

Zuwendungsempfänger: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.	Förderkennzeichen: 01DN12094
<u>Vorhabenbezeichnung:</u> “Determination of mechanical properties of NiCoCrAlY and (Ni, Pt)-Al based bond coats used in Thermal Barrier Coatings”	
<u>Laufzeit des Vorhabens:</u> von 1.05.2012 bis 30.09.2014	
<u>Berichtszeitraum:</u> von 1.01.2013 bis 31.12.2013	

**1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.**

Die Substrate einer Superlegierung Rene N5 der zweiten Generation versehen mit einer B2-(Ni, Pt)-Al Haftvermittlerschicht, die unterschiedlich vorbehandelt wurde, wurden mit einer Wärmedämmschicht beschichtet. Die Proben wurden thermisch zyklert, jeder Zyklus besteht aus einer Hochtemperaturphase bei 1100°C für 50min und 10 min Abkühlzeit bis auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe Abb. 1). Die Übersicht über die Proben nach thermischer Alterung hat gezeigt, dass bis auf die in Luft pre-oxidierte Probe, alle Proben eine deutlich höhere Lebensdauer (über 1000 Zyklen) zeigen. Das Ausfallkriterium für diese Probengeometrie (1 Zoll Münzen) ist auf ca. 50% EB-PVD-Schicht freie Fläche festgelegt. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Vor-oxidation bzw. vom Sauerstoffpartialdruck. Eine Referenzlinie der Durchschnittlebensdauer mit nicht vor-oxidierten Proben wurde eingezeichnet, um die Lebensdauer der Schichtsysteme vergleichen zu können. Die Abb. 3 zeigt die relative Lebensdauer der Proben im Bezug auf die nicht vor-oxidierten Proben. Die beste Leistung wird bei der in Argon ( $pO_2 = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ ) vor-oxidierten Probe beobachtet. Dieses System hat im Durchschnitt eine 15% längere Lebensdauer im Vergleich zu allen pre-oxidierten Proben. Die relative Lebensdauer der an Luft pre-oxidierten Haftvermittlerschichten beträgt 10% weniger. Dieses in Luft pre-oxidierte Schichtsystem weist auch die höchste Daten-Streuung auf.

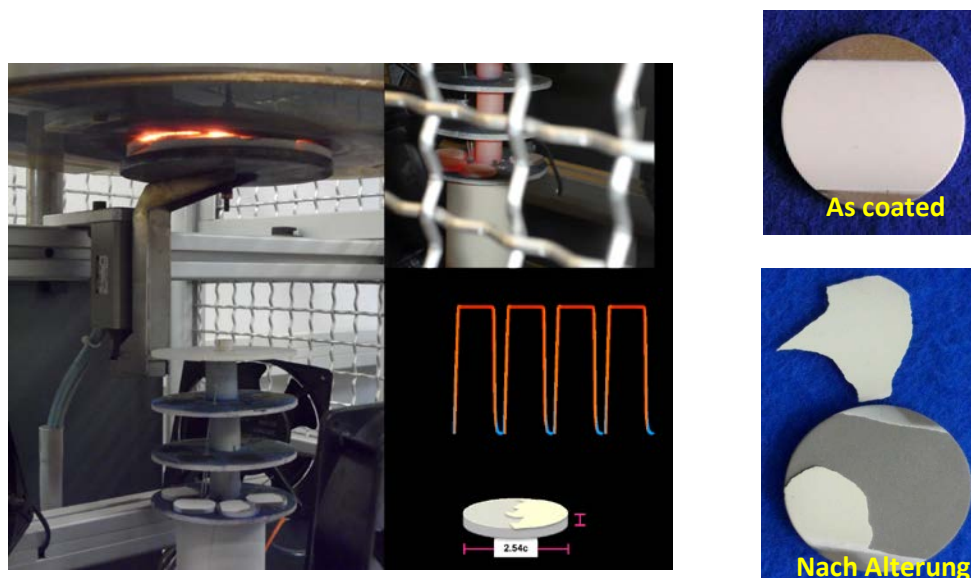


Abb. 1 Ofen für die thermische Behandlung in WF-DLR.

