünstig; die Rißflanken oxidieren, kleinere Risse heilen aus und füllen sich mit Aluminium. Dies stellt sich in Abb. 78 (rechts) als eine scheinbar hohe Wachstumsrate dar. Im Gegensatz zur polierten Probe, bei

der Spallation der Oxidschicht zu unruhigem Signalverlauf führt, zeigt die umgeschmolzenen Probe einen stetigeren Verlauf. Obwohl die Wachstumsrate in Abb. 78 höher erscheint, ist im Querschliff nach 200 h zu erkennen, daß die Oxidschichten zwischen den Rissen etwa gleich dick sind (Abb. 79).

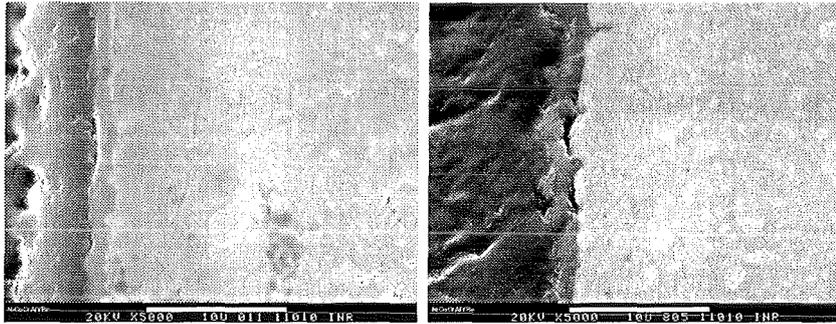


Abbildung 79: Querschliff von NiCoCrAlYRe mit (links) und ohne Umschmelzung (rechts) nach 200 h Oxidation bei 950 °C.

Während auf der umgeschmolzenen Oberfläche das Oxid direkt auf dem Metall liegt, treten auf der polierten Oberfläche zwei kleine Ablösungen und erste Ansätze von Oxidwurzeln auf (Abb. 80).

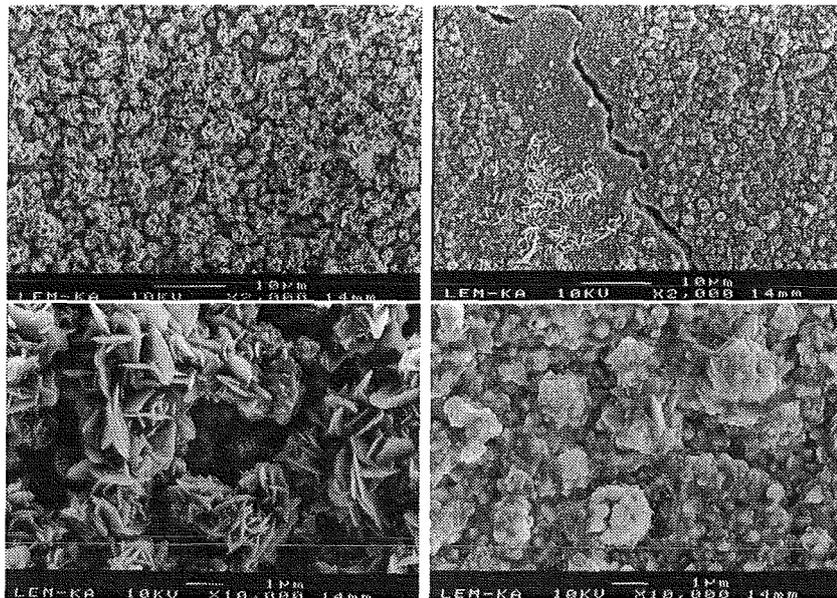


Abbildung 80: Oberflächenaufnahme der Oxidschicht auf polierten (links) und umgeschmolzenem (rechts) NiCoCrAlYRe nach 200 h bei 950 °C.

Während auf der polierten Oberfläche das Oxid dem von poliertem NiCoCrAlY ähnelt, sind auf der umgeschmolzenen Probe zwei Bereiche auszumachen: in der Nähe des Risses wächst ein glattes Oxid, weiter entfernt erscheint es knollenförmig. Die Ribbildung kann wie bereits beschrieben durch Vorheizen der Probe unterdrückt werden. Das knollenförmige Oxid scheint eine Übergangsstruktur zwischen den $\theta - Al_2O_3$ - Plättchen und der dichten $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht, wie sie bei umgeschmolzenem CoNiCrAlY beobachtet wurde, zu sein.

Abplatzungen auf der Oberfläche führen bei den polierten Proben zu einem unregelmäßigen Signalverlauf (Abb. 78) und sind auf die mangelnde mechanische Stabilität der $\theta - Al_2O_3$ - Plättchenstrukturen zurückzuführen. Nach 600 h haben sich große Bereiche dieses Oxids abgelöst (Abb. 81).

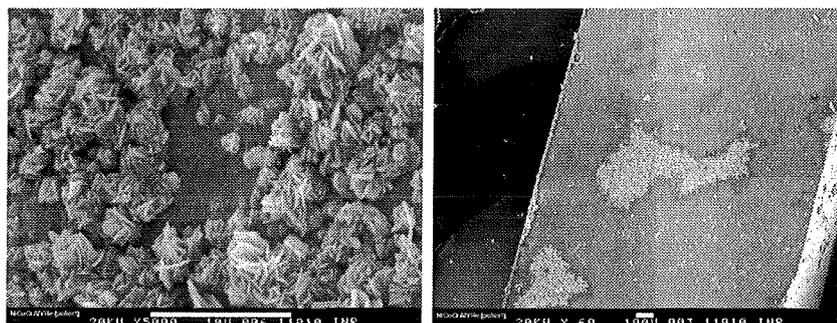


Abbildung 81: Lokale (links) und großflächige Abplatzungen bei der Oxidation von poliertem NiCoCrAlYRe nach 600 h bei 950 °C.

Für die die Oxidationskinetik der untersuchten Legierungen läßt sich aussagen, daß die Umschmelzung auf den Legierungen am günstigsten ist, die gerichtet in der γ - Phase erstarren, da bei diesen Legierungen ist ein Aufheizen kurz vor der Bestrahlung unnötig ist. Es fällt auf, daß das parabolische Wachstumsgesetz nach Wagner für die umgeschmolzene CoNiCrAlY - Schicht die Wachstumskinetik erstaunlich gut wiedergibt. Die Oberflächenaufnahmen zeigen dann auch, daß sich auf Schmelzschichten im Gegensatz zu der Plättchenstruktur auf polierten Proben eine dichte $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht ausbildet, die den Oxidationsangriff wirkungsvoll hemmt und nicht zum Abplatzen durch Spannungen neigt.

6.4.3 Defekte in der Oxidschicht

Die Messungen der Oxidationskinetik wurden mit Röntgendiffraktometrie und der Analyse der Schichtdicken durchgeführt. Damit sollte der Einfluß der Beschichtungsqualität und den damit verbundenen Poren, die bei den untersuchten Proben unterschiedlich stark ausgeprägt sind, möglichst unterdrückt werden. Da LPPS - Beschichtungen jedoch prinzipiell nicht porenfrei sind, soll im folgenden detailliert auf lokale, herstellungsbedingte Defekte in der Oxidschicht eingegangen werden. Bevor der Einfluß der Oxidation von Poren dargestellt wird, erfolgt die Beschreibung der Oxidation der α - Phase, die bei NiCoCrAlYRe auftritt.

