

# Optimierung der Kristallisations-Glühung für $\text{Cr}_2\text{AlC}$ MAX-Phasen und deren Performance als Oxidations-Schutzschicht auf TiAl 48-2-2 Substrat

von  
**Jan Müller**

Thesis  
vorgelegt der

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg  
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Bachelor of Science (B.Sc.)**  
in  
**Naturwissenschaftliche Forensik**

2025



Deutsches Zentrum  
DLR für Luft- und Raumfahrt



Prof. Dr. Christian Dresbach

---

Erstprüfer

Sarra Boubtane, M.Sc.

---

Zweitprüfer

Prof. Dr. Dieter Reinscheid

---

Prüfungsausschussvorsitzender

14.02.2025

---

vorgelegt am



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Dresbach für die Betreuung meiner Praxisphase und der Bachelorarbeit bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Uwe Schulz für die Möglichkeit bedanken, meine Praxisphase in der Abteilung Hochtemperatur- und Funktionsschichten des Instituts für Werkstoffforschung (WF-HFS) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) absolvieren zu können.

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Sarra Boubtane, für ihren unermüdlichen Einsatz und die stetige Unterstützung während meiner Zeit am DLR.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts bedanken, die ich im Laufe der Zeit kennenlernen durfte und die zu dieser wertvollen Erfahrung beigetragen haben, insbesondere bei der Abteilung WF-HFS und den Kollegen der Zentralen Analytik. An dieser Stelle möchte ich mich explizit bei Frau Dr. Nadine Laska, Frau Emely Wiesner und dem Technikerteam bedanken, die mir bei Fragen immer weiterhelfen konnten und die mir die Nutzung aller notwendigen Anlagen ermöglichten. Auch das Lunch Team hat durch den fachlichen wie zwischenmenschlichen Austausch zur Mittagszeit meine Zeit im DLR bereichert. Bei allen genannten Personen möchte ich mich für die kollegiale Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken. Ich habe mich stets gut aufgehoben gefühlt und das konstruktive Arbeitsklima sehr geschätzt.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, die mir diesen Weg ermöglicht hat und mir in jedem Moment zur Seite stand.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I.</b>	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>IV</b>
<b>II.</b>	<b>Abstract.....</b>	<b>V</b>
<b>III.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>IV.</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>X</b>
<b>V.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>VI.</b>	<b>Symbolverzeichnis.....</b>	<b>XII</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Titan und Titan-Legierungen.....	3
2.1.1	Titan und seine gängigsten Anwendungsformen .....	3
2.1.2	Oxidationsverhalten von $\gamma$ -TiAl-Legierungen .....	5
2.2	MAX Phasen.....	8
2.3	PVD Beschichtungsverfahren.....	9
2.3.1	Funktionsweise und Vorteile der Gasphasenabscheidung....	9
2.3.2	Magnetronspütern .....	10
2.4	Hochtemperaturoxidation.....	12
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>15</b>
3.1	Substratmaterialien.....	15
3.1.1	$Al_2O_3$ Substrat .....	15
3.1.2	TiAl 48-2-2 Legierung.....	16
3.2	Herstellung und Strukturanalysen der MAX-Phasen.....	17
3.2.1	Beschichtungsverfahren via Magnetronspütern .....	17
3.2.2	Wärmebehandlung der $Cr_2AlC$ -Beschichtung .....	18
3.2.3	Oxidationstests .....	18
3.2.4	Metallographische Präparation .....	20
3.2.5	Röntgendiffraktometrie.....	22
3.2.6	Glimmentladungsspektroskopie .....	23
3.2.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	23
3.2.8	Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	23
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>24</b>
4.1	$Cr_2AlC$ -Beschichtung auf $Al_2O_3$ Substrat .....	24
4.1.1	Wärmebehandlungen der $Cr_2AlC$ MAX-Phasenschicht.....	24
4.1.2	Oxidationsverhalten nach 10h bei 850°C an Laborluft .....	30
4.2	$Cr_2AlC$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat .....	34
4.2.1	Wärmebehandlung der $Cr_2AlC$ -Schicht auf TiAl 48-2-2 Substrat.....	34

4.2.2	Langzeitverhalten bei zyklischer Oxidation .....	38
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>51</b>
5.1	Einfluss unterschiedlicher Glühparameter auf die MAX Phase.....	51
5.2	Cr <sub>2</sub> AlC-Schicht auf TiAl 48-2-2 Substrat .....	56
5.2.1	Abscheidung und Kristallisation .....	56
5.2.2	Oxidationsverhalten .....	58
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick .....</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>69</b>

## I. Kurzfassung

$\gamma$ -TiAl-Legierungen ermöglichen, aufgrund ihrer geringen Dichte und ihrer hohen Festigkeit, eine signifikante Treibstoffeinsparung als Leichtbauwerkstoff in der Luftfahrt. Um ihrer begrenzten Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion entgegen zu wirken, ist der Einsatz von Oxidationsschutzschichten notwendig. Hierfür stehen MAX-Phasen, die mittels PVD Abscheidung einer amorphen Schicht und anschließender Wärmebehandlung hergestellt werden, im Fokus aktueller Untersuchungen.

Dazu wurde auf der  $\gamma$ -TiAl-Legierung TiAl 48-2-2 eine Schicht aus Chrom, Aluminium und Kohlenstoff im Atomverhältnis 2:1:1, via Magnetronsputters abgeschieden. Zudem wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Referenzproben beschichtet und verschiedenen Wärmebehandlungen unterzogen und anschließend für 10 Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  an Luft isotherm ausgelagert. Anschließend wurde die vielversprechendste Wärmebehandlung ausgewählt und für die beschichteten  $\gamma$ -TiAl-Legierung angewendet. Diese Proben wurden thermozyklisch bei  $850^\circ\text{C}$  ausgelagert und die Massenänderung über die Zeit dokumentiert.

Eine Wärmebehandlung für 10 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum zeigte die Bildung der kristallinen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase mit kompakter, kolumnarer Mikrostruktur. Nach isothermer Oxidation zeigte sich die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung weiterhin intakt und es konnte die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase mittels XRD nachgewiesen werden, weshalb diese Parameterkombination für das weitere Verfahren ausgewählt wurde.

Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX Phase konnte auf der  $\gamma$ -TiAl-Legierung mit den zuvor beschriebenen Glühparametern etabliert werden. Nach 1000 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$  war die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung intakt, die Existenz der MAX-Phase konnte mittels XRD nicht nachgewiesen werden. Die Massenzunahme der Proben entspricht einem logarithmischen Oxidationsverhalten. Während der Oxidation kam es zur Diffusion von Aluminium aus der Schicht an die Oberfläche, was zur Umwandlung der MAX-Phase zu verschiedenen Chromcarbidgephasen und zur Porenbildung führte

## II. Abstract

Due to their low density and high strength,  $\gamma$ -TiAl alloys enable significant fuel savings as a lightweight construction material in aviation. To counteract their limited resistance to high-temperature corrosion, the use of oxidation protection coatings is necessary. MAX phases, which are produced by PVD deposition of an amorphous layer and subsequent heat treatment, are the focus of current investigations.

For this purpose, a layer of chromium, aluminium and carbon was deposited on the  $\gamma$ -TiAl alloy TiAl 48-2-2 in an atomic ratio of 2:1:1 via magnetron sputtering. In addition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reference samples were coated and subjected to various heat treatments and then isothermally oxidised for 10 hours at 850°C in air. The most promising heat treatment was then selected and applied to the coated  $\gamma$ -TiAl alloy. These samples were thermocycled at 850°C and the mass change over time was documented.

Heat treatment for 10 hours at 700°C in a vacuum showed the formation of the crystalline  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-phase with a compact, columnar microstructure. After isothermal oxidation, the  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -coating remained intact and the  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-phase could be detected by XRD, which is why this parameter combination was selected for the further process.

The  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-phase could be established on the  $\gamma$ -TiAl alloy with the annealing parameters described above. After 1000 oxidation cycles at 850°C, the  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  coating was intact, the existence of the MAX phase could not be detected by XRD. The mass increase of the samples corresponds to a logarithmic oxidation behaviour. During oxidation, aluminium diffused from the coating to the surface, which led to the transformation of the MAX-phase to various chromium carbide phases and to the formation of pores.

### III. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Titan-Verwendung im GE90 Triebwerk einer B777 [6].	4
Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Legierungselemente auf Phasendiagramme von Ti Legierungen [8].	5
Abb. 2.3: Titan-Aluminium Phasendiagramm [11].	6
Abb. 2.4: Aufbau einer Oxidschicht nach Hochtemperatur-Oxidation von $\gamma$ -TiAl	7
Abb. 2.5: Darstellung der MAX Phasen Elemente und der Gitterstruktur von MAX Phasen [20].	8
Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Magnetronsputter-Prozesses [34].	11
Abb. 2.7: schematische Darstellung verschiedener Oxidationskinetik-Kurven.	13
Abb. 3.1: Probengeometrie der TiAl48-2-2 Flachproben [26].	17
Abb. 3.2: Einbau der Substrate in die PVD-Anlage	17
Abb. 3.3: Temperaturverlauf während der zyklischen Oxidation.	19
Abb. 3.4: Zyklischer Oxidationsofen mit "Wäscheleinen"-Vorrichtung in der Abkühlphase kurz nach einem Oxidations-Zyklus.	20
Abb. 4.1: REM Bilder der MAX-Phase nach Wärmebehandlung (a) bei 700°C für 1h im Vakuum, (b) bei 700°C für 10h im Vakuum, (c) bei 700°C für 1h an Luft und (d) bei 700°C für 10h an Luft.	25
Abb. 4.2: REM Bilder der MAX-Phase nach Wärmebehandlung (a) bei 800°C für 1h im Vakuum, (b) bei 800°C für 10h im Vakuum, (c) bei 800°C für 1h an Luft und (d) bei 800°C für 10h an Luft.	25
Abb. 4.3: REM-Bild der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Substrat nach der Abscheidung (a) und nach einer Wärmebehandlung für 10h bei 700°C im Vakuum.	26
Abb. 4.4: GD-OES Messung der Proben nach einstündiger Wärmebehandlung im Vakuum bei 700°C (a) und zehnstündiger Wärmebehandlung im Vakuum bei 800°C (b) und eines Cr <sub>2</sub> AlC-Standards.	27
Abb. 4.5: Vermessung der GD-OES Analysentiefe der Proben nach 10h bei 700°C im Vakuum (a); 1h bei 700°C an Luft und Oxidation bei 850°C für 10h an Luft (b).	27
Abb. 4.6: Diffraktogramme eines MAX Phasen Standards im Vergleich zu den Schichten 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 (unten nach oben)	