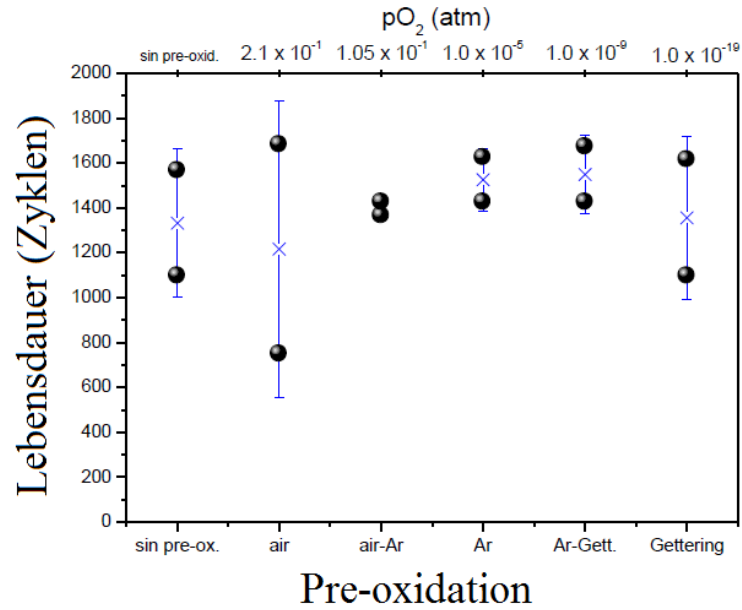


Abb. 2 Lebensdauer in Zyklen-Anzahl vs. Vor-Oxidationszustand (bzw. Sauerstoff Partialdruck).

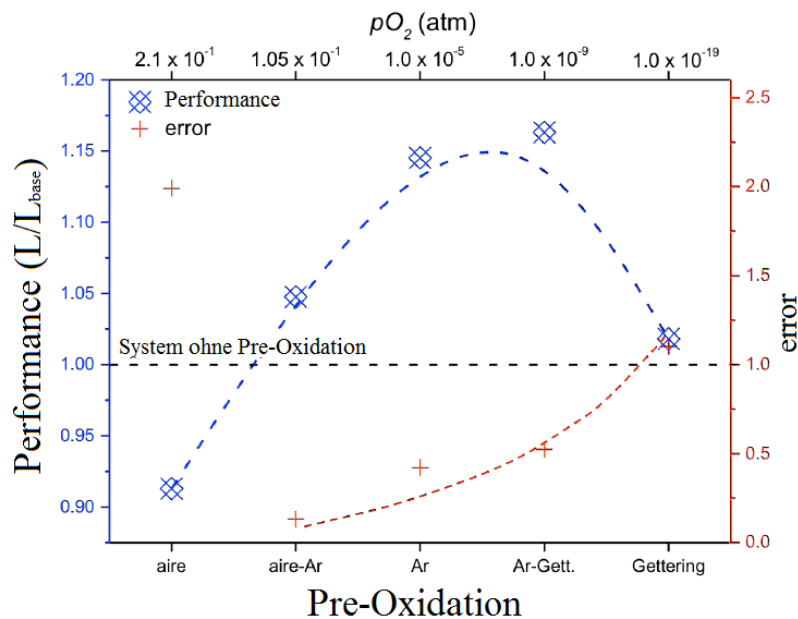


Abb. 3 Relative Lebensdauer der EB-PVD Wärmedämmschichten.

Um die Zusammenhänge zwischen Lebensdauer der Schichten und deren Performance zu ergründen wurden an Querschliffen hoch auflösendem FE-SEM Untersuchungen gemacht. Fokus der Studie war die thermisch gewachsenen Oxide (TGO) bzw. (TGO)-Schichtdicke, chemische Zusammensetzung sowie Morphologie (Abb. 4). Diese Aufgaben wurden von der mexikanische Nachwuchs und Gastwissenschaftlerin Ing. Alma Mora García im Institut für Werkstofforschung im DLR durchgeführt. Die mechanischen Eigenschaften der Haftvermittler-Schichten wurden mittels Nano-Indentation in Cinvestav Mexiko durchgeführt.

Die an Luft vor-oxidierte Probe zeigt eine Schichtdicke von  $0.78 \pm 0.35 \mu\text{m}$  der TGO. Diese Probe zeigt die höchste Datenstreuung und eine hohe Heterogenität. Die TGO der an Luft + Ar ( $p\text{O}_2 = 1.05 \times 10^{-1}$ ) oxidierte Probe ist sehr homogen und etwas dünner mit  $0.57 \pm 0.25 \mu\text{m}$ . Die vor-oxidierten Proben zeigen bereits nach der EB-PVD Beschichtung ein sehr stabiles und homogenes Wachstum der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Der TGO  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wächst langsamer als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1, 2]. Die Wachstumskinetik und Zustand der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist entscheidend für die Lebensdauer der EB-PVD Schichten. Die Abb.5 zeigt eine relative TGO-Schichtdicke für jede Vor-Oxidation in Bezug auf die TGO-Schichtdicke der nicht-pre oxidierte Probe (TGO-base). Die nicht pre-oxidierten und an Luft pre-oxidierten Proben zeigen eine sehr ähnliche TGO- Schicht.