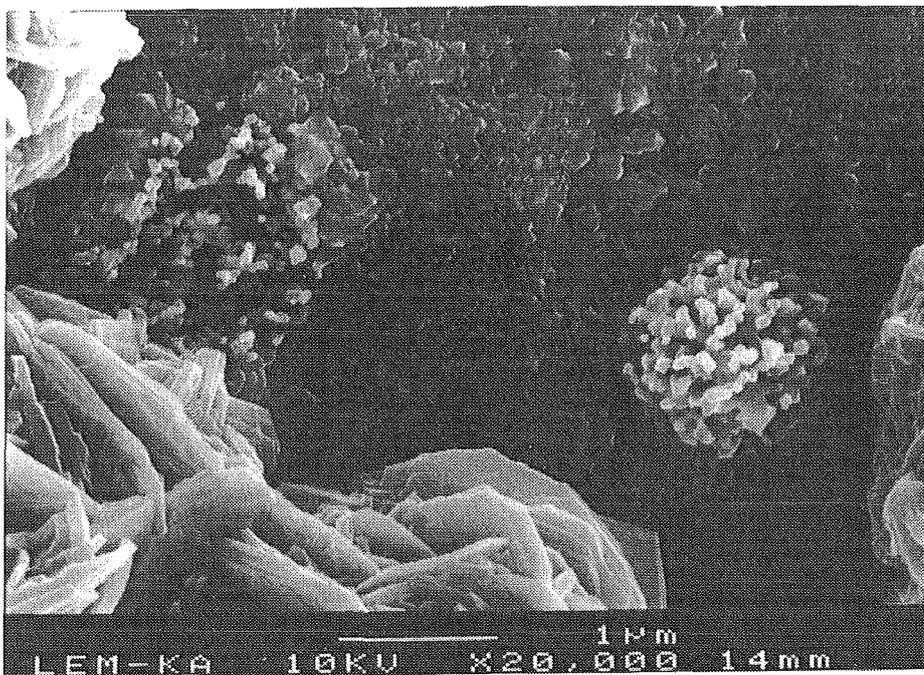


Abbildung 82: Spinellwachstum auf der $\alpha - Cr$ - Phase.

Die Legierung NiCoCrAlYRe besteht aus $\beta - NiAl$, $\gamma - Ni$ und $\alpha - Cr$. Es zeigt sich in Abb. 82, daß sich die $\alpha - Cr$ - Phase ungünstig für die Oxidschichtbildung auswirkt. Zwischen den Blattstrukturen sind kleine Bereiche mit Spinellen ($NiCr_2O_4$) zu erkennen. Wie in Abb. 7 und 8 (S. 19) zu erkennen ist, führt eine zu geringe Aluminiumkonzentration zur Bildung dieser

Spinelle. Die Größe entspricht der der $\alpha - Cr$ - Phase vor der Oxidation. Das überschüssige Cr_2O_3 ist zu CrO_3 dissoziiert und verdampft. Die daraus resultierende poröse Oxidstruktur schwächt die Oxidschicht.

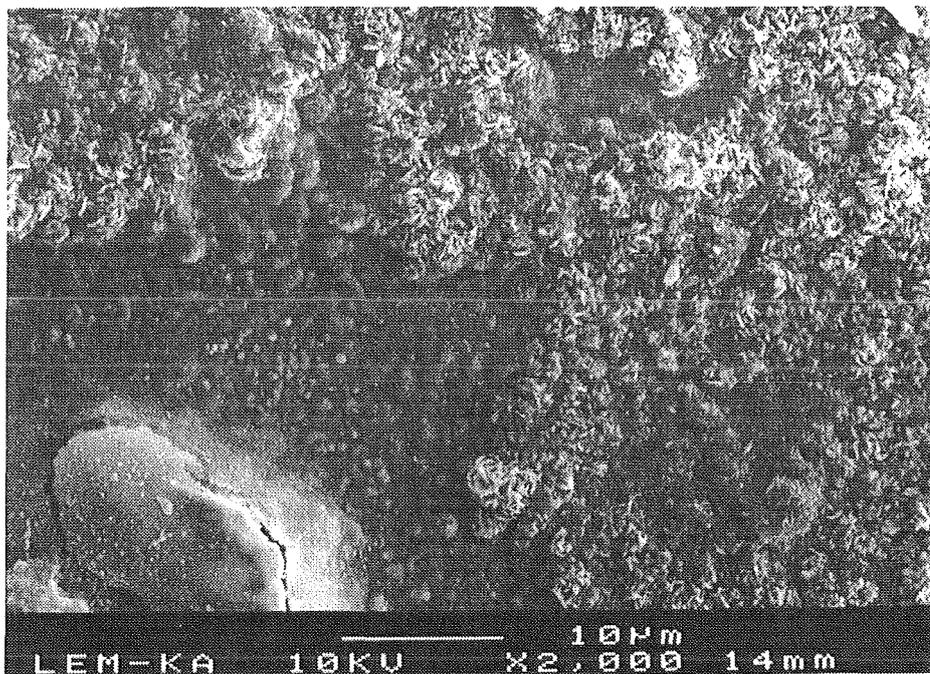


Abbildung 83: Abplatzung eines Porendeckels auf CoNiCrAlY.

Neben den Abplatzungen der plättchenartigen $\theta - Al_2O_3$ - Struktur führen Poren in Oberflächennähe zum schnellen Versagen der Oxidschicht. Zwischen Pore und Materialoberfläche ist dann nur wenig Material und damit wenig Aluminiumreservoir. Die Aluminiumverarmung erreicht schnell den kritischen Punkt, ab dem Spinellbildung einsetzt. Durch die mechanische Inkompatibilität bei Temperaturwechseln von Al_2O_3 mit Spinellen löst sich die schützende Aluminiumoxidschicht vom darunterliegenden Oxid. Der Porendecke wird dadurch porös und wird durchlässig für Sauerstoff: dann oxidiert das Poreninnere, binnen kurzer Zeit kommt es zu Ribbildung am Rand des Porendeckels und zum Abplatzen größerer Flächen (Abb. 83). Es ist auffällig, daß sich die plättchenartige Struktur um die Pore abgelöst hat. Die ungünstige Oxidation des Porendeckels wirkt als eine Art Keim für die Spallation der Plättchenstruktur.

Auf dem Porendeckel sind zunächst grobe Mischoxide vom Typ $(Ni, Co)O$ zu erkennen (Abb. 84). Sie unterscheiden sich deutlich in ihrem Erscheinungsbild von den viel feineren, aber porösen Spinellstrukturen. Der Nachweis der Oxidzusammensetzungen erfolgte im EDS.

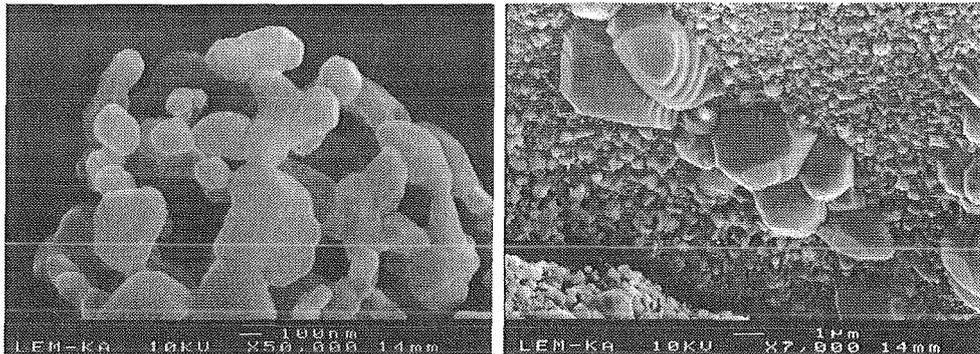


Abbildung 84: Spinelle (links) und Mischoxide des Typs $(Ni, Co)O$ auf dem Porendeckel.