geschichtet, nur mit den Peaks der Cr <sub>2</sub> AlC-MAX-Phase. ....	28
Abb. 4.7: Diffraktogramme der Schichten 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 nach Wärmebehandlung mit den Peaks aller identifizierter Phasen.	29
Abb. 4.8: REM Bilder der Probe nach 10 h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum (a) Ober- und (b) Unterseite. ....	29
Abb. 4.9: REM Bilder der Schicht nach Wärmebehandlung bei 700°C (für (a) 1h im Vakuum, (b) 10h im Vakuum, (c) 1h an Luft und (d) 10h an Luft) und anschließender Auslagerung bei 850°C für 10h an Luft. ....	30
Abb. 4.10: REM Bilder der Schicht nach Wärmebehandlung bei 800°C (für (a) 1h im Vakuum, (b) 10h im Vakuum, (c) 1h an Luft und (d) 10h an Luft) und anschließender Auslagerung bei 850°C für 10h an Luft. ....	31
Abb. 4.11: Diffraktogramme der Schichten 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 nach entsprechender Wärmebehandlung und 10 Stunden isothermer Auslagerung bei 850°C im Vergleich zu einem Cr <sub>2</sub> AlC MAX-Phasen Standard.....	32
Abb. 4.12: REM-Bilder der MAX-Phase nach einer Stunde bei 700°C im Vakuum und anschließender Auslagerung für 10h 850°C an Luft im Vakuum(a) Oberseite und (b) Unterseite. ....	33
Abb. 4.13: Grafische Darstellung der relativen Massenänderung aller Proben nach jeweiliger Wärmebehandlung und zehnstündiger Auslagerung bei 850°C an der Luft. ....	34
Abb. 4.14: REM Bild der Cr <sub>2</sub> AlC Schicht auf γ-TiAl Substrat nach der Abscheidung. ....	35
Abb. 4.15: GD-OES Messung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach der Abscheidung. ....	35
Abb. 4.16: REM Bilder der Cr <sub>2</sub> AlC MAX Phase nach einer Auslagerung für 10h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum bei a) 1kX Vergrößerung und b) 7kX Vergrößerung.....	36
Abb. 4.17: Elementverteilung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei 700°C im Vakuum.....	36
Abb. 4.18: GD-OES-Messung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung nach 10h bei 700°C im Vakuum. ....	37
Abb. 4.19: Diffraktogramm einer, mit Cr <sub>2</sub> AlC beschichteten, γ-TiAl Probe nach einer Wärmebehandlung für 10 Stunden bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum mit den Peaks der identifizierten Phasen. ....	38
Abb. 4.20: Makro Aufnahme der mit Cr <sub>2</sub> AlC beschichteten γ-TiAl Proben nach 10h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum (links) und nach 10h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum und 10	

Zyklen Oxidation bei einer Temperatur von 850°C (rechts).....	38
Abb. 4.21: REM Bild der Cr <sub>2</sub> AlC Beschichtung auf γ-TiAl Substrat nach einer Wärmebehandlung für 10h bei 700°C im Vakuum und 10 Zyklen Oxidation bei 850°C.....	39
Abb. 4.22: EDX Elementverteilung der Cr <sub>2</sub> AlC Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat nach einer Wärmebehandlung für 10h bei 700°C im Vakuum und 10 Zyklen Oxidation bei 850°C.....	40
Abb. 4.23: REM-Bild der Cr <sub>2</sub> AlC Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und 100 Zyklen Oxidation bei 850°C an Luft. ....	41
Abb. 4.24: Vergleich der EDX Al-Elementverteilung der Cr <sub>2</sub> AlC Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei 700°C im Vakuum nach 10 und 100 Oxidationszyklen bei 850°C an Luft.....	41
Abb. 4.25: GD-OES-Messung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei 700°C im Vakuum und 100 Oxidationszyklen bei 850°C. ....	42
Abb. 4.26: REM-Bild der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und 500 Zyklen Oxidation bei 850°C an Luft. ....	43
Abb. 4.27: GDOES-Messung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei 700°C im Vakuum und 500 Oxidationszyklen bei 850°C. ....	43
Abb. 4.28: REM Bild der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und 1000 Zyklen bei 850°C an Luft. ....	44
Abb. 4.29: GD-OES-Messung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat nach 10h bei 700°C im Vakuum und 1000 Oxidationszyklen bei 850°C. ....	45
Abb. 4.30: Diffraktogramm der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach einer Wärmebehandlung für 10h bei 700°C im Vakuum und 1000 Oxidationszyklen bei 850°C .....	46
Abb. 4.31: Vergleich der unbeschichteten (links) und beschichteten (rechts) TiAl 48-2-2 Proben nach 1000 Oxidationszyklen bei 850°C.....	46
Abb. 4.32: REM Bild der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzprobe nach 1000 Oxidationszyklen bei 850°C. ....	47
Abb. 4.33: Diffraktogramm der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Legierung nach 1000 Oxidationszyklen bei 850°C. ....	48
Abb. 4.34: Oxidationskurven Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2-Proben nach Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und der unbeschichteten TiAl-48-2-2 Referenzproben.....	48

Abb. 4.35: Vergleich der Reellen Wachstumskurve der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach Wärmebehandlung für 10h bei 700 im Vakuum und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten logarithmischen Wachstumskonstanten. ....	49
Abb. 4.36: Vergleich der reellen Wachstumskurve der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzen und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten parabolischen Wachstumskonstanten. ....	50
Abb. 4.37: Vergleich der Reellen Wachstumskurve der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzen und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten logarithmischen Wachstumskonstanten. ...	50
Abb. 5.1: EDX Aluminium- und Sauerstoff-Verteilung der Probe nach 1h bei 700°C im Vakuum und anschließender Oxidation bei 850°C für 10h an Luft. ....	54
Abb. 5.2: Aufbau des REM Querschnitts und EDX Elementverteilung der Cr <sub>2</sub> AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Proben nach 10h bei 700°C im Vakuum und zyklischer Oxidation.....	59

## IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Probennummern und entsprechende Atmosphäre, Temperatur und Zeit der Wärmebehandlung .....	16
Tabelle 3.2: Prozessparameter MEGA Run M022-24 .....	18
Tabelle 3.3: Parameter der Schleif-Schritte .....	21
Tabelle 3.4: Parameter der Polier-Schritte.....	22

## V. Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Aluminiumoxid oder Korund
$\gamma$ -TiAl	$\gamma$ -Titanaluminide
Al	Aluminium
C	Kohlenstoff
Cr	Chrom
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GD-OES	Glimmentladungsspektroskopie
H <sub>2</sub>	Molekularer Wasserstoff
IDZ	Interdiffusionszone
Nb	Niob
O	Sauerstoff
O <sub>2</sub>	Molekularer Sauerstoff
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
Ti	Titan
TGO	thermisch gewachsene Oxidschicht
XRD	Röntgendiffraktometrie

## VI. Symbolverzeichnis

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Größe</b>
$\Delta G^\circ$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Standardbildungsenthalpie
$R$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$T$	K	Temperatur
$p_{O_2}$	Pa	Zersetzungsdruck
$x$	$\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}$	Massenänderung
$t$	sek./min./h	Zeit
$K_l$	$\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Lineare Wachstumskonstante
$K_p$	$\text{mg}^2\cdot\text{mm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$	Parabolische Wachstumskonstante
$K_{\log}$	$\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Logarithmische Wachstumskonstante

# 1 Einleitung

Die Luftfahrtindustrie ist eine Branche, die sich durch einen fortwährenden Wandel auszeichnet. Dieser ist in seiner Geschwindigkeit und Tragweite mit kaum einer anderen Branche vergleichbar. Betrachtet man die Entwicklung der verwendeten Materialien, so lässt sich diese anhand der folgenden Beispiele veranschaulichen: Von Holz und Papier über Aluminium- und Verbundwerkstoffe bis hin zu modernen Verbundkeramiken und additiv gefertigten Titan-Legierungen. Es wird ersichtlich, dass der Wandel in der Luftfahrt eng mit materialwissenschaftlichen Innovationen verbunden ist.

In diesem Kontext ist die Reduktion des Gewichts, folglich der Leichtbau, ein wesentliches Thema. Diesbezüglich ist festzuhalten, dass eine Gewichtsreduktion nicht nur eine Erhöhung der Transportkapazität und eine Verlängerung der Reichweite bedingt, sondern auch von entscheidender Relevanz ist, um die Treibhausgasemission und den Kraftstoffverbrauch zu reduzieren. Dadurch wird eine nachhaltige Luftfahrt gewährleistet.