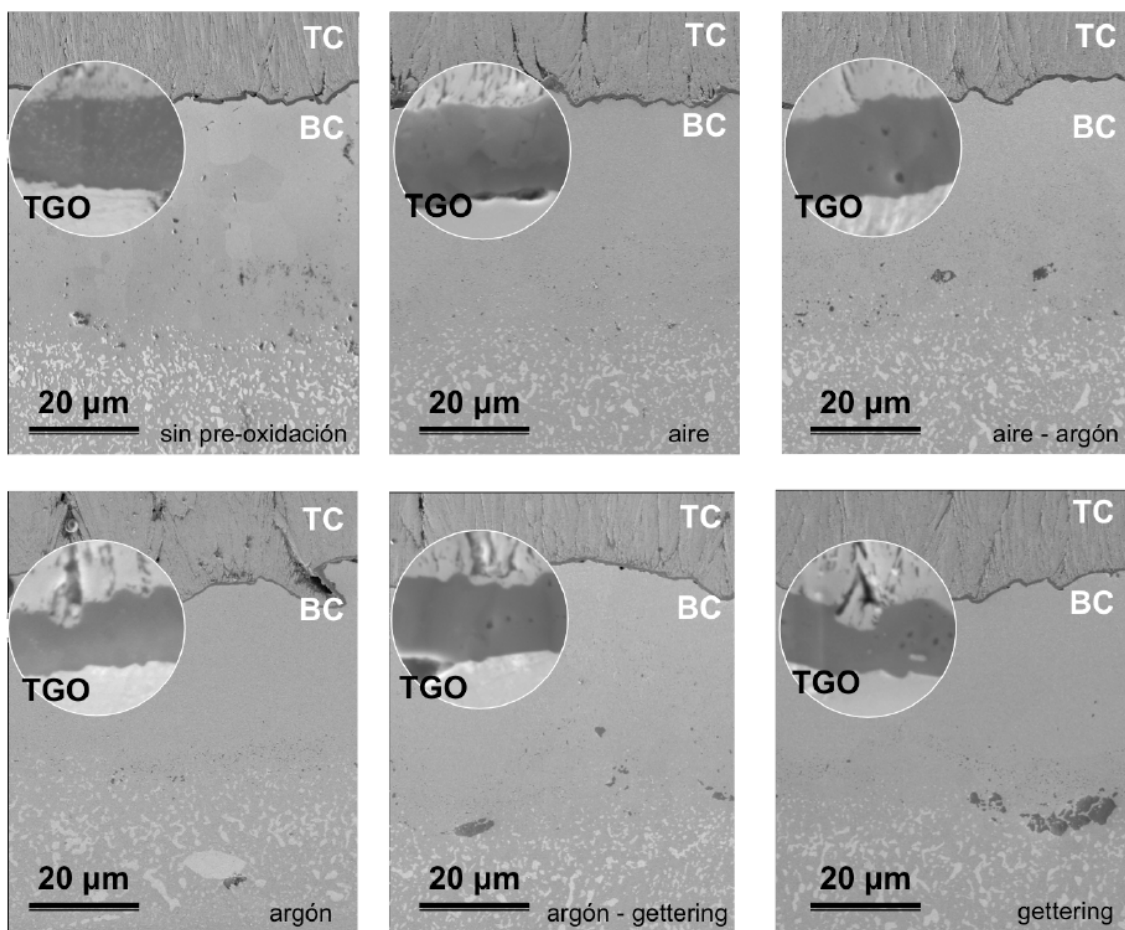


Abb. 4 Thermisch gewachsene Oxid nach EB-PVD Beschichtung vs. pre-oxidation Zustand.

Die mikroskopische Untersuchung der Proben nach Thermische Alterung zeigte, dass häufig Schaden an der Grenze TGO und der EB-PVD Schicht entstanden sind. Der TGO wächst deutlich nach der thermischen Alterung. Die TGO-Schichtdicken der gealterten Proben ist 4mal höher als die TGO der Proben nach der EB-PVD Beschichtung (As coated). Die Abb. 5 vergleicht die relative TGO - Dicke der Schichten nach der EB-PVD Beschichtung (Links) und der TGO - Dicke nach der thermisch zyklischen Alterung (rechts).