Wie bereits erwähnt, werden in der Praxis MCrAlY - Oberflächen nur für den Einsatz mit EBPVD - Wärmedämmschichten poliert. Da dieses Verfahren zeitaufwendig und teuer ist, werden Beschichtungen, die ohne Wärmedämmschicht ausschließlich dem Oxidationsschutz dienen, lediglich kugelstrahlgeglättet. Darauf folgt eine Wärmebehandlung unter Schutzgas, was zu hohen Chrom - Konzentrationen an der Oberfläche führt. Es kommt zur Bildung von Oxidmultilayern, jeweils abwechselnd aus Cr_2O_3 und Al_2O_3 (Abb. 85). Wegen unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften platzen diese Schichten nach rund 500 h Oxidation ab, danach bildet sich eine homogene $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht aus. Das dadurch verlorene Al setzt die Standzeit der Beschichtung herab.

Der Vorteil einer Umschmelzung solch wärmebehandelter Probe liegt darin, daß sich die Schmelze durchmischen kann, so daß nach der Erstarrung eine solch ungünstige Zusammensetzung an der Oberfläche nicht mehr auftritt.

Die Elektronenpulsumschmelzung führt zusammenfassend bei MCrAlY zu einer ganzen Reihe von Veränderungen. Zunächst wird die Oberfläche auf ein $R_a < 1,5 \mu m$ geglättet. Dadurch ließe sich der Verfahrensschritt des Glättens und Polierens für die Vorbereitung der Beschichtung mit ei-



Abbildung 85: Aufbau der Oxidschicht auf einer mechanisch geglätteten und wärmebehandelten Probe nach 200 h Oxidation bei 950 °C.

ner Wärmedämmschicht ersetzen. Der zweite Vorteil ist die Erzeugung einer homogenen Schmelzschicht, die bei der Oxidation zu feineren, dichteren und stabileren Oxidstrukturen führt. Da ab einer kritischen Oxidschichtdicke (ca. 10 μm) die Spallationswahrscheinlichkeit stark zunimmt, wird dies standzeiterhöhend wirken. Bei der hohen Einsatztemperatur kommt es schnell zu Rekristallisation der $\beta - \text{NiAl}$ - Phase in der Schmelzschicht. Dennoch bleiben die Strukturen für die Oxidschichtbildung ausreichend klein. Der dritte Vorteil ist die Beseitigung von Poren in Oberflächennähe, wo sie die Oxidschichtbildung deutlich verschlechtern und zur Bildung von mechanisch instabilen Spinellen führen. Diese Poren sind während des Beschichtungsprozesses nicht zu vermeiden und bedeuten eine erhebliche Schwächung der Oxidschicht, Abplatzungen sind die Folge. Der vierte Vorteil ist, daß die Behandlung nach der Wärmebehandlung erfolgen kann. Die Durchmischung der Schmelze verhindert, daß hohe Chromkonzentrationen an der Oberfläche zur Ausbildung von mehreren Oxidschichten unterschiedlicher Zusammensetzung führen. Diese Strukturveränderung ist für den Einsatz von MCrAlY als Oxidationsschutzschicht günstig.

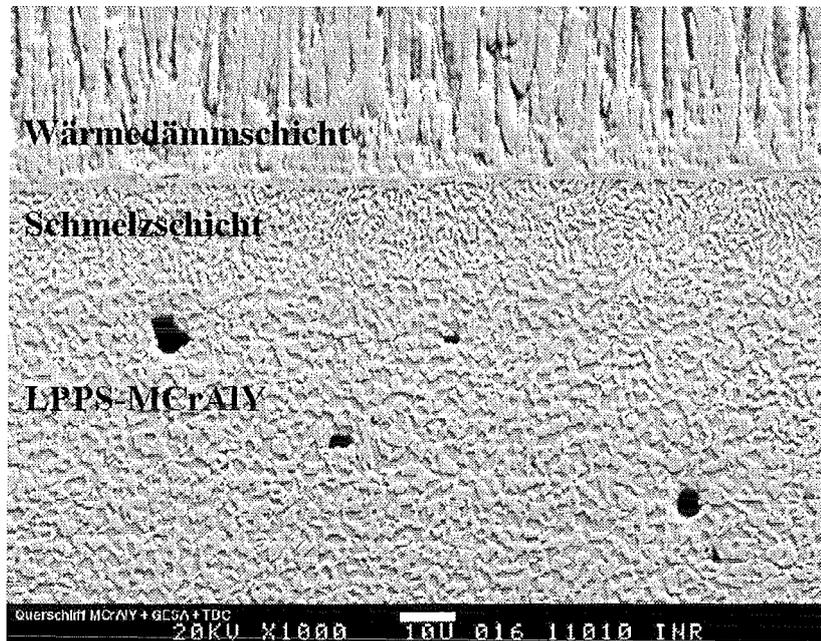


Abbildung 86: Umgeschmolzenes LPPS - NiCoCrAlY mit einer Wärmedämmschicht. Die $\beta - NiAl$ - Phase ist in der Schmelzschicht zu einer feinen Struktur rekristallisiert. Deutlich erkennbar sind die Poren unterhalb der Schmelzschicht.

Noch günstiger könnten sie sich die genannten Effekte auf die Anbindung einer keramischen Wärmedämmschicht (s.a. S. 11) an ein umgeschmolzenes MCrAlY auswirken (Abb. 86). Neben der geringeren Oxidationsrate der modifizierten MCrAlY - Schicht ist hier vor allem die Beseitigung der Poren von Vorteil.

Abgesehen von diesen makroskopischen Defekten, die bei konventioneller Beschichtung auftreten, führt die übliche Mikrostruktur zu einer unzureichenden Anbindung des thermisch gewachsenen Oxids zwischen MCrAlY und WDS, es kommt zu Abplatzungen. In Abb. 87 ist dies anhand eines Beispiels dargestellt. In der Mitte findet sich eine reine $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht, die die Haftung von der WDS auf dem darunterliegenden MCrAlY gewährleistet. Links und rechts davon treten jedoch tiefe Oxidwurzeln auf, in denen sich zum Teil Cr_2O_3 nachweisen lässt (die hellere Phase in den Oxidwurzeln). In der Nähe der Kontaktfläche zur WDS schwächen ausgedehnte Porositäten die Anbindung. Möglicherweise ist dort Cr_2O_3 dissoziiert und als CrO_3 aus

der Schaufeloberfläche ausgetreten.