Ein materialwissenschaftlicher Ansatz zur Lösung dieses Problems ist der Einsatz von Titan-Aluminium-Legierungen anstelle von Nickel-Basis-Legierungen in Turbinenschaufeln und anderen Triebwerksbauteilen. Besonders  $\gamma$ -Titanaluminide sind von großem Interesse, da sie von allen Titan-Legierungen am Oxidationsbeständigsten sind und mit einer Dichte von  $3,9 \text{ g/cm}^3$  eine Gewichtsreduktion bis zu 50 % ermöglichen, wenn man sie anstatt Ni-Legierungen mit Dichten von ungefähr  $8 \text{ g/cm}^3$  einsetzt [1]. So entwickelte General Electric die  $\gamma$ -TiAl Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb, welche erstmals im GEnX Triebwerk des 787 Dreamliners und in naher Zukunft im neuen GE9X Triebwerk der B777X verbaut wird [2], [3].

Dabei findet die Legierung jedoch nur Anwendung in den Turbinenschaufeln der hinteren Reihen der Niederdruckturbine [4]. Grund dafür ist, dass das Material zwar bis  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  äußerst Oxidationsbeständig ist und ein vorteilhaftes mechanisches Verhalten aufweist, aber ab einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ\text{C}$  beginnt stark zu oxidieren und verspröden und somit für den Einsatz, beispielsweise im Hochdruckbereich des Triebwerks mit Arbeitstemperaturen von bis zu  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , ungeeignet ist [5]. Zu den Herausforderungen, die  $\gamma$ -TiAl mit sich bringt, zählt neben

der komplizierten Verarbeitung des Materials auch das Hochtemperatur-Oxidationsverhalten.

Ein Ansatz zur Lösung der Oxidationsproblematik besteht in der Beschichtung von  $\gamma$ -TiAl-Bauteilen mit einer Oxidationsschutzschicht. Besonders mit Hinblick auf die aktuelle Forschung an nachhaltigen  $H_2$  basierten Triebwerksmodellen kann die Verwendung von Schutzschichten eine attraktive Lösung sein. Zum einen kann so effektiver Schutz vor Korrosion auch in der damit verbundenen Wasserdampf-haltigen Atmosphäre geliefert werden und zum anderen stimmt die Verwendung leichter Materialien mit dünnen Schutzschichten mit dem grundlegenden Nachhaltigkeitsgedanken von  $H_2$ -Turbinen überein.

Unter diesen Aspekten bildet die noch recht neue Materialklasse der MAX Nanolamine einen vielversprechenden Ansatz für die Anwendung als Oxidationsschutzschicht. MAX Phasen, insbesondere Aluminiumhaltige, sind als Oxidationsschutzschicht interessant, da sie bei höheren Temperaturen  $\alpha$   $Al_2O_3$  bilden, welches nicht nur als dichte  $O_2$  Barriere die MAX Phase bedeckt sondern sich auch in mögliche Defekte/Zwischenräume legen kann und somit rissheilend wirkt. Damit sie allerdings als Schutzschicht fungieren können muss die Phase nach der Auftragung durch Wärmebehandlung in ihren kristallinen Zustand überführt werden. Die  $Cr_2AlC$  MAX Phase weist einen Vorteil auf, da sie bereit bei einer Temperatur von ca.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert und somit eine Wärmebehandlung bei geringeren Temperaturen ermöglicht um die thermische Beanspruchung des Substratmaterials zu minimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst eine passende Wärmebehandlung für die  $Cr_2AlC$ -Phase ermittelt werden und im Anschluss das Verhalten der Phase auf Ti-48Al-2Cr-2Nb nach entsprechender Wärmebehandlung untersucht werden.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden theoretischen Grundlagen dargestellt, die zum Verständnis dieser Arbeit und der experimentellen Ergebnisse erforderlich sind. Dazu zählen Erläuterungen des Substratmaterials, der MAX-Phase und des Beschichtungsprozesses.

### 2.1 Titan und Titan-Legierungen

Titan ist ein Werkstoff der aufgrund seiner geringen Dichte in Kombination mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften besonders in der Luft- und Raumfahrtindustrie regelmäßig Anwendung findet. Im Folgenden soll auf die Eigenschaften und Anwendung der gängigsten Titan Legierungen sowie  $\gamma$ -Titanaluminide eingegangen werden.

#### 2.1.1 Titan und seine gängigsten Anwendungsformen

Titan vereint eine geringe Dichte von  $4,9 \text{ g/cm}^3$  mit hoher Festigkeit, guter Korrosionsbeständigkeit, und hoher Kriechbeständigkeit und ist somit von großem Interesse als Material im Leichtbau [6]. Neben seinen Leichtbau Anwendungen in Luft- und Raumfahrt findet es aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität Anwendung in der Medizintechnik als Implantat oder chirurgisches Werkzeug [6, 7].

Titan kann in zwei unterschiedlichen Phasen vorliegen. Bis zu einer Temperatur von  $882^\circ\text{C}$  liegt es in der  $\beta$ -Phase mit kubisch raumzentrierter Kristallstruktur vor. Bei höheren Temperaturen als  $882^\circ\text{C}$  kommt es zu einer allotropischen Phasenumwandlung, daraufhin liegt das Titan in der  $\alpha$ -Phase mit hexagonal dichtester Packung vor [2, 8].

Trotz seiner vorteilhaften Eigenschaften wird Titan nur in einzelnen Bereichen verwendet, was dem hohen Preis zugrunde liegt. Der hohe Wert des Titans ist auf seine aufwändige Gewinnung von zurückzuführen. Es liegt meist als  $\text{FeTiO}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  vor und muss aufgrund der Reaktionsfreudigkeit mit Sauerstoff und Stickstoff in inerter Atmosphäre zu reinem Titan reduziert werden. Folglich muss auch die weitere Verarbeitung von Titan in Vakuum- oder Inertgas-Atmosphäre geschehen, was die Kosten und den Aufwand für die Verwendung von Titan als Werkstoff erhöht [6, 8, 9].

Titanlegierungen haben häufig einen noch höheren Preis als Reinsttitan und werden vorwiegend in der Luft- und Raumfahrt verwendet. In der Luftfahrt werden sie als Bauteile in Rumpf oder Triebwerk verwendet, die mechanischen Belastungen und korrosiven Bedingungen ausgesetzt sind. Wie Abb. 2.1 am Beispiel des GE90 verdeutlicht, machen Titanlegierungen große Teile des Triebwerks aus.

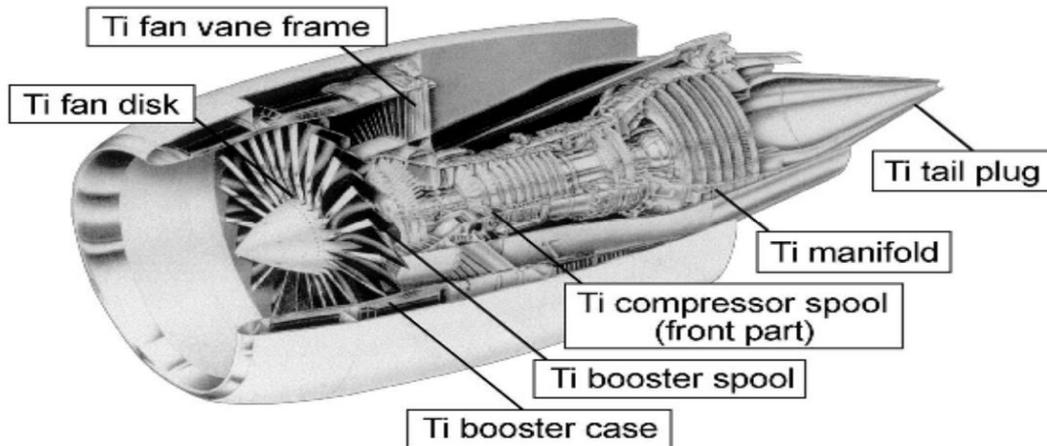


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Titan-Verwendung im GE90 Triebwerk einer B777 [6].

Die Legierungselemente beeinflussen bei Titanlegierungen sowohl die Kristallstruktur als auch die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Materials. Sie werden dabei anhand ihres Einflusses auf die Temperatur der  $\beta$ - $\alpha$  Phasenumwandlung unterschieden. Wenn ein Element das  $\alpha$ -Phasengebiet in höhere Temperaturbereich erweitert, bezeichnet man diese als  $\alpha$ -stabilisierend. Erweitert ein Element das  $\beta$ -Phasengebiet in Bereiche niedrigerer Temperaturen, bezeichnet man es als  $\beta$ -stabilisierend [8].  $\beta$ -stabilisierende Legierungselemente werden zusätzlich in  $\beta$ -isomorph und  $\beta$ -eutektoid stabilisierende Elemente unterteilt, wie in Abb. 2.2 zu sehen.

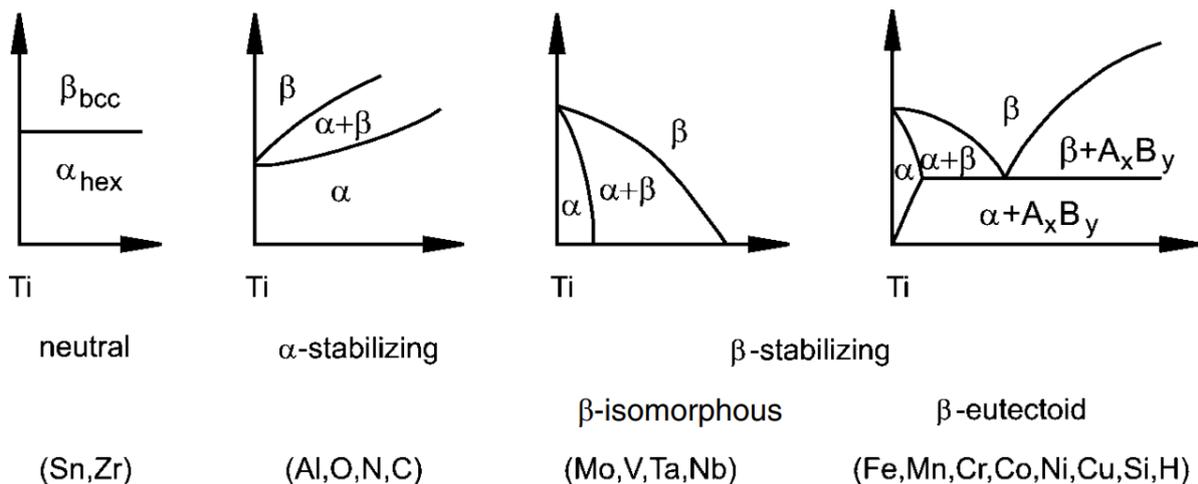


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Legierungselemente auf Phasendiagramme von Ti Legierungen [8].