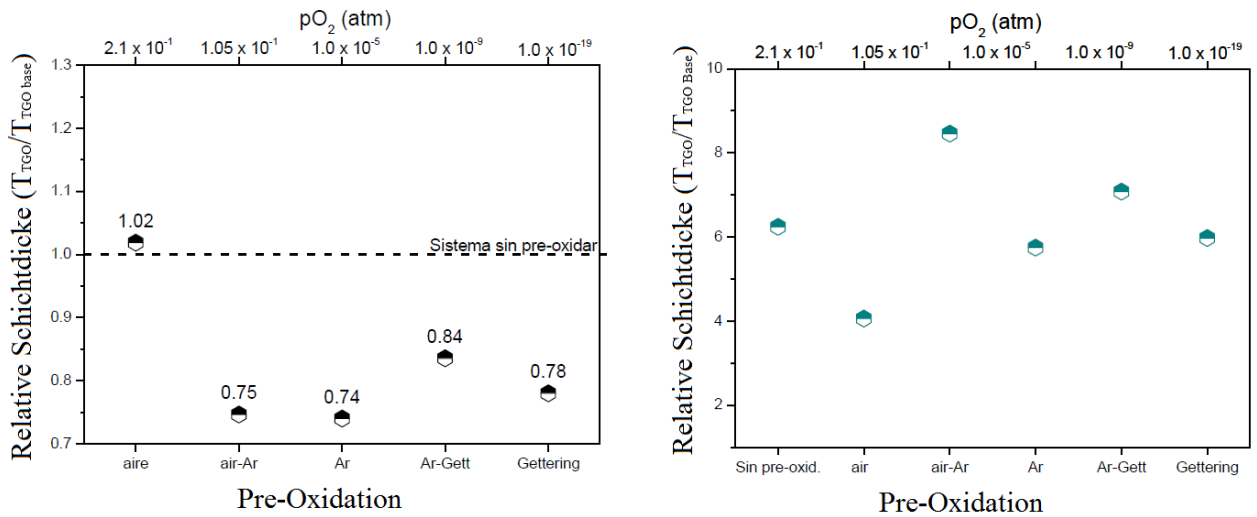


Abb. 5 Relative TGO-Dicke nach der EB-PVD Schicht (links) und nach thermische Alterung (rechts).

An Proben ohne vor-Oxidation bildet sich eine Mix-zone TGO und  $ZrO_2$  Oxid (Abb. 6). Die TGO bildet sich während der erste Sekunden der EB-PVD Beschichtung und einige PYSZ Teilchen bleiben eingebettet innerhalb der TGO Schicht. Dieser Zustand erlaubt das Wachstum von  $\Theta-Al_2O_3$  und dies wird als Nukleus für das spätere Wachstum von kolumnaren  $\alpha-Al_2O_3$ . Diese TGO Mikrostruktur ist anfälliger für Risse und Schäden, dies ist in der Lebensdauer der EB-PVD Schicht zu erkennen. Dagegen sind nur  $\alpha-Al_2O_3$  Körner in der vor-oxidierten Haftvermittlerschichten zu finden.

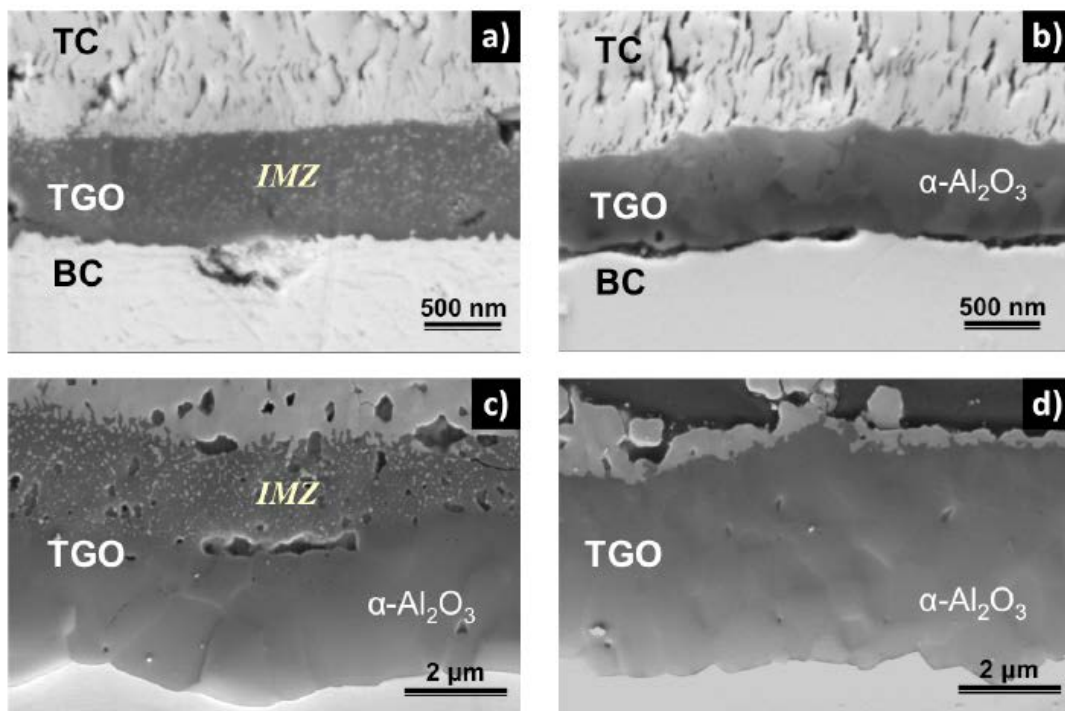


Abb. 6 Mixed-zone  $Al_2O_3 + ZrO_2$  Teilchen in der TGO, (a) nicht vor-oxidiert, (b) vor-oxidiert an Luft, und nach thermische Alterung (c) nicht vor-oxidiert und (d) pre-oxidiert.