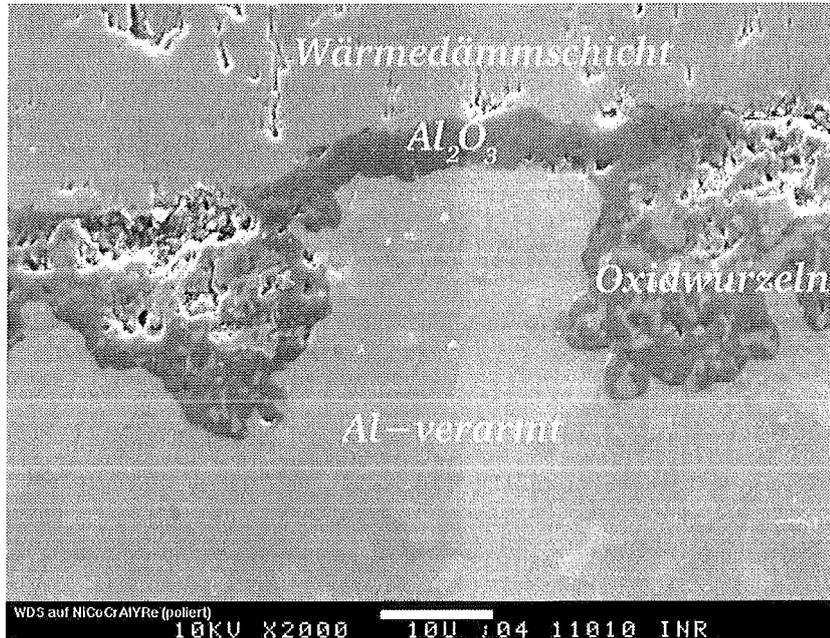


Abbildung 87: Oxidschicht zwischen MCrAlY (ohne Elektronenpulsbehandlung) und einer Wärmedämmschicht nach 5000 h bei 950 °C. Statt der erwünschten reinen $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht treten Mischoxide und Porositäten auf, die die Anbindung ans MCrAlY schwächen.

Wenn sich MCrAlY in seinem Oxidationsverhalten mit einer WDS ähnlich verhält wie ohne, sollte die Umschmelzung des Haftvermittlers MCrAlY zu einer deutlich günstigeren Oxidschicht ohne Oxidwurzeln oder Mischoxiden führen. Dies könnte ein Weg sein, um für Wärmedämmschichtsysteme die geforderten Standzeiten zu erreichen. Die Experimente hierzu starten mit Abschluß dieser Arbeit.

7 Diskussion

Die großflächige Elektronenpulsumschmelzung erlaubt die Erzeugung einer Schmelzschicht von bis zu $40\ \mu\text{m}$ Tiefe. Dabei wird eine homogene Deckschicht erzeugt, die frei von den üblichen, beschichtungsbedingten lokalen Defekten wie Porositäten ist. Dies hat ein sehr homogenes Aufwachsen der Oxidschicht auf MCrAlY zur Folge. Da Oxidschichten, sobald sie eine kritische Dicke von etwa $10\ \mu\text{m}$ erreichen, zu Spallation neigen, wirkt sich die verringerte Oxidationsrate günstig auf die Standzeit aus. Dieses reduzierte Oxidschichtwachstum ergibt sich aus den stationären Ofenexperimenten (bei $950\ \text{°C}$ an Luft) mit den Legierungen, die gerichtet in der $\gamma - \text{Ni}$ - Phase erstarren. Der Einfluß der Legierungszusammensetzung auf die Oxidationsrate ist bei diesen MCrAlYs nach der Umschmelzung reduziert. Man erhält dadurch größere Freiheit in der Wahl der Zusammensetzung der Schutzschicht. Dies könnte zum Beispiel ausgenutzt werden, um die mechanischen Eigenschaften der Schicht zu verbessern.

Die in der $\beta - \text{NiAl}$ - Phase erstarrende Legierung NiCoCrAlYRe weist nach der Umschmelzung bei Raumtemperatur Risse auf. Das Rißnetzwerk verläuft dabei entlang der Poren, die sich während der Beschichtung im LPPS - Verfahren um die aufgespritzten Schmelztröpfchen herum bilden. Die Frage bleibt offen, ob sich bei geänderten Beschichtungsparametern die Porosität so weit reduzieren läßt, daß die Rißbildung ausbleibt. Sollte dies nicht der Fall sein, läßt sich diese Legierung dennoch rißfrei umschmelzen, indem sie unmittelbar vor der Bestrahlung aufgeheizt wird.

Nach der Umschmelzung finden sich auf der Oberfläche flache Tröpfchen, die aus Yttrium und Aluminium bestehen. Liegt die Yttriumkonzentration in MCrAlY oberhalb der Löslichkeitsgrenze, so kommt es bei der Umschmelzung zum Ausschwitzen der überschüssigen Substanz. Mehrfache Umschmelzung führt zum Verdampfen dünner Schichten an der Oberfläche, die Tröpfchen können so beseitigt werden. Es verbleibt ein MCrAlY mit einem bis an die Löslichkeitsgrenze reduziertem Yttriumgehalt, das in dieser Form technisch bislang nicht herstellbar ist. Die normalerweise bei der Oxidation auftretenden Yttriumaluminat werden dadurch unterdrückt.

In den ersten Stunden der Oxidation zeigt die Al_2O_3 - Schicht auf polierten Proben eine recht hohe Durchlässigkeit für Kationen. Dadurch gelangt Aluminium an die Oberfläche der Oxidschicht, reagiert mit Sauerstoff und führt zu einer Art Aufquellen der Oxidschicht. Im untersuchten Fall ohne Wärmedämmschicht wachsen dadurch auf poliertem MCrAlY die plättchenartigen $\theta - Al_2O_3$ - Strukturen auf, die sich durch geringe Haftung am darunterliegenden $\alpha - Al_2O_3$ auszeichnen. Dies könnte für die Wärmedämmschicht eine geschwächte Anbindung an das MCrAlY bedeuten. Im Gegensatz dazu wächst auf umgeschmolzenen MCrAlYs von Beginn an eine geschlossene Oxidschicht auf, bei der dieses Aufquellen mit Bildung der plättchenartigen $\theta - Al_2O_3$ Strukturen nicht festzustellen ist. Die $\alpha - Al_2O_3$ Oxidschicht wächst durch Anionendiffusion, d. h. durch das Eindringen von ionisiertem Sauerstoff durch die Oxidschicht nach innen auf der metallischen Seite. Die bei polierten Proben beobachteten Abplatzungen der $\theta - Al_2O_3$ - Strukturen bleiben nach der Umschmelzung aus, die Oxidationsrate ist reduziert. Neben der sehr feinen Mikrostruktur nach der Elektronenpulsbehandlung könnte hier der reduzierte Yttriumgehalt eine entscheidende Rolle spielen.

Die Umschmelzung führt zu einer Ausheilung beschichtungsbedingter, oberflächennaher Defekte wie Porositäten oder Inhomogenitäten. An oberflächennahen Poren kommt es zu Spinellbildung, wodurch eine ausreichende Haftung des Oxids nicht mehr gewährleistet ist. Platzt eine Wärmedämmschicht lokal ab, kommt das darunterliegende MCrAlY direkt mit dem sehr heißen Gasstrom in Berührung. Dadurch werden die für MCrAlY zulässigen Oberflächentemperaturen überschritten, das Schichtsystem versagt ausgehend von dem Defekt großflächig. Da durch die Elektronenstrahlbehandlung Porositäten und Inhomogenitäten ausgeheilt werden, kann die Gefahr einer lokalen Abplatzung durch diese Defekte ausgeschlossen werden.

Die Umschmelzung führt zu einer Glättung, die zur nachfolgenden EB-PVD - Beschichtung mit einer ZrO_2 - Wärmedämmschicht ausreicht. Sie kann damit die herkömmliche Glättung ersetzen, bei der mit kleinen Glaskörpern eine glatte, jedoch mit Mikrorauigkeiten versehene Oberfläche erzeugt wird. Auf diesen herkömmlich geglätteten Oberflächen finden sich nach wenigen 100h Multilayer aus Cr_2O_3 und Al_2O_3 , die wegen ihrer unterschiedlichen

Wärmeausdehnungskoeffizienten die Oxidschicht schwächen. Die Beschichtung des MCrAlYs mit ZrO_2 erfolgt nach der Glättung in rund 5 h unter oxidierender Atmosphäre bei etwa 900 °C Substrattemperatur. Dabei bildet sich eine dünne Al_2O_3 - Oxidschicht aus, die aufgrund eines ähnlichen Bindungscharakters eine gute Haftung mit der Keramikdeckschicht eingehen kann. Da die Wärmedämmschicht keinen Schutz vor Sauerstoff bietet, oxidiert das MCrAlY im Einsatz in der Turbine weiter.