Aluminium ist das häufigste Legierungselement in Titan-Legierungen und zählt, zusammen mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu den  $\alpha$ -stabilisierenden Elementen. [10].

Abhängig von dem Einfluss der Legierungselemente auf die Kristallstruktur wird ein Großteil der Ti-Legierungen somit in  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  und  $\beta$  Legierungen eingeteilt.

### 2.1.2 Oxidationsverhalten von $\gamma$ -TiAl-Legierungen

Aufgrund der häufigen Verwendung von Aluminium in Titan-basierten Legierungen ist das Titan-Aluminium Phasendiagramm, wie in Abb. 2.3, essenzieller Bestandteil der Titan-Materialforschung. Neben den  $\alpha$ -Ti und  $\beta$ -Ti Phasen beinhaltet es einige intermetallische Verbindungen wie beispielsweise  $Ti_3Al$  oder  $TiAl_2$ . Dazu zählt auch die  $\gamma$ -TiAl-Phase mit tetragonaler Kristallstruktur. Zusammen mit der Hexagonalen  $\alpha_2(Ti_3Al)$  Phase bilden diese die Gruppe der  $\gamma$  Titanaluminide.

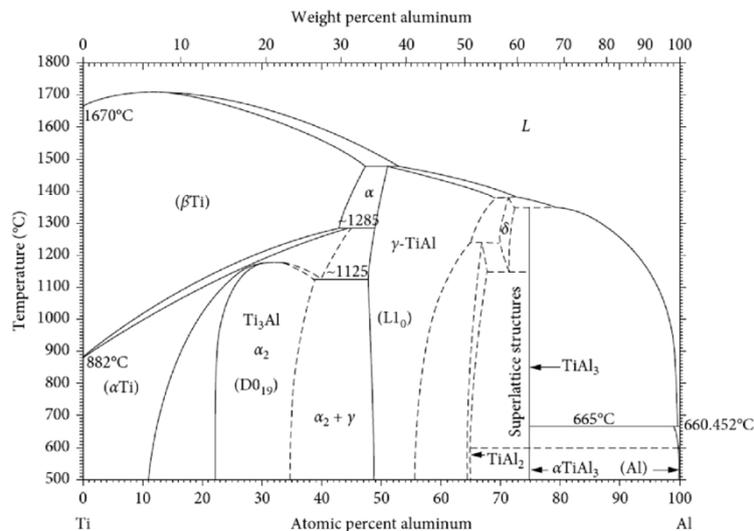


Abb. 2.3: Titan-Aluminium Phasendiagramm [11].

Bei den technisch relevanten Legierungen sind Aluminiumkonzentrationen von 45 at.-% bis 48 at.-% üblich, außerdem überwiegt die  $\gamma$ -TiAl-Phase deutlich. Interessant sind diese Legierungen vor allem wegen ihrer relativ hohen Aluminiumkonzentrationen. Aluminium senkt die Dichte des Materials und erhöht die Oxidationsbeständigkeit, da es die Legierungen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildnern macht. Die Auslagerung bei erhöhten Temperaturen führt dazu, dass Aluminium aus der Legierung an die Oberfläche diffundiert. Dort reagiert es mit dem Luftsauerstoff und bildet eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die weitere Oxidation einschränkt. In Kombination mit einem hohen Schmelzpunkt, einer hohen spezifischen Festigkeit und einem hohen Elastizitätsmodul eignet sich  $\gamma$ -TiAl daher gut für den Einsatz in Bauteilen, die korrosiven Atmosphären, hohen Temperaturen und hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind [1, 4, 10, 12].

Aus diesen Gründen entwickelte die Firma *General Electric* die Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb, die erstmals Anwendung im GEnX Triebwerk der B787 zum Einsatz kam [4]. Auch aktuell findet GE Anwendungen für diese Legierung. So ist sie Bestandteil des GE9X, der neusten Triebwerkentwicklung von GE Aviation, die ab 2026 in der Boeing 777X zum Einsatz kommen soll [3]. In beiden Fällen wird die Legierung für die Schaufeln der letzten Reihen der Niederdruckturbinen eingesetzt und ersetzt dort Turbinenschaufeln aus Nickelbasislegierungen. Da die Dichte von TiAl 48-2-2 nur halb so hoch ist wie die Dichte herkömmlicher Ni-Basis-Legierungen, ist das reduzierte Gewicht des Triebwerks einer der Gründe, warum GE für das GE9X-Triebwerk eine Treibstoffeinsparung von 10% im Vergleich zum GE90-115B-Triebwerk der B777-300

prognostiziert [13].

Allerdings ist der Einsatz der TiAl-Legierung bisher auf eine Maximaltemperatur von 750°C begrenzt und konnte noch nicht auf andere Triebwerksbereiche mit höheren Arbeitstemperaturen, wie zum Beispiel weiter vorne liegende Reihen der Niederdruckturbine, erweitert werden. Grund dafür ist die Oxidationsbedingte Versprödung des Materials ab einer Temperatur von 850°C [1, 4, 6].

Die Oxidation von  $\gamma$ -TiAl-Legierungen kann zu der Bildung unterschiedlicher Oxide führen. Das Aluminium in der Legierung reagiert mit Luftsauerstoff zu Korund ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) während Titan die Bildung von  $\text{TiO}_2$  begünstigt. Für den Oxidationsschutz wäre die Bildung einer langsam wachsenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht von Vorteil, da diese sich in bisherigen Beobachtungen als Schutz gegen weitere Sauerstoff-Diffusion in das Materialinnere erwies. Aufgrund der ähnlichen thermodynamischen Stabilitäten der beiden Oxide, wird jedoch keins der beiden bevorzugt gebildet. Es kommt zur Bildung einer Mischoxidschicht, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , wie in Abb. 2.4 dargestellt.

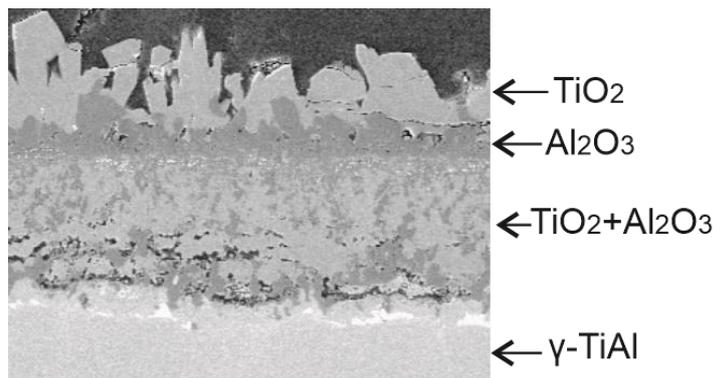


Abb. 2.4: Aufbau einer Oxidschicht nach Hochtemperatur-Oxidation von  $\gamma$ -TiAl

Da die Wachstumsrate von  $\text{TiO}_2$  deutlich höher ist als die von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , weist die gebildete Mischoxidschicht eine Poröse Struktur auf, die das Material nicht vor der umgebenden Atmosphäre schützen kann. Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der beiden Oxide sind ein weiterer Grund für die Poröse Struktur der Oxidschicht, bei Temperaturschwankungen kann dies zum Abplatzen der Oxidschicht führen. Die entstehenden Risse in der Oxidschicht können darüber hinaus den Ursprung für Rissausbreitung im Grundmaterial darstellen. Außerdem weisen andere Veröffentlichungen darauf hin, dass  $\text{TiO}_2$  als Transportweg für Sauerstoff und Stickstoff in die Legierung dienen könnte. Diese Oxidationsmechanismen an der Materialoberfläche führen in der Gesamtheit dazu, dass die TiAl-Legierung versprödet und die mechanischen Eigenschaften der Legierung sich signifikant verschlechtern [1,

5, 14-16]. Neben dem Einfluss der Oxidschicht, sorgt die Aluminiumdiffusion an die Oberfläche zusätzlich für eine Reduzierte Festigkeit und eine erhöhte Sprödigkeit im Materialinneren.

## 2.2 MAX Phasen

MAX-Phasen sind eine neuartige Werkstoffklasse, welche ein Hybrid zwischen metallischen und keramischen Werkstoffen darstellt [17]. Sie bestehen aus einem Übergangs-Metall M, einem Element der A-Gruppe A welches hauptsächlich aus der IIIA und IVA Gruppe stammt, und Kohlenstoff oder Stickstoff X. Sie werden daher als ternäre Carbide bzw. Nitride bezeichnet [18, 19]. Ihre Besonderheit liegt in ihrer Struktur. MAX Phasen liegen als Nanolamine mit hexagonaler Kristallstruktur und der stöchiometrischen Zusammensetzung  $M_{n+1}AX_n$  vor [17, 20]. Wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, besteht das Nanolaminat aus abwechselnden M und A Lagen, wobei X-Elemente in den Oktaeder-Gitterlücken der M-Schichten verteilt sind. Dabei liegen sowohl kovalente M-X Bindungen als auch metallische M-A Bindungen vor, die die Basis für die Kombination metallischer und keramischer Eigenschaften bilden.