Unmittelbar unter der TGO befindet sich eine homogene Lage mit einer martensitische tetragonalen Struktur  $L1_0$  und  $AlNi_3$  Körnern ( $\gamma'$ -phase) mit kubische Struktur  $L1_2$ . Im Wesentliche zwei Phänomene finden während der thermische Alterung statt; die reversible Reaktion  $L1_0 \rightarrow \beta$  ( $B2$ ) und die non-reversible Reaktion  $\beta$  ( $B2$ )  $\rightarrow \gamma'$  ( $L1_2$ ), s. Abb. 7. Die Al-Diffusion spielt eine entscheidende Rolle bei diesen zwei Reaktionen. Das Aluminium der Haftvermittlerschicht diffundiert um das TGO zu bilden. Dies haben EDX Untersuchungen an der Haftvermittlerschicht bestätigt. Die Reaktion  $\beta$  ( $B2$ )  $\rightarrow \gamma'$  findet an den Korngrenzen statt, d.h. die Struktur und die chemische Zusammensetzung der Kristalle beeinflusst die Bildung der  $\gamma'$ -phase.

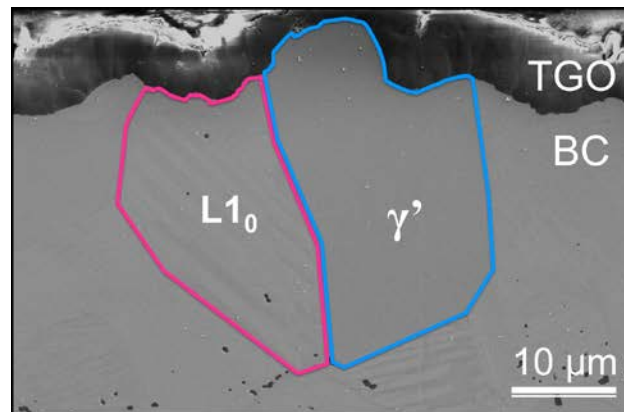


Abb. 7 Martensitische Kristalle  $L1_0$  ( $NiAl$ ) und  $AlNi_3$  ( $\gamma'$ -phase) Körner nach thermische Alterung.

Kleine Mikrorisse zwischen  $L1_0$  und  $\gamma'$ -Phase wurden in einige Proben beobachtet. Dies wird auf Volumen-Änderung während der Phasenumwandlung zurückgeführt. Bei der Abkühlung findet die Reaktion  $\beta$  ( $B2$ )  $\rightarrow L1_0$  zusammen mit einer thermisch induzierten Schrumpfung (ca. 2.5 vol.%) statt [3]. Die andere Reaktion  $\beta$  ( $B2$ )  $\rightarrow L1_2$  ( $\gamma'$ -Phase) verursacht eine Volumenvergrößerung von bis zu 38 vol. % [4]. Residuale Stresses zwischen der Haftvermittlerschicht und der EB-PVD Schicht entstehen, dies führt zu eventuellen Abplatzungen und Schäden an der Schutzschicht. Diese Faktoren sind ganz wichtig und bestimmen die Performance der Wärmedämmschichten und ihre Lebensdauer.

### Kristallographische Untersuchungen

Mittels EBSD wurde die kristallographische Anordnung der Körner der Haftvermittlerschicht ermittelt. Die Abb. 8 zeigt beispielsweise ein Kontrast Image und die entsprechende kristallographische Orientierung der Körner der Haftvermittlerschicht. Die Abb. 8 zeigt auch die kristallographischen Ebenen (111) (001) und die (101) Richtungen. Der nächste Schritt war die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften mittels der Nanoindentation dieser Körner. Zwei Spitzen-Geometrien, eine Berkovich und eine Konische Spitze wurden für diese Untersuchungen verwendet. Die Abb. 9 zeigt ein Beispiel der Last vs. Verschiebung von zwei Nano-Indentationsvorgängen in zwei Körnern orientiert in der [001] Richtung. Diese Ergebnisse wurden mittels des Modells Oliver und Pharr analysiert. Die Festigkeit, die Härte und die E-Modul des Materials in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung werden hier ermittelt. Die E-Module wurden mit der statistischen Weibull-Verteilung ermittelt. Die Tendenz der E-Modul zeigt, dass die E-Modul so verläuft:  $E_{(001)} < E_{(101)} < E_{(111)}$ . Diese

Tendenz wird deutlich mit der Nano-Indentation mit einer Konische Spitze  $E_{(001)} = 118\text{GPa}$ ,  $E_{(101)} = 138\text{GPa}$  und  $E_{(111)} = 144\text{GPa}$  (siehe Abb. 10).