Geht man in erster Näherung davon aus, daß die aufgetragenen ZrO_2 -Kristallite den Transport von Anionen und Kationen durch die Al_2O_3 - Oxidschicht nicht beeinflusst, können die Ergebnisse der Oxidationsexperimente in erster Näherung auf das Wärmedämmschichtsystem übertragen werden. Dünnere Oxidschichten, die nicht zum Aufquellen neigen, Unterdrückung von Oxidwurzeln und die Tatsache, daß bei der Umschmelzung die oberflächennahen Porositäten ausgeheilt werden, sprechen dafür, daß sich die Standzeit erheblich verlängern läßt.

8 Zusammenfassung

Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA, und damit das Konzept der gepulsten Plasmakathode zur Erzeugung eines großflächigen Elektronenstrahles (Durchmesser < 10 cm), ist ein technisch geeignetes Werkzeug zur Oberflächenvergütung von Gasturbinenschaufeln. Der Aufbau der Elektronenquelle als Triode und die Strahlführungsoptik in Verbindung mit der Pulsabrießeinheit erlaubt ein unabhängiges und schnelles Einstellen von Beschleunigungsspannung ($50 - 150$ keV), Strahlstrom (< 700 A bei 150 keV) und Pulsdauer (< 50 μ s). Diese Parameter führen bei metallischen Legierungen des Typs MCrAlY zu Schmelztiefen von bis zu 40 μ m. Die Schmelze erstarrt nach Pulsabriß wegen eines sehr hohen Temperaturgradienten zwischen Schmelzschicht und dem darunterliegenden Material sehr schnell, für Nickel ergibt die Simulation Kühlraten von bis zu $5 \cdot 10^7$ Ks⁻¹. Nickel wurde für die Simulation des Schmelzens und Erstarrens der Oberflächenschicht verwendet, weil es, zusammen mit Kobalt, den Hauptbestandteil der gängigen MCrAlYs ausmacht. Die in der Legierung dominierenden Elemente Nickel und Kobalt ähneln sich stark in ihrer Wärmeleitung, Erstarrungswärme und Phasenbildung, wodurch sich die Simulationsergebnisse mit Nickel auf die Legierung MCrAlY zumindest in erster Näherung übertragen lassen. Mit Hilfe der Simulation kann die Oberflächenbehandlung, innerhalb des weiten Parameterfensters, das mit der GESA zur Verfügung steht, an die zu behandelnden Materialien angepaßt werden. Das Strahlprofil ist, abhängig von den gewählten Pulsparametern, gaußförmig und läßt sich in seiner Halbwertsbreite durch Variation der Magnetfelder (Strahlführung) über eine große Fläche homogen einstellen.

Mit der gepulsten Elektronenstrahlanlage ist es möglich, im Vakuum ($< 10^{-5}$ mbar) mit wenigen Bestrahlungen großflächig Vergütungsschichten mit einer Dicke zwischen 5 und 50 μ m zu erzeugen. Diese Dicke entspricht in etwa der Eindringtiefe der Elektronen. Diese heizen die Oberflächenschicht so schnell auf, daß ab etwa 100 keV während des Pulses kaum Wärmeleitung in den Grundwerkstoff eintritt. Kürzere Pulsdauern mit höherer Leistungsdichte erbringen bei den betrachteten Schmelztiefen zwischen 10 und 50 μ m kei-

ne relevant höhere Kühlrate, die Wärmeleitfähigkeit wirkt hier begrenzend. Nach Pulsabriß kühlt die Schmelze durch Wärmeleitung in den Grundwerkstoff so schnell ab, daß es zur Ausbildung neuer Strukturen kommt, die der Vergütungsschicht neue Eigenschaften geben. Im allgemeinen erstarren Metalle bei den realisierten Kühlraten kristallin durch heterogene Keimbildung an der Schmelzfront und Kristallwachstum zur Oberfläche. Die dabei freiwerdende latente Wärme des Überganges flüssig - fest fließt zusätzlich ab, was jedoch nicht zu einer erheblichen Reduktion der Kühlrate ab des Zeitpunkts der Erstarrung führt. Kommt es bei weiterer Abkühlung im festen Zustand zur Ausscheidung weiterer Phasen, sind diese wegen der sehr hohen Kühlraten um 10^7 K s^{-1} nanokristallin und homogen verteilt. Dies liegt hauptsächlich an den mit den hohen Kühlraten verbundenen sehr kurzen Diffusionswegen.

Bei der Behandlung von Hochtemperaturoxidationsschutzlegierungen des Typs MCrAlY erstarren zunächst Kristalle mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern in übersättigter Lösung. Durch den hohen Temperaturgradienten können diese eine ausgeprägte Vorzugsrichtung aufweisen. Die weitere Abkühlung führt zur Bildung sehr feiner, nanoskaliger Ausscheidungen. Die Oberfläche der recht rauhen LPPS - Schicht wird dabei stark geglättet, beschichtungsbedingte Porositäten verschwinden. Durch die hohen Kühlraten ist eine sehr gleichmäßige Phasenverteilung an der Oberfläche gewährleistet, wo sich im Einsatz durch selektive Oxidation von Aluminium eine Al_2O_3 - Oxidschicht ausbildet. Da die Oxidschicht auf den verschiedenen Phasen unterschiedlich wächst, führt die Strukturverfeinerung zu gleichmäßigem Aufwachsen einer dichten Oxidschicht. Im Gegensatz dazu weisen die Oxide auf polierten LPPS - Schichten bei Oxidation um 950°C binnen kurzer Zeit eine plättchenartige $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Struktur auf der Oberfläche auf. Dieses Aufquellen durch Kationendiffusion von Aluminium durch die Oxidschicht hindurch endet nach rund 20 h. Die Plättchenstruktur auf der Oberfläche zeichnet sich durch geringe mechanische Stabilität aus, sie platzt innerhalb der ersten 100 h lokal, später großflächig ab. Im Vergleich der Oxidschichtdicken zeigt sich, daß die Erstarrung nach der Umschmelzung in der gerichteten $\gamma - \text{Ni}$ - Phase zu erheblich dünneren, homogenen $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Oxidschichten führt. Diese Oxide bilden als facettierte Kristallite von Beginn an eine geschlossene Oberfläche und bremsen den Sauerstofftransport durch die Oxidschicht effektiver als die inhomogenen Oxide auf den polierten Oberflächen. Nach längeren Zeiträumen fällt auf, daß Oxidwurzeln bei den umgeschmolzenen Proben ausbleiben. Diese sind bei polierten Proben stark ausgebildet und führen zu einer schnelleren Aluminiumverarmung in der Schutzschicht. Dies könnte auf die hohe Yttriumkonzentration zurückzuführen sein, die durch Ausscheidungsbildung den Sauerstofftransport durch die Oxidschicht begünstigen. Bei umgeschmolzenen Proben findet sich das überschüssige Yttrium auf dünnen Aluminiumtröpfchen an der Oberfläche. Dort scheint sein Effekt weniger schädlich zu sein, Oxidwurzeln bleiben aus.