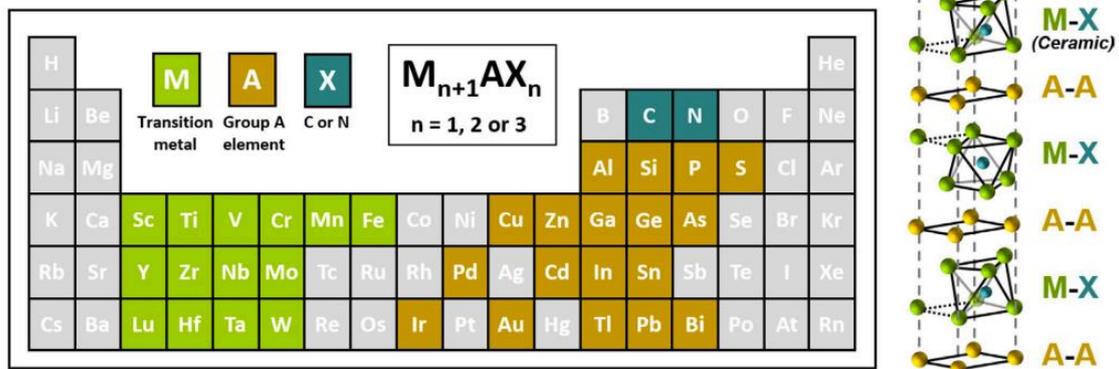


Abb. 2.5: Darstellung der MAX Phasen Elemente und der Gitterstruktur von MAX Phasen [20].

MAX Phasen weisen eine elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Dichte sowie einen hohen Schmelzpunkt auf und eignen sich gut für zerspannende Verarbeitungsverfahren [21]. Der CTE von MAX Phasen liegt meist im Bereich von 8-10 [ $10^{-6}/K$ ], bei einigen Cr-haltigen MAX-Phasen zwischen 12 [ $10^{-6}/K$ ] und 14 [ $10^{-6}/K$ ], so dass ihre thermische Ausdehnung verhältnismäßig gering ist [17].

Für den Einsatz als Oxidationsschutzschichten sind MAX-Phasen mit Aluminium als Element der Gruppe A besonderes geeignet. Bei der Auslagerung an Luft bei höheren

Temperaturen bilden diese Phasen durch die Diffusion des Aluminiums an die Oberfläche schützende thermisch gewachsene Aluminiumoxid-Schutzschichten. Es zeigte sich außerdem, dass das gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sich in Risse einlagert und diese verschließt, so dass Al-basierte MAX-Phasen zusätzlich eine rissheilende Funktion ausüben [22-24].

Für die Anwendung von MAX-Phasen als Oxidationsschutzschicht auf  $\gamma$ -TiAl erwiesen sich die  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Phasen als vielversprechend. Vorangegangene Arbeiten von N.Laska, E.Wiesner und I.Lützenkirchen bestätigen eine erfolgreiche Herstellung dieser MAX-Phasen auf  $\gamma$ -TiAl und deren Potential als Schutzschicht gegen Hochtemperaturoxidation [25-27]. Dabei werden die  $\gamma$ -TiAl-Substrate mit einer amorphen Schicht der Elemente der jeweiligen MAX-Phase im stöchiometrischen Verhältnis versehen. Durch eine anschließende Wärmebehandlung in einer inerten Atmosphäre kristallisieren die Schichten zur gewünschten MAX-Phase.

Des Weiteren konnte in der Arbeit von Ahmed Abdulkadhim et al. Gezeigt werden, dass die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX-Phase bereits bei einer Temperatur von  $560^\circ\text{C}$  zu kristallisieren beginnt. [28] Diese Eigenschaft ermöglicht es, die MAX-Phase unter schonenderen Bedingungen für die Schicht und das Substrat auf dem Substrat zu etablieren. Darüber hinaus weist die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX-Phase weitere Besonderheiten auf, die sie für weitere Experimente interessant machen. So war sie die erste MAX-Phase, die im industriellen Maßstab auf Substraten abgeschieden werden konnte, sie weist eine überlegene Oxidationsbeständigkeit auf und hat mit  $\text{ca. } 13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  den höchsten CTE unter den MAX-Phasen [21, 29].

## **2.3 PVD Beschichtungsverfahren**

Die Gasphasenabscheidung, kurz PVD (engl.: physical vapor deposition) ist eine Methode, welche das Auftragen dünner Schichten auf unterschiedliche Substratmaterialien ermöglicht. Die dadurch aufgetragenen Schichten können dabei unterschiedlichste Verwendungen haben. Sie können als Schutz vor korrosiven Medien oder hohen Temperaturen, als funktionelle Schicht oder einfach als optische Modifikation fungieren [30].

### **2.3.1 Funktionsweise und Vorteile der Gasphasenabscheidung**

Die Gasphasenabscheidung ist ein Prozess, bei dem ein Schichtmaterial in eine Gasphase überführt wird, um dann in der Gasphase zum Substrat zu migrieren und

schließlich auf dem Substrat abgeschieden zu werden. Dieser Prozess führt zum Schichtwachstum. Die unterschiedlichen PVD-Methoden lassen sich in der Art und Weise unterscheiden, wie das Schichtmaterial in die Gasphase überführt wird. So gibt es die Möglichkeit der Schichtaufbringung mittels Bedampfen, Sputtern oder Ionenplattieren [30]. Auch Methoden des reaktiven Beschichtens finden ihre Anwendung, beispielsweise zur Herstellung von MAX-Phasen mit Stickstoff als X-Element.

Die physikalische Gasphasenabscheidung erlaubt die präzise Abscheidung gleichmäßiger Schichten auf unterschiedlichen Materialien. Sie eignet sich gut für die Herstellung dünner Schichten, mit konstanter Schichtdicke. Die Kontrolle der Schichtdicke ist dabei bis zu einigen  $\mu\text{m}$ - $\text{nm}$  möglich [31, 32]. Dabei sind die niedrigen Prozesstemperaturen schonend für die Beschichtung und das Substrat. Im Gegensatz zu der chemischen Gasphasenabscheidung, ist für PVD-Verfahren der Einsatz von Chemikalien nicht notwendig, was es schonender für die Umwelt macht. [30, 33]

### **2.3.2 Magnetronsputtern**

Beim Magnetronsputtern wird das Material durch ein Sputter-Verfahren mittels Edelgas-Plasma in die Gasphase überführt. Dafür muss in der Probenkammer der Beschichtungsanlage zunächst ein Vakuum gezogen werden. Anschließend wird die Probenkammer mit einem Edelgas geflutet. Durch das Anlegen einer Hochspannung wird aus dem Edelgas, meistens Argon, ein Plasma erzeugt. Die Ionen dieses Plasmas werden auf die Kathode, welche das Target aus dem Schichtmaterial darstellt, beschleunigt. Dadurch werden Teilchen aus der Oberfläche des Targets herausgeschlagen und bewegen sich durch das Plasma in Richtung Substrat. Treffen die Target Material-Teilchen auf eine Oberfläche, wie das zu beschichtende Substratmaterial, werden sie dort abgeschieden. Die Akkumulation mehrerer Teilchen führt zur Bildung eines Keims, von dem das Schichtwachstum ausgeht [33].

Wie in Abb. 2.6 dargestellt, wird beim Magnetronsputtern außerdem parallel zum Target ein elektromagnetisches Feld angelegt. Dieses Feld sorgt dafür, dass das Plasma in Target Nähe intensiviert wird, da es zu einer Akkumulation der Elektronen direkt oberhalb der Target-Oberfläche kommt. Dies hat wiederum einen erhöhten Ionenbeschuss auf das Target zur Folge, was letzten Endes in höheren Beschichtungsraten resultiert [33].

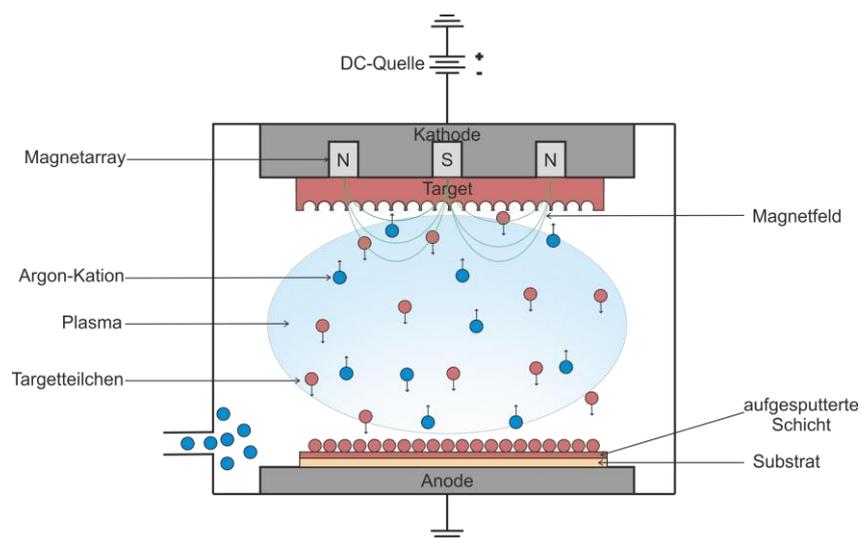


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Magnetronsputter-Prozesses [34].

Darüber hinaus gibt es Beschichtungsanlagen bei denen es möglich ist mehrere verschiedene Targets einzubauen. Diese können in der Regel in ihrer Leistung individuell angepasst werden. Dies ermöglicht das simultane Abscheiden unterschiedlicher Schichtmaterialien in variierbaren stöchiometrischen Verhältnissen auf dem Substrat.