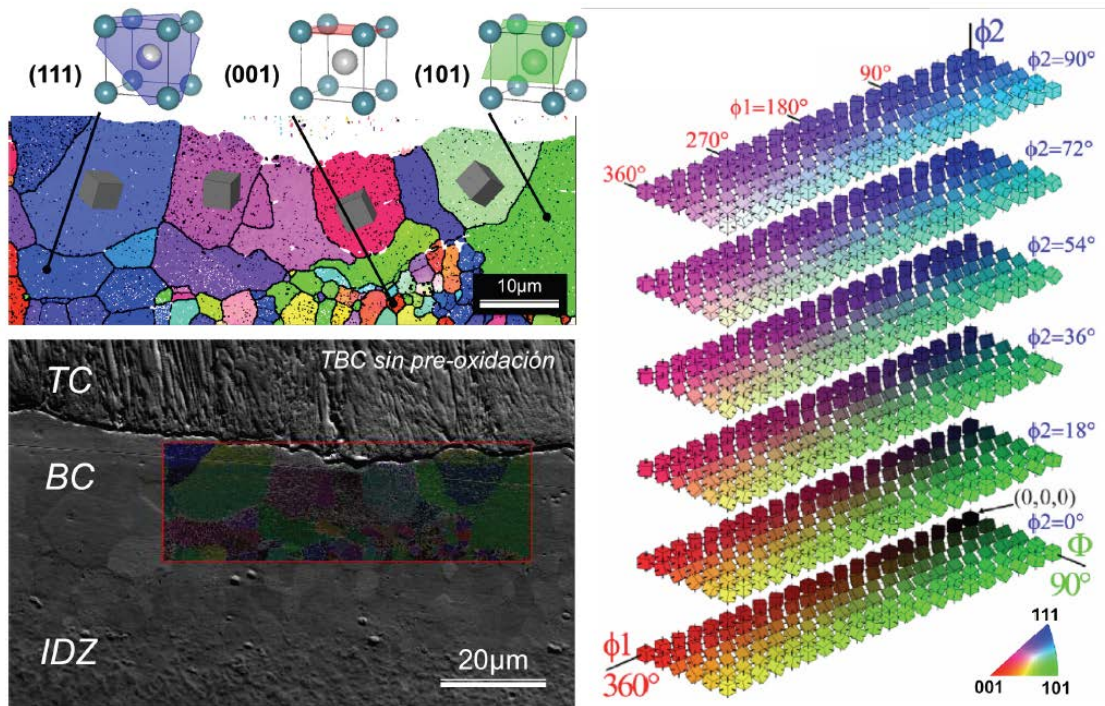


Abb. 8 Kristallographische Anordnung der Haftvermittlerschicht (as coated).

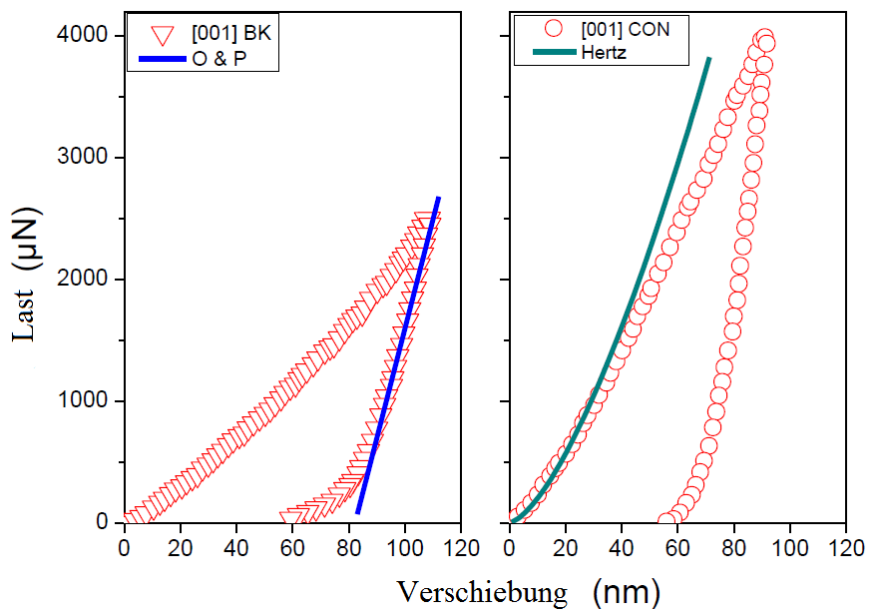


Abb. 9. Last vs. Verschiebung der Indentation von [001] Körner mit eine Berkovich (links) und eine Konische (rechts) spitze.