Neben der Strukturverfeinerung kommt dem Ausheilen von oberflächen-nahen Defekten wie Porositäten besondere Bedeutung zu. An diesen Defekten bilden sich innerhalb kurzer Zeiträume Mischoxide und Spinelle, die kaum Schutz vor Oxidation bieten und zum Abplatzen neigen. Kommt es während des LPPS - Auftrages der Schutzschicht zur Ausbildung von Porenketten, besteht die Gefahr, daß der Grundwerkstoff sehr schnell direktem Sauerstoffangriff ausgesetzt ist. Durch die Umschmelzung schliessen sich die Poren in der Schmelzschicht, dies ist eine Grundbedingung für gleichmäßige Oxidation. Die vielleicht bedeutendste Schwäche des LPPS - Beschichtungsverfahrens, nämlich die Porosität kann somit bis zur Schmelztiefe behoben werden. Bei einer modifizierten Schicht von $40 \mu m$ Dicke sind durch die verbleibende Restporosität unterhalb der Schmelzschicht keine oder nur vernachlässigbare negative Effekte bei der Oxidschichtbildung zu erwarten.

Die Umschmelzung führt darüberhinaus zu einer Glättung der Oberfläche. Die von Natur aus recht rauhen LPPS - Oberflächen werden eingeebnet, die dadurch erzielbaren mittleren Rauhtiefen liegen bei $R_a < 1,5 \mu m$. Die Kontaktfläche zum angreifenden korrosiven Medium wird dadurch stark reduziert. Die ermittelten Rauhtiefen liegen unterhalb derer, wie sie für EBPVD - Wärmedämmschichten gefordert werden ($2 \mu m$). Die ersten umgeschmolzenen Proben werden derzeit mit diesen gerichtet aufgewachsenen EBPVD - Keramikschichten versehen.

Abbildungsverzeichnis

1	Schnittbild durch eine Gasturbinen-Laufschaukel [4].	7
2	Schema einer Reservoirschicht mit Verarmungszone.	8
3	Oberfläche einer EBPVD - ZrO_2 - Wärmedämmschicht. . . .	12
4	Aufbau einer EBPVD - Wärmedämmschicht im Querschliff. Zwischen der WDS und dem Haftvermittler MCrAlY bildet sich im Einsatz thermisch gewachsenes Oxid [61].	13
5	Phasendiagramme $Al - Ni$ (links) und $Al - Co$ (rechts) [18, 19].	15
6	Ternäres Phasendiagramm von $Ni - Cr - Al$ bei $1050\text{ }^\circ C$ [20].	16
7	Ellingham - Richardson Diagramm verschiedener Metalle [24].	18
8	Oxidkarte des Systems $Ni - Al - Cr - O$ [25].	19
9	Versagen der Oxidschicht durch Ablösung (links) und Scher- kräfte (rechts) bei schneller Abkühlung [37].	22
10	Spallationskarte nach Evans [37].	23
11	Normiertes Energiedepositionsprofil $\Phi(x)$ (links) und Eindring- tiefe x_{max} von Elektronen in Nickel als Funktion der Elektro- nenenergie (rechts).	29
12	Schmelztiefen berechnet als Funktion der Pulsdauer bei kon- stanter Strahlstromdichte $j = 10\text{ }Acm^{-2}$ und einer Elektro- nenenergie von 50, 100 und 150 keV für Ni.	32
13	Berechnete Schmelztiefen in Ni als Funktion der Pulsdauer bei fester Energiedeposition von $w = 20\text{ }kJcm^{-3}$	33
14	Schmelztiefe berechnet als Funktion der Pulsdauer bei $100keV$ für unterschiedlich hohe Energieeinträge in Ni	34
15	Temperaturprofile für Pulsdauern von 2, 20 und 50 μs zum Zeitpunkt t des Erreichens maximaler Schmelztiefe ($w = 20\text{ }kJcm^{-3}$, Schmelzpunkt von Nickel $T_m = 1453\text{ }^\circ C$).	35
16	Temperaturgradienten in $10^5\text{ }Kcm^{-1}$ bei maximaler Schmelz- tiefe als Funktion der Pulsdauer, berechnet für unterschiedlich hohe Energieeinträge in Nickel.	36
17	Kritischer Keimradius (links) und Keimbildungsfrequenz pro atomarer Einheitszelle (rechts) für Ni	40

18	Kristallisationsgeschwindigkeit für Ni als Funktion der Temperatur ($T_g = 0,25 T_m$).	41
19	Berechneter Temperaturverlauf nach Pulsabriß an der Oberfläche mit (durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung der latenten Wärme (links) und Vergleich der Temperaturverläufe in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche (rechts) für Ni ($100 keV$, $20 kJcm^{-3}$, $\tau = 50 \mu s$, $t_0 = 66 \mu s$).	43
20	Kühlraten (links) in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche für Ni ($100 keV$, $20 kJcm^{-3}$, $\tau = 50 \mu s$, $t_0 = 66 \mu s$) und Erstarrungsgeschwindigkeit (rechts).	44
21	Temperatur der Oberfläche nach längeren Zeiträumen (Probendicke $3 mm$).	44
22	Schematischer Überblick des GESA - Aufbaus.	47
23	Schaltbild des vierstufigen Marx - Generators.	48
24	Photo der Multipunkt - Emissionskathode zur gepulsten Plasmaerzeugung.	49
25	Schematische Darstellung des Triodenaufbaus in der GESA.	50
26	Nach Gleichung 14 berechneter Triodenstrom als Funktion des Gitterwiderstands.	52
27	Nach Gleichung 18 berechnete Strahldurchmesser d_s als Funktion des Abstands zur Kathode für zwei gemessenen Magnetfelder (links) und berechneter Strahldurchmesser d_{Target} (16) als Funktion des Spiegelverhältnisses S (17).	53
28	Theoretische Strombegrenzung durch den Triodenaufbau und den Durchmesser des Strahlrohrs für Elektronen mit 50, 100 und 150 keV Energie in der GESA.	55
29	Photo der GESA mit Bestrahlungskammer (links), Marxgenerator (rechts), und Steuereinheit.	56
30	Schematische Darstellung der Aufnahme der Meßsignale.	58
31	Zeitaufgelöste Aufnahme von Beschleunigungsspannung U_B , Strahlstrom I und Gitterspannung U_G bei einem GESA - Puls.	59
32	Variation des Strahlstromes bei unterschiedlichen Gitterwiderständen und fester Beschleunigungsspannung U_B	60

33	Vergleich der theoretischen Ströme I_r und I_{Triode} mit den gemessenen Strahlströmen bei $R_G = 600 \Omega$ als Funktion der Beschleunigungsspannung U_B , Pulsdauer $5 \mu s$ und $15 \mu s$	61
34	Aufbau des Faraday - Cup - Arrays zur zeit- und orts aufgelösten Messung der Leistungsdichte.	62
35	Stromdichtemessung für das maximale Spiegelverhältnis $S = 24$ zum Zeitpunkt $t = 30 \mu s$ bei $U_B = 100 kV$ und $R_G = 600 \Omega$. Die Werte an der X - und der Y -Achse sind in cm angegeben.	63
36	Gemessene Stromdichteverteilungen für unterschiedliche Spiegelverhältnisse bei $U_B = 100 kV$ ($t = 30 \mu s$) und $R_G = 600 \Omega$	64
37	Schema einer Plasmasprayschicht mit Spannungen im Coating.	66
38	Gegossenes CoNiCrAlY x200 (links) und bei x2000 (rechts).	70
39	Röntgenreflexe von CoNiCrAlY.	71
40	Die Phasen β und γ im Röntgendiffraktometer (links) und Mikrostruktur im Querschnitt durch die LPPS-Schicht (rechts).	72
41	Querschliff durch eine LPPS-MCrAlY Schicht auf einer Turbinenschaufel. Die Schichtdicke beträgt etwa $250 \mu m$	73
42	LPPS - Mikrostruktur von NiCoCrAlY(links) und Röntgendiffraktometrie (rechts).	74
43	NiCoCrAlYRe im Querschliff (links) und Röntgendiffraktometrie (rechts).	75
44	MCrAlY - Oberfläche nach der LPPS - Beschichtung.	77
45	Schichtaufbau von LPPS - MCrAlY auf einem Grundwerkstoff nach GESA - Behandlung im Querschnitt.	78
46	LPPS - Oberfläche nach Funkenerosion (links) und dieselbe Oberfläche nach Politur.	79
47	Oberfläche einer schwach umgeschmolzenen Probe. Die Schmelztiefe reicht nicht zum Schließen der Pore.	80
48	Oberfläche nach LPPS - Auftrag (oben links) und nach einer Behandlung mit $5 \mu m$ (oben rechts), $15 \mu m$ (unten links) und $25 \mu m$ (unten rechts) Schmelztiefe.	80