Somit vereint das Magnetronspultern den präzisen Einfluss auf die Zusammensetzung und die Schichtdicke der Beschichtung mit erhöhten Beschichtungsraten, die das Beschichten größerer Bauteile ermöglichen. Aus diesen Gründen eignet es sich gut zur Herstellung von MAX-Phasen, beispielsweise auf Bauteilen einer Flugzeugturbine.

## 2.4 Hochtemperaturoxidation

Die Oxidation mechanisch beanspruchter Bauteile stellt ein Problem dar, da der Verbrauch des Bauteilmaterials bei der Oxidation zu einer Abnahme des Bauteilquerschnitts und somit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt. Bei Triebwerk-Bauteilen beschleunigt die erhöhte Umgebungstemperatur diesen Prozess. Die meisten Oxide, die sich als Schicht auf der Substratoberfläche absetzen, erfüllen häufig nicht die notwendigen Eigenschaften wie thermodynamische Stabilität, geringer Dampfdruck und ausreichende Haftung am Substrat, um den Betriebsbelastungen standzuhalten und das darunterliegende Material zu schützen [8].

Die Oxidationsmechanismen verschiedener Metalle können ein sehr komplexes Ausmaß annehmen, da das Verhalten maßgeblich von einer Vielzahl unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden. In einer stark vereinfachten Darstellung kann die Reaktion eines Metalls  $M$  (s) mit elementarem Sauerstoff  $O_2$  (g) in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem Oxid  $M_xO_y$  als folgende Gleichung dargestellt werden [8]. Dabei kann die Grundlegende Reaktion auch wie in Gleichung (5) beschrieben werden [35].



Mit den Aggregatzuständen Fest (s) und gasförmig (g).

Damit es zur Bildung eines Oxids kommt, muss der  $O_2$ -Partialdruck im Gleichgewicht mit dem Oxid geringer sein als das Sauerstoffpotential in der Umgebungsluft [35]. Die Stabilität eines wird durch den Zersetzungsdruck  $p_{O_2}$  beschrieben, welcher den maximalen  $O_2$ -Partialdruck angibt, bei dem das Oxid noch als stabil zu bezeichnen ist, Auskunft. Dieser ist abhängig von der Temperatur und kann mit einer Abwandlung der Gibbs-Helmoltz-Gleichung wie in Gleichung (5) dargestellt werden.

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln p_{O_2} \quad (2)$$

Mit der Standardbildungsenthalpie  $\Delta G^\circ$  der universellen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  sind hierbei die entscheidenden Größen. Es lässt sich ableiten, dass ein geringerer Zersetzungsdruck eine höhere thermodynamische Stabilität des Oxids bedeutet.

Neben der Stabilität des Oxids ist auch die Oxidationskinetik des Materials von

Bedeutung. Die Massenänderung durch Oxidbildung  $x$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  zeigt in der Regel eine dabei meist lineare, parabolische oder logarithmische Tendenz. Die beispielhaften Oxidationskurven sind in Abb. 2.7 dargestellt.

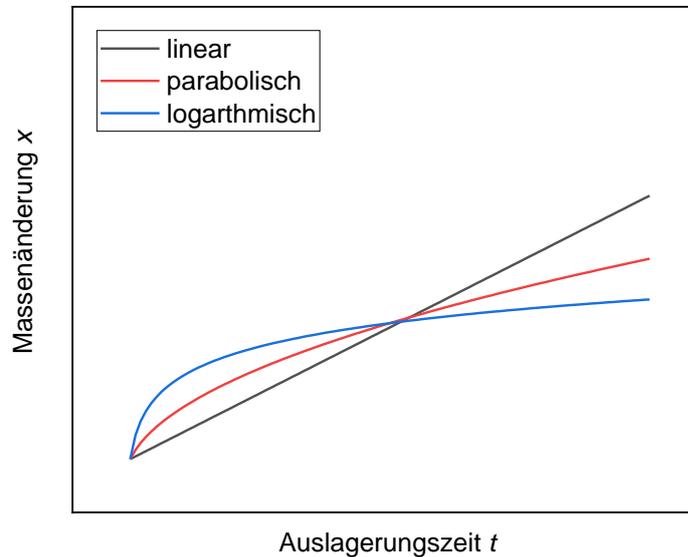


Abb. 2.7: schematische Darstellung verschiedener Oxidationskinetik-Kurven.

Bei linearer Oxidationskinetik ist die Massenänderung direkt proportional zu der Zeit. Sie kann mit Gleichung (3) beschrieben werden [35].

$$x = K_l * t + C \quad (3)$$

Hier ist  $K_l$  die lineare Wachstumskonstante und  $C$  die Integrationsvariable.

Bei parabolischer Wachstumskinetik nimmt die Wachstumsrate konstant über die Zeit ab. In diesem Fall beeinflusst die Dicke der Oxidschicht die Wachstumsrate, weshalb mit zunehmender Zeit und Oxidschichtdicke die Wachstumsrate sinkt. Beschrieben werden kann dieser Zusammenhang wie in Gleichung (4) [35].

$$x^2 = 2 * K_p * t + C \quad (4)$$

$K_p$  ist dabei die parabolische Wachstumskonstante.

Bei logarithmischem Wachstum ist zu Beginn eine sehr starke Massenzunahme zu erkennen. Die Wachstumsrate nimmt dann abrupt ab und geht langfristig gegen null. Logarithmisches Oxidationsverhalten tritt häufig bei dünnenschichtigen Systemen oder bei niedrigeren Temperaturen auf. Sie kann wie in Gleichung (5) mathematisch beschrieben werden [35].

$$x = K_{log} * \log(t) + C \quad (5)$$

$K$  wird hierbei als logarithmische Wachstumskonstante bezeichnet.

Darüber hinaus existieren zahlreiche weitere Faktoren, die das Verhalten einer Oxidschicht auf dem Material beeinflussen. So können beispielsweise unterschiedliche Verhältnisse der molaren Volumina oder stark abweichende CTE's von Oxid und Substrat zur Abplatzung der Oxidschicht führen. Darüber hinaus werden die Bildungsmechanismen der Oxide sowie die Oxidationsatmosphäre, die durch den Wasserdampfgehalt in der Luft oder diverse Abgase, beeinflusst wird, als maßgebliche Faktoren identifiziert. Diese Faktoren sind bei der Anwendung unterschiedlicher Materialien zu berücksichtigen.

### 3 Experimentelle Durchführung

Im Folgenden werden alle experimentellen Schritte und Methoden zusammengefasst. Dies umfasst die Substratmaterialien sowie die Verfahren zur Aufbringung und Kristallisation der MAX-Phase. Gleichmaßen werden die durchgeführten Oxidationstests sowie die Analysemethoden für die Testergebnisse erläutert.

#### 3.1 Substratmaterialien

Es werden zwei unterschiedliche Substratmaterialien mit einer Beschichtung versehen. Zum einen wird Aluminiumoxid eingesetzt, um Substratunabhängig die optimalen Glüh-Parameter zu ermitteln. Zum anderen wird TiAl 48-2-2 als Material verwendet, welches in der praktischen Anwendung als Turbinenschaufel mit der MAX Phase beschichtet werden soll.

##### 3.1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat

Korund, auch als  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet, ist eine inerte Keramik. Daher eignet es sich gut als Substratmaterial für Proben, bei denen die Schicht nicht mit dem Substrat wechselwirken soll und beispielsweise Diffusionsprozesse ausgeschlossen werden können. Daher werden für die Glühstudie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flachproben mit den Maßen 20,1 mm x 33,4 mm x 1,0 mm der Firma *Final Advanced Materials* verwendet, um das Substratunabhängige Verhalten der Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase zu beobachten. Diese haben je eine raue und eine glatte Oberfläche und werden vor der Beschichtung zur Reinigung mit Isopropanol gereinigt.

Insgesamt sind drei dieser Flachproben beidseitig beschichtet. Im Anschluss sind aus den drei Flachproben 16 Stücke getrennt (siehe 3.2.4,1.)) und für die Glühstudie unterschiedliche Wärmebehandlungen unterzogen worden. Zur besseren Übersicht sind die Proben durchnummeriert mit einer kurzen Information zur jeweiligen Wärmebehandlung versehen. wie Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Probennummern und entsprechende Atmosphäre, Temperatur und Zeit der Wärmebehandlung

Schichtnummer	Probennummer	Atmosphäre	Temperatur.	Zeit	Oxidationstest
1	JPM01_7V1	Vakuum	700°C	1h	nein
2	JPM02_7VO1	Vakuum	700°C	1h	ja
3	JPM03_7V10	Vakuum	700°C	10h	nein
4	JPM04_7VO10	Vakuum	700°C	10h	ja
5	JPM05_7L1	Luft	700°C	1h	nein
6	JPM06_7LO1	Luft	700°C	1h	ja
7	JPM07_7L10	Luft	700°C	10h	nein
8	JPM08_7LO10	Luft	700°C	10h	ja
9	JPM09_8V1	Vakuum	800°C	1h	nein
10	JPM10_8VO1	Vakuum	800°C	1h	ja
11	JPM11_8V10	Vakuum	800°C	10h	nein
12	JPM12_8VO10	Vakuum	800°C	10h	ja
13	JPM13_8L1	Luft	800°C	1h	nein
14	JPM14_8LO1	Luft	800°C	1h	ja
15	JPM15_8L10	Luft	800°C	10h	nein
16	JPM16_8LO10	Luft	800°C	10h	ja

Die Probennummer setzt sich neben einem Kürzel und einer fortlaufenden Nummer aus Indizes über die Temperatur, Atmosphäre und Auslagerungszeit zusammen, wie in veranschaulicht wird. Dabei steht Oxidationstests für eine zusätzliche, zehnstündige Auslagerung an Luft bei einer Temperatur von 850°C.