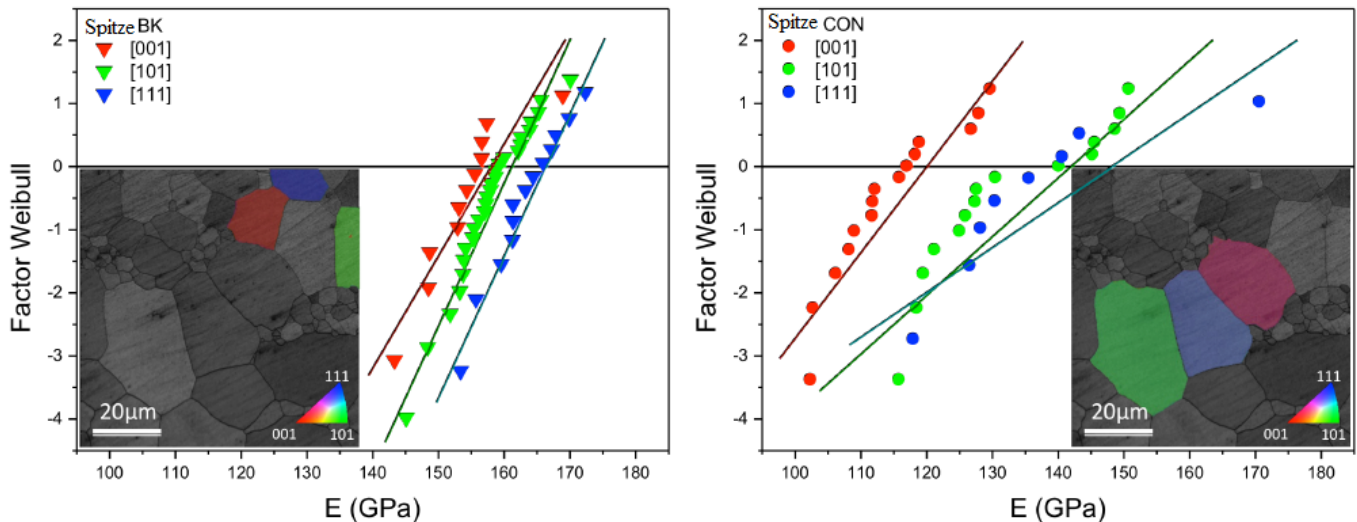


Abb. 10 Abhängigkeit der E-Modul (Weibull Statistik) mit der kristallographische Orientierung, Berkovich (links) und Konische Spitze (rechts).

### Die Chemische Analyse vs. kristallographische Anordnung

Die Korrelation der drei untersuchten Komponenten, die chemischen Zusammensetzung – die kristallographischen Richtungen – die mechanische Eigenschaften, zeigt folgende Effekte:

- vermutlich haben Elemente wie (Ni, Al, Cr, Co, W, Ta, Re, Hf und Mo) keinen Effekt auf das lokale plastische und elastische Verhalten der Schicht,
- Pt kann die lokale plastische und elastische Verhalten in der B2 Phase beeinflussen,
- ähnliche W- und Mo-Gehalt wurden in die L<sub>12</sub> und L1<sub>0</sub> Phasen gefunden,
- Ta-Gehalt in der Phase L<sub>12</sub> ist höher als in der L1<sub>0</sub> Phase,
- Ähnliche Mengen an Re und Hf befinden sich in den Phasen L1<sub>0</sub> und L<sub>12</sub> – hier kann kein Effekt auf das elastische und plastische Verhalten der Haftvermittlerschicht festgestellt werden.

### Bibliographie

- [1] M. W. Brumm and H. J. Grabke, “The oxidation behavior of NiAl - I. Phase transformation in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 11, pp. 1677–1690, 1992.
- [2] J. M. Alvarado-Orozco, R. Morales-Estrella, M. S. Boldrick, J. L. Ortiz-Merino, D. G. Konitzer, G. Trápaga-Martínez, and J. Muñoz-Saldaña, “First Stages of Oxidation of Pt-Modified Nickel Aluminide Bond Coat Systems at Low Oxygen Partial Pressure,” *Oxid. Met.*, vol. 78, no. 5–6, pp. 269–284, May 2012.
- [3] Y. Zhang, J. . Haynes, B. . Pint, I. Wright, and W. Lee, “Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 19–24, Jan. 2003.
- [4] V. K. Tolpygo and D. R. Clark, “Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al Bond Coat induced by cyclic oxidation,” *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 3283–3293, 2000.

### Wissenschaftlicher Austausch

Der Austausch von Knowhow der beteiligte deutscher und mexikanischer Wissenschaftlern ist in der Tabelle I gezeigt. Die Ergebnisse des Projekts werden in den Symposium (Materials and Advanced Coatings for Harsch Environments and cutting-edge application) in der Konferenz „International and Materials Research Congress“ IMRC 2014 in Cancún Mexiko vorgestellt.

Tabelle I. Wissenschaftler Austausch im Projekt für die Zeitraum von 01.01.2013 bis 31.12.2013.