49	LPPS - CoNiCrAlY - (links) und PVD - NiCrAlY - Oberfläche (rechts) nach einer Behandlung mit $35 \mu m$ Umschmelztiefe.	81
50	Vergleich berechneter (durchgezogene Linie) Schmelztiefen für $120 kV$, $10 Acm^{-2}$ und verschiedenen Pulsdauern mit experimentell im Querschliff bestimmten Schmelztiefen.	82
51	Rißnetzwerk auf einer umgeschmolzenen NiCoCrAlYRe - Oberfläche.	83
52	Funkenerodierte Oberfläche von NiCoCrAlYRe.	83
53	Querschliff eines Risses durch eine Pore hindurch (links) und Poren auf der funkenerodierten Oberfläche (rechts).	84
54	Kristalle der primären Kristallisation auf umgeschmolzenem NiCoCrAlYRe (x1000).	84
55	Foto einer im unteren Bereich umgeschmolzenen Gasturbinen - Laufschaufel.	86
56	Rauhtiefen von LPPS - Schichten ohne, mit einem und mit zwei GESA - Pulsen.	87
57	Phasenanalyse im Röntgendiffraktometer von CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlYRe (rechts).	89
58	Phasenanalyse im Röntgendiffraktometer von NiCoCrAlY (links) und NiCrAlY (rechts).	89
59	Oberflächen von CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlY (rechts) nach Umschmelzung. Die flachen Perlen sind Yttrium - reiche Aluminiumtröpfchen.	90
60	Oberflächen von NiCoCrAlYRe (links, mit Kohlenstoff besputtert) und NiCrAlY (rechts) nach der Umschmelzung.	90
61	Übergang Schmelzschicht (oben) - ursprüngliches Gefüge (unten) bei NiCoCrAlY.	91
62	Umgeschmolzenes CoNiCrAlY nach $3h$ bei $800^{\circ}C$ unter Schutzgas, im Querschliff links ist oben die Schmelzschicht und unten das poröse LPPS - Gefüge zu erkennen. Rechts die Änderung der Röntgenreflexe einer behandelten Probe durch das Anlassen (oben) im Vergleich zur behandelten Probe vor dem Anlassen (unten).	92

63	Bei 550 °C umgeschmolzenes NiCoCrAlYRe im Querschliff (links), polierte und angeätzte Oberfläche derselben Probe rechts.	92
64	Vergleich (Röntgendiffraktometer/XRD) von CoNiCrAlY vor (unten) und nach (oben) 200 h Oxidation bei 950 °C.	95
65	XRD - Spektren nach 0, 200, 800, 1400 und 2000 h (von unten nach oben) bei 950 °C von poliertem (links) und behandeltem (rechts) NiCoCrAlY.	96
66	Wachstum von $\alpha - Al_2O_3 - (104)$ bei 950 °C im Diffraktometer (Kurven) und Oxidschichtdicke im Querschliff (Meßpunkte).	96
67	Querschliff von CoNiCrAlY mit (links) und ohne Umschmelzung nach 200 h Oxidation bei 950 °C (REM 5000x).	97
68	Zeitabhängigkeit der parabolischen Oxidationsrate k für poliertes und umgeschmolzenes CoNiCrAlY bei 950 °C.	98
69	Zeitliche Entwicklung des Intensitätsverhältnisses der $\alpha - (104)/\alpha - (110)$ - Reflexe im Röntgendiffraktometer.	99
70	Oberfläche (REM) der Oxide nach 200 h bei 950 °C bei 10000x (oben) und 50000x Vergrößerung. Links: umgeschmolzene Oberfläche. Rechts: polierte Oberfläche.	100
71	Erste Abplatzungen im REM (Oberflächenaufnahme) auf poliertem CoNiCrAlY nach 200 h Oxidation bei 950 °C.	101
72	Querschliff von CoNiCrAlY mit (links) und ohne Umschmelzung (rechts) nach 1400 h Oxidation bei 950 °C (REM).	102
73	Wachstumskinetik (XRD) von $\alpha - Al_2O_3 - (104)$ bei CoNiCrAlY (links) und NiCoCrAlY (rechts).	102
74	Oberfläche von umgeschmolzenem (links) und poliertem (rechts) NiCoCrAlY nach 200 h Oxidation bei 950 °C an Luft.	103
75	Einfluß der Korngrößen der metallischen Phasen an der Oberfläche vor der Oxidation (links) auf die Oxidstruktur nach 200 h Oxidation bei 950 °C (rechts).	104
76	Feines Oxid auf angelassenem CoNiCrAlY.	105
77	Grobes Oxid mit Wachstumsspannungen auf angelassenem CoNiCrAlY (200 h bei 800 °C)	106

78	Wachstum (XRD) von $\alpha - Al_2O_3$ -(104) auf NiCrAlY (links) und auf NiCoCrAlYRe (rechts) bei 950 °C an Luft.	106
79	Querschliff von NiCoCrAlYRe mit (links) und ohne Umschmelzung (rechts) nach 200 h Oxidation bei 950 °C.	107
80	Oberflächenaufnahme der Oxidschicht auf polierten (links) und umgeschmolzenem (rechts) NiCoCrAlYRe nach 200h bei 950°C. 107	
81	Lokale (links) und großflächige Abplatzungen bei der Oxidation von poliertem NiCoCrAlYRe nach 600 h bei 950 °C. . . .	108
82	Spinellwachstum auf der $\alpha - Cr$ - Phase.	109
83	Abplatzung eines Porendeckels auf CoNiCrAlY.	110
84	Spinelle (links) und Mischoxide des Typs $(Ni, Co)O$ auf dem Porendeckel.	111
85	Aufbau der Oxidschicht auf einer mechanisch geglätteten und wärmebehandelten Probe nach 200 h Oxidation bei 950 °C. .	112
86	Umgeschmolzenes LPPS - NiCoCrAlY mit einer Wärmedämmschicht. Die $\beta - NiAl$ - Phase ist in der Schmelzschicht zu einer feinen Struktur rekristallisiert. Deutlich erkennbar sind die Poren unterhalb der Schmelzschicht.	113
87	Oxidschicht zwischen MCrAlY (ohne Elektronenpulsbehandlung) und einer Wärmedämmschicht nach 5000 h bei 950 °C. Statt der erwünschten reinen $\alpha - Al_2O_3$ - Oxidschicht treten Mischoxide und Porositäten auf, die die Anbindung ans MCrAlY schwächen.	114