### 3.1.2 TiAl 48-2-2 Legierung

Die Leistungsfähigkeit der Oxidationsschutzschicht wird anhand von TiAl 48-2-2 Scheibenproben evaluiert. Es handelt sich hierbei um eine  $\gamma$ -TiAl-Legierung mit der Zusammensetzung 48 at.-%Ti, 48 at.-% Al, 2 at.-% Cr und 2 at.-% Nb. Diese Proben haben einen Durchmesser von 15 mm sowie eine Dicke von 2 mm. Außerdem verfügen die Proben über eine Bohrung wie in Abb. 3.1 zu sehen, um einen hängenden Einbau in der Beschichtungsanlage zu ermöglichen. Die Proben werden über die Firma *AMG TITANIUM ALLOYS&COATINGS LLC* bezogen. Vor der Beschichtung werden Sie in einer Gleitschleifanlage entgratet und im Ultraschallbad gereinigt.

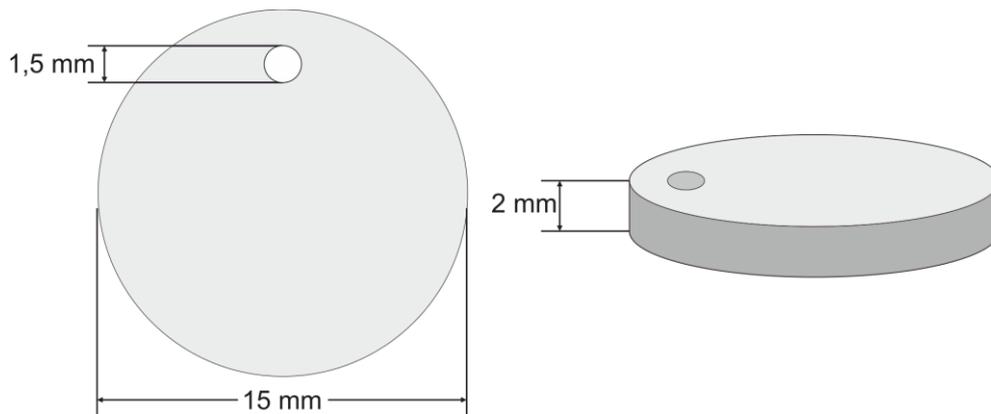


Abb. 3.1: Probengeometrie der TiAl48-2-2 Flachproben [26].

## 3.2 Herstellung und Strukturanalysen der MAX-Phasen

Hier sollen alle Geräte zur Aufbringung, Wärmebehandlung und Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Schicht sowie alle entsprechenden analytischen Methoden erläutert werden.

### 3.2.1 Beschichtungsverfahren via Magnetronputtern

Die Beschichtung der Substratmaterialien erfolgt mittels des Verfahrens des DC Magnetronputterns mit einer Multiquellen-Magnetronputter-Anlage (MEGA) der Firma SVS hergestellt wird. Hierzu wurden die Proben, wie in der Abb. 3.2 dargestellt, in die MEGA eingebaut.

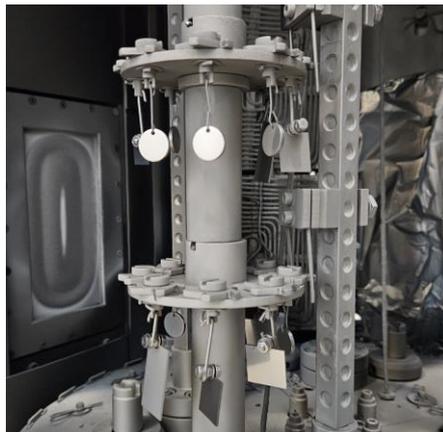


Abb. 3.2: Einbau der Substrate in die PVD-Anlage

Zunächst fand eine Vorbehandlung mittels Plasmaätzen statt, anschließend wurden die Substrate bei den in Tabelle 3.2 beschriebenen Prozessparametern beschichtet.

Tabelle 3.2: Prozessparameter MEGA Run M022-24

Target Nr.	MK 202	MK219	MK712
Werkstoff	Cr	Al	C
Leistung (W)	3000	3900	1200
Target-Alter (kWh)	0,1	8	36,8
Argon (sccm)	300		
Dauer (min)	270		
Druck ( $10^{-3}$ bar)	7,8		
Temperatur ( $^{\circ}$ C)	130		

Das Ziel besteht darin, eine Schichtdicke von 10  $\mu$ m abzuscheiden. Eine detailliertere Darstellung aller Parameter ist dem M022-24 Protokoll“ im Anhang zu entnehmen.

### 3.2.2 Wärmebehandlung der $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung

In den bisherigen Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, die Schichten in die kristalline MAX-Phase zu überführen. Zu diesem Zweck wurde ein Vakuum-Ofen eingesetzt, damit eine Reaktion der Beschichtung mit Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Die dazu verwendete Vakuum-Ofen der Firma *PVA TePla AG* wurde für den Test bei verschiedenen Temperaturen und Auslagerungszeiten genutzt. Im Ofen wurde ein Hochvakuum von  $10^{-6}$  bar gezogen und für 24h gehalten. Anschließend wurde die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit den, in Tabelle 3.1 dargestellten, Parametern einer Wärmebehandlung unterzogen. Im Anschluss an die Wärmebehandlung erfolgt eine langsame Abkühlung der Proben im Hochvakuum.

Des Weiteren findet eine Wärmebehandlung an Luft, in einem konventionellen Sinterofen statt. Zu diesem Zweck wurde der Ofen über einen Zeitraum von 30 Minuten der Erwärmung unterzogen, bis die angestrebte Temperatur erreicht ist. Anschließend wurde die Temperatur für die jeweilige Zeit gehalten und dann für zwei Stunden kontrolliert abgekühlt. Schließlich erfolgt die Auskühlung an Luft auf Raumtemperatur.

### 3.2.3 Oxidationstests

Im Anschluss an die Wärmebehandlung erfolgt eine isotherme Auslagerung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat für einen Zeitraum von zehn Stunden bei einer Temperatur von  $850^{\circ}\text{C}$  an Luft. Zu diesem Zweck wurde ein elektrischer

Hochtemperatur-Sinterofen (HTC 08/15) der Firma *Nabertherm* verwendet. Um eine optimale Auslagerung der Probenoberfläche zu gewährleisten, wurde eine „Brücken“-Vorrichtung verwendet.

Die beschichteten TiAl 48-2-2 Substrate wurden zyklischen Oxidationstests an Laborluft unterzogen, um das Langzeitverhalten bei regelmäßiger thermischer Belastung zu beobachten. Hierzu wurden die Proben für die Dauer von jeweils einer Stunde bei einer Temperatur von 850°C im Ofen ausgelagert und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von 10 Minuten an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, wie Abb. 3.3 verdeutlicht.

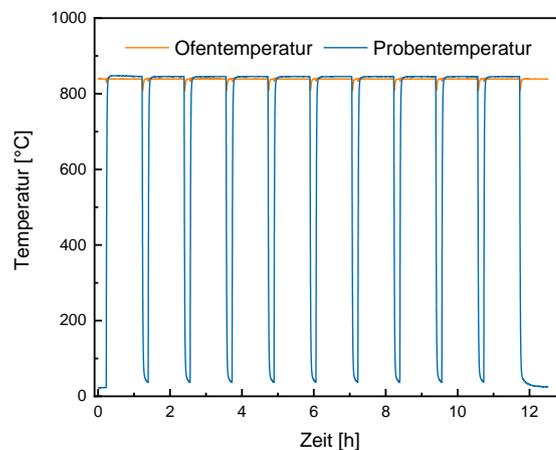


Abb. 3.3: Temperaturverlauf während der zyklischen Oxidation.

Der Prozess erfolgt automatisch mithilfe eines programmierbaren Oxidationsofens, welcher über einen Probenhalter mit Hubvorrichtung, einen verschließbaren Ofen und eine Ventilator-Vorrichtung zum Abkühlen verfügt. Diese Abfolge wurde im Folgenden als ein Zyklus bezeichnet. Die Proben wurden, wie in Abb. 3.4 dargestellt, mit Platin-Drähten an einer sogenannten „Wäscheleinen“-Vorrichtung aufgehängt, um einen maximalen Kontakt zur Umgebungsluft zu gewährleisten. Dieser Aufbau dient der Simulation der regelmäßigen Aufheizung und Abkühlung einer Turbinenschaufel im Flugbetrieb.

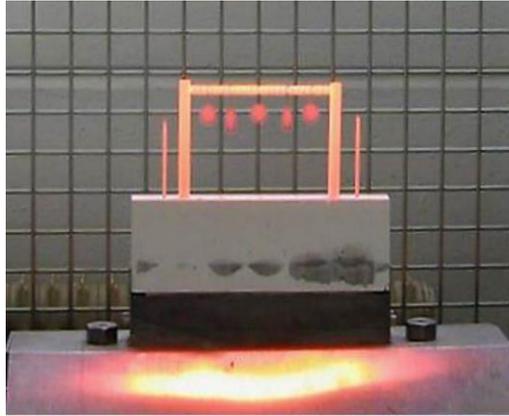


Abb. 3.4: Zyklischer Oxidationsofen mit "Wäscheleinen"-Vorrichtung in der Abkühlphase kurz nach einem Oxidations-Zyklus.

Im Rahmen des Experiments erfolgt zudem eine regelmäßige Dokumentation der Massenveränderung, um die Erstellung von Oxidationskurven zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden die Proben regelmäßig entnommen und deren Masse mit einer *Sartorius* Microwaage, Typ *ME5-OCE*, ( $d=0,001$  mg) ermittelt. Darüber hinaus wurden alle Proben im Voraus mittels Messschraube und Messschieber vermessen und die Probenoberfläche gemäß in Gleichung (6) berechnet.

$$A_{\text{Probe}} = 2 * \pi * r * (r + h) \quad (6)$$

Mit  $r$ = Radius der Probe und  $h$ = höhe/Dicke der Probe.