Wissenschaftler	Aufenthalt	Tätigkeit
<b>Dr. Guillermo C. Mondragón</b>	(CINVESTAV) 10.08.2013–23.08.2013	-Konferenz Teilnahme (Vortrag) -Ergebnisse Diskussion und weitere Projektaktivitäten
<b>Ing. Annika Lange</b>	(CINVESTAV) 27.10.2013-2.11.2013	- Quantitative Chemische Analyse an Schutz-Schichten (Micro-probe)
<b>Dr. Hendrik Lau</b>	(CINVESTAV) 27.10.2013-2.11.2013	-Mikrostruktur Untersuchung an neue Haftvermittlerschichten -Impuls-Vortrag CMAS Impact on TBCs
<b>Dr. Guillermo César Mondragón</b>	(CINVESTAV) 27.10.2013-2.11.2013	-Nanoindentation von Schutzschichten -Analyse an Funktionsschichten

**2. Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung**

Auf Grund der Gesetze der mexikanische Geldgeber hat sich das Projekt um einige Monate verzögert. Dies wurde bereits in der kostenneutrale Antrags-Verlängerung erläutert und in der Planung des Projekts berücksichtigt.

Zusätzliche Forschungsaktivitäten (nicht im Projekt geplant) wurden ebenfalls durchgeführt, z.B. Die Quantitative Analyse von MoSiB Schichten mittels der Mikrosonde in Cinvestav Mexiko. Weitere Aktivitäten wie die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften sowie residuale Stresses an Grenzen zwischen CFK-Ti Lamine wurde durchgeführt. Die Oxidationszustände mittels XPS in Cinvestav von Schichten-Elektroden für die Energie Speicherung wurden ebenfalls ermittelt. Ein Impulsvortrag mit dem Thema „Funktions-Schichten für die Energie Speicherung“ wurde in Cinvestav Mexiko gehalten. Diese Aktivitäten sind von hoher Relevanz für laufende Projekte im Institut für Werkstoff-forschung und bieten weitere Kooperationsmöglichkeiten für die Zukunft.

**3. Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Berichtszeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)?**

Die Ziele des Projekts sind unverändert und werden nach wie vor wie geplant verfolgt.

**4. Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind? (Darstellung der aktuellen Informationsrecherchen nach Nr. 2.1 BNBEst- BMBF 98).**

Nein.

**5. Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?**

Nein.

**6. Fortschreibung des Verwertungsplans**

Die Ergebnisse dieses Projektes wurden in der Internationale Konferenz IMRC (International Materials Research Conference) 2013 in Cancún Mexiko vorgestellt;

- Vortrag, **“FAILURE ANALYSIS OF PRE-OXIDIZED ReneN5/β-(Ni,Pt)Al/7YSZ EB-PVD THERMAL BARRIER COATINGS”**, A.G. Mora-García, J.M. Alvarado-Orozco, G.C. Mondragón-Rodríguez, J.E. García, L.A. Cáceres-Díaz, D.G. Konitzer, L.G. Trápaga-Martínez, U. Schulz & J. Muñoz-Saldaña.



- Vortrag, **“MATCHING LOCAL COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTY ANISOTROPY OF PREOXIDIZED (Ni, Pt)Al BOND COATS AFTER THERMAL CYCLING TESTS”**, J.E. García-Herrera, A.G. Mora-García, J.M. Alvarado-Orozco, L.A. Cáceres-Díaz, D.G. Konitzer, G.C. Mondragón-Rodríguez, U. Schulz, L.G. Trápaga-Martínez, & J. Muñoz-Saldaña.
- Teil diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht in Form einer Masterarbeit von Frau Ing. Alma Mora García in Cinvestav Mexiko, 2014.
- Ein eingeladenes Vortrag mit dem Titel **„MICROSTRUCTURE AND CHEMICAL PROPERTIES OF THERMAL BARRIER COATING SYSTEMS EXPOSED TO THERMAL CYCLING”** Dr. Hendrik Lau wird in der IMRC 2014 in Cancún Mexiko präsentiert.

Die hier erzeugten Ergebnisse sind bereits in einer weiteren Forschungsaktivität miteinbezogen. Die Ni-PtAl studierte Schichten zeigten eine hohe chemische Komplexität und aus dem Grund sind vereinfachte Systeme wie NiAl + seltene Erden mittels des Sputtering-Verfahrens geplant.

Ein weiterer Forschungsantrag zwischen WF-DLR und der mexikanischen Forschergruppe in Cinvestav ist gestellt. Mit diesem Antrag soll die Zusammenarbeit und Kooperation der beiden Länder in diesem Forschungsgebiet noch gestärkt werden. Weiterhin ist die Möglichkeit einer engeren Zusammenarbeit unter gemeinsamer Antragstellung bei der Europäischen Union in der Diskussion.