Tabellenverzeichnis

1	Pulsparameter an der GESA.	26
2	Vergleich der Kühlraten unterschiedlicher Verfahren zur Oberflächenmodifikation.	27
3	Zusammensetzung der untersuchten Schichten (<i>Gew.%</i>).	66
4	Zusammensetzung der Phasen in CoNiCrAlY (<i>Gew.%</i>).	71
5	Zusammensetzung von NiCoCrAlY (<i>Gew.%</i>).	73
6	Zusammensetzung der Phasen in NiCoCrAlYRe (<i>Gew.%</i>).	75

Literatur

- [1] G. C. Wood, F. H. Stott, *Ox. Met.*, 44 (1995), 375-397
- [2] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, *Thin Solid Films* 332 (1998), 43-47
- [3] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, *Proc. 11th Int. Conf. High Power Beams*, ed. K. Jungwirth, J. Ullschmied (Tiskarna K, Prag 1996), 809-812
- [4] N. Czech, W. Esser, F. Schmitz, *Siemens Power Journal* 4, (1994), 22-28
- [5] R. Mevrel, in *Research and Development of High Temperature Materials for Industry*, E. Bullock ed. (Elsevier, London 1989), 145-152
- [6] E. J. Felten, F. S. Petit, *Oxid. Metal* 10 (1976), 189-224
- [7] F. A. Golightly, F. H. Scott and G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979), 1035-1042
- [8] F. H. Scott, G. J. Gabriel, F. I. Wei and G. C. Wood, *Werkst. Korr.* 38 (1987), 521-531
- [9] I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, *Corr. Sci.* 17 (1977), 237-252
- [10] F. H. Stott, G. C. Wood, M. G. Hobby, *Ox. Met.* 3 (1971), 103-114
- [11] J. L. Smialek, *Metall. Trans.* 9A (1978), 309-320
- [12] H. Hindam and W. W. Schmeltzer, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), 1630-1635
- [13] U. Leushake, T. Krell, U. Schulz, M. Peters, W. A. Kaysser, B. H. Rabin, *Surf. Coat. Tech.* 94/95 (1997), 131-136
- [14] D. Zhu and R. A. Miller, *Surf. Coat. Tech.* 94 (1997), 94-101
- [15] D. J. Wortman, B. A. Nagaraj and E. C. Duderstadt, *J. Mater. Sci.* A121, 433 (1989)

- [16] Kh. G. Schmitt-Thomas, H. Haindl, D. Fu, Surf. Coat. Tech. 94 (1997), 149-154
- [17] P. C. Felix, in High Temperature Alloys for Gas Turbines, D. Coutsouradis ed. (Applied Science Publishers, London 1978), 69-80
- [18] H. J. Okamoto, Phase Equilibria. 14 (1993), 257-260
- [19] A. J. McAllister, Bull. Alloy Phase Diagr. 10 (1989), 646-649
- [20] P. Rogl, in Ternary Alloys, G. Petzow and G. Effenberg ed. (VCH Verlags-GmbH, Weinheim 1991), 400-415
- [21] C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser, Surf. Coat. Tech. 94 (1997), 34-40
- [22] E. Lugscheider, D. Hofmann and A. R. Nicoll, J. Thermal Spray Tec. 1 (1992), 239-243
- [23] F. S. Pettit and G. W. Goward, in Coatings for High Temperature Applications, E. Lang ed. (Elsevier, London 1986), 341-385
- [24] Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, I. Barin, O. Knacke (Springer, Berlin/Heidelberg 1973)
- [25] D. Clemens, Dissertation, Forschungszentrum Jülich 3444 (1997), 17
- [26] C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 103 (1956), 627-633
- [27] S. Saunders, J. Nichols, in Physical Metallurgy, R. Cahn, P. Haasen ed. (Elsevier, London 1996), 1292-1361
- [28] F. Gesmundo, B. Gleeson, Ox. Met. 44 (1995), 211-237
- [29] K. Prasanna, A. Khanna, R. Chandrah, W. Quadakkers, Ox. Met. 46 (1996), 465-480
- [30] J. Jedlinsky, G. Borchardt, Ox. Met. 36 (1991), 317-337
- [31] R. Prescott, M. Graham, Ox. Met. 38 (1992), 233-254

- [32] W. Brandl, D. Toma, H. J. Grabke, Surf. Coat. Tech. 108 (1998), 10-15
- [33] C. Wagner, Prog. Solid. State Chem. 10 (1975), 3-16
- [34] C. W. Price, J. G. Wright, G. Z. Wallwork, Met. Trans. 4 (1973), 2423-2427
- [35] J. G. Smeggil, Mater. Sci. Eng. 87 (1987), 261-265
- [36] T. A. Ramanarayanan et al., Ox. Met. 29 (1988), 445-472
- [37] H. E. Evans, M. P. Taylor, Surf. Coat. Tech. 94 (1997), 27-33
- [38] Y. Longa, M. Takemoto, Ox. Met. 41 (1994), 301-321
- [39] S. Mrowek, A. Gil, J. Jedlinsky, Werkst. Korr. 38 (1987), 563-574
- [40] B. Pieraggi, R. Rapp, J. Hirth, Ox. Met. 44 (1995), 63-79
- [41] D. P. Whittle, J. Stringer, Phil. Trans. R. Soc. London A 295 (1984), 309
- [42] B. A. Pint, A. J. Garrett-Reed, L. W. Hobbs, Mat. High Temp. 13 (1995), 3-16
- [43] S. Taniguchi, T. Shibata, Ox. Met. 32 (1989), 391-404
- [44] I. Küppenbender, M. Schütze, Ox. Met. 42 (1994), 109-144
- [45] F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer, Ox. Met. 44 (1995), 113-145
- [46] H. J. Güntherodt, Rapidly Quenched Metals, S. Teeb, H. Warlimont ed. (Elsevier 1985), 1591-1598
- [47] R. Mehrabian, Int. Met. Rev. 4 (1982), 185-208
- [48] S. Schiller, U. Heisig, S. Panzer, Elektronenstrahltechnologie, (Wiss. Verlags-GmbH, Stuttgart 1977), 32-35
- [49] B. M. Kozlov, A. A. Samokhin, A. B. Uspenski, Quant. Electr. 54 (1975), 504-505 (russ.)

- [50] D. Turnbull, *Cont. Phys* 10 (1969), 473-488
- [51] D. R. Uhlmann, *J. Non-cryst. Solids* 7 (1972), 337-348
- [52] H. A. Davies, *J. Non-cryst. Solids* 17 (1975), 266-272
- [53] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 6 (1925), 229-253
- [54] F. Sommer, *Rapidly Quenched Metals*, S. Teeb, H. Warlimont ed. (Elsevier 1985), 153-161
- [55] H. Biloni, W. J. Boettinger, in *Handbook of Crystal Growth*, D. Hurle ed. (Elsevier, London 1993), 669-842
- [56] V. I. Engelko et. al., *Sov. Phys. Tech. Lett.* 4 (1978), 845-850
- [57] S. Humphries, *Charged Particle Beams* (J. Wiley & Sons 1990)
- [58] H. Bluhm, *Die Erzeugung gepulster Megaampere-Ionenströme für die Materie- und Trägheitsfusionsforschung* (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1995, FZKA 5528) 219- 221
- [59] P. G. Capelli, in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, D. Cout-souradis ed. (Applied Science Publishers, London 1978), 177-189
- [60] T. Iida, R. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, (Clarendon, Oxford 1988), 188-201
- [61] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, F. Zimmermann, V. Engelko, *Nachrichten* 31/1, (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1999), 5-12