Bei der Berechnung der Oberfläche wurden die Bohrungen und Abrundungen der Kanten nicht berücksichtigt.

Die ermittelten Daten und die nach  $K$  umgestellten Gleichungen (3), (4) und (5) wurden verwendet, um die Wachstumskonstanten zu berechnen. Mit einem Mittelwert der Konstanten wurde eine theoretische Wachstumskurve für die angenommene Wachstumskinetik dargestellt.

### 3.2.4 Metallographische Präparation

Um die Schichten am Elektronenmikroskop betrachten zu können wird ein Querschnitt erzeugt und dieser anschließend eingebettet, geschliffen und poliert. Der Ablauf ist dabei wie folgt:

1.) Trennen

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat Proben werden durch Anritzen der Probe mittels Diamantspitze und darauffolgendes Brechen der Probe präpariert

Die Trennung der TiAl 48-2-2 Substratproben erfolgt an einer *Struers Accutom-5* Trennmaschine unter Verwendung einer Diamanttrennscheibe mit laufender Wasserkühlung bei einem Vorschub von 0,05 mm/s und niedriger Kraft getrennt.

2.) Schutzschicht

Um die MAX-Phase vor den mechanischen Einwirkungen im Präparationsprozess zu schützen, wird eine Sandwich-Struktur angefertigt, bei der die Probe mithilfe eines Epoxidharzes zwischen zwei reinen Aluminiumoxid-Platten fixiert wird. Im Anschluss erfolgt das Aushärten des Epoxidharzes, wobei das Konstrukt für 45 Minuten auf eine Heizplatte mit mittlerer Hitze gelegt wird.

3.) Einbetten

Die geklebte Probe wird mit einem Heiß-Einbettmittel (*Polyfast*) in die Einbettpresse gegeben. Im Sensitiven Modus wird das Einbettmittel zunächst für 2 Minuten bei 180°C und einem Druck von 25 N verflüssigt. Darauf folgen 3 Minuten mit 180°C und 100 N Druck. Ausgehärtet und abgekühlt wird für 2 Minuten mit mittlerer Abkühlrate.

4.) Schleifen

Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich, erfolgt der Schleifprozess der eingebetteten Probe, mit zunehmend feiner Körnung.

Tabelle 3.3: Parameter der Schleif-Schritte

	<b>1. Schritt</b>	<b>2. Schritt</b>	<b>3. Schritt</b>	<b>4. Schritt</b>
<b>Maschine</b>	ATM SAPHIR 250 M2	ATM SAPHIR 550	ATM SAPHIR 550	ATM SAPHIR 550
<b>Scheibe</b>	P350 SiC	45 µm Diamant	25 µm Diamant	10 µm Diamant
<b>Kühlflüssigkeit</b>	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser
<b>Zeit (min)</b>	1	5	3	3
<b>Kraft (N)</b>	Hand	25	30	30 N

## 5.) Polieren

Nach Abschluss der obigen Schleif-Schritte wird die Probe mithilfe einer halbautomatischen Schleifmaschine unter Einsatz unterschiedlicher Poliermittel und -scheiben, wie Tabelle 3.4 dargestellt, poliert und gereinigt. Dafür werden die Proben, sowohl nach Schritt 5 als auch nach Schritt 7, für mindestens fünf Minuten im Ultraschallbad in deionisiertem Wasser gereinigt.

Tabelle 3.4: Parameter der Polier-Schritte

	<b>5. Schritt</b>	<b>6. Schritt</b>	<b>7. Schritt</b>
<b>Maschine</b>	ATM SAPHIR 550	ATM SAPHIR 550	ATM SAPHIR 550
<b>Scheibe</b>	MD-DUR für 3 µm	MD-Chem für OPS	MD-Chem für H2O
<b>Poliermittel</b>	3 µm Diamantspray	OPS + 10 % H2O2	-
<b>Kühlflüssigkeit</b>	EtOH	Wasser	Wasser
<b>Zeit</b>	1 min	10min	3 min
<b>Kraft</b>	Hand	45N	30 N

Im Falle des Vorliegens von Kratzern oder Verunreinigungen auf der Oberfläche, welche bei der lichtmikroskopischen Analyse festgestellt wurden, besteht die Möglichkeit, die Präparation ab dem jeweiligen Schleif- oder Polierschritt zu wiederholen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Größe bzw. Schwere des Artefakts maßgeblich ist.

### 3.2.5 Röntgendiffraktometrie

Die Identifikation der verschiedenen vorhandenen kristallinen Phasen erfolgt durch Analyse der Proben mit dem Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma Bruker. Als Strahlungsquelle wird eine Kupferanode verwendet, da keine der Elemente der MAX Phase und des TiAl-Substrats die, von der Kupferquelle emittierte, Röntgenstrahlung absorbiert oder dadurch zur Röntgenfluoreszenz angeregt wird. Als analytische Methode findet eine 2D Coupled Two Theta-Messung mit einem Göbel-Spiegel als Monochromator Anwendung. Die Spannung des Röntgengenerators beträgt 35,0 kV, wobei eine Stromstärke von 30 mA verwendet wird. Die Detektoröffnung des LYNXEYE\_XE\_T 2D-Detektors weist einen Öffnungswinkel von 2,105° auf. Die Messung erfolgt in einem Bereich von 10° bis 110°Theta mit einer Schrittweite von 0,050° und einer Geschwindigkeit von 1,00 Sekunden pro Schritt. Die Auswertung des resultierenden Spektrums erfolgt mittels der Software Diffrac.EVA, während die

Ergebnisse in Origin dargestellt werden.

### **3.2.6 Glimmentladungsspektroskopie**

Bei der Glimmentladungsspektroskopie findet eine schichtweise Abtragung der Probenoberfläche mittels Kathodenzerstäubung statt. Das abgetragene Probenmaterial gelangt in das Gleichspannungsplasma, in dem die zerstäubten Atome Photonen einer spezifischen Wellenlänge emittieren. Diese werden anschließend spektroskopisch erfasst, sodass eine Quantifizierung der zugehörigen Elemente möglich ist. Für die quantitative Elementanalyse mittels Glimmentladungsspektroskopie wird ein GDA 650 Analyzer der Firma SPECTRUMA® verwendet. Dabei wird ein Tiefenprofil der Elemente Chrom, Aluminium und Kohlenstoff verwendet. Die Auswertung erfolgt durch die Darstellung der Molkonzentration in 100 Schritten gegen die Messtiefe.

### **3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie**

Die Morphologie der MAX-Phase auf dem jeweiligen Substrat wird durch eine elektronenmikroskopische Untersuchung der eingebetteten Probe (siehe 3.2.4) bewertet. Zu diesem Zweck wurde ein ZEISS Ultra 55 Rasterelektronenmikroskop verwendet. Die Proben wurden dazu für 25 Sekunden bei einer Spannung von 16 mV an einer Baltec-Anlage mit Platin gesputtert. Die Auswertung findet im Anschluss statt. Hierzu wird das Sekundärelektronendetektor verwendet. Die Bilder der Schicht wurden bei Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV und 10 kV und Vergrößerungen von 100x bis 30.000x aufgenommen.

### **3.2.8 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Zur Elementanalyse ist das Zeiss REM mit einem SDD 100 mm<sup>2</sup> Oxford Röntgendetektor ausgestattet, welcher energiedispersive Röntgenspektroskopie ermöglicht. Hierbei wurde beim Mikroskop eine Beschleunigungsspannung von 15 kV eingestellt und das Bild bei einem Arbeitsabstand von 8,5 mm scharf gestellt. Daraufhin wurden eine Elementverteilung, eine Punktanalyse sowie ggf. ein Linienspektrum mit der EDX-Software „Aztec“ erstellt. Für die quantitativen Messungen wurden die Ergebnisse in Atomprozent angegeben, wobei die Platinbeschichtung bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird.

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche mit Cr<sub>2</sub>AlC MAX Phasen in einer übersichtlichen Darstellung präsentiert. In einem ersten Schritt werden die Untersuchungen der MAX-Phase auf dem inerten Aluminiumoxid durchgeführt. Auf Basis dieser Ergebnisse wird im Anschluss die Entscheidung für das weitere Vorgehen mit der MAX-Phase auf  $\gamma$ -TiAl getroffen.

### 4.1 Cr<sub>2</sub>AlC-Beschichtung auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat

Im folgenden Abschnitt werden die Beobachtungen dargelegt, welche bei der Wärmebehandlung der mit Cr<sub>2</sub>AlC beschichteten Korund-Proben bei verschiedenen Kombinationen aus Temperatur, Auslagerungszeit und Atmosphäre gemacht werden konnten. Die Analyseergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchung, Energiedispersiven Röntgenemissions-Messung, Röntgendiffraktometrie und der Glimmentladungsspektroskopie-Messung werden in der vorliegenden Arbeit herangezogen.

#### 4.1.1 Wärmebehandlungen der Cr<sub>2</sub>AlC MAX-Phasenschicht

Die zuvor genannten Analysemethoden dienen der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Phase, der Identifikation kristalliner Phasen sowie der Evaluation der Morphologie der MAX-Phase und der Phasen-Substrat-Grenzfläche. Im Folgenden werden die aufgenommenen Analyseergebnisse zur Beobachtung des Einflusses von Glühdauer, -temperatur und -atmosphäre auf die Schicht dargestellt. Des Weiteren wurden die Proben vor und nach der Wärmebehandlung und Oxidation mit einer Ultrafeinwaage gewogen, um mögliche Massenveränderungen zu quantifizieren. Eine detaillierte Erläuterung erfolgt im Kapitel 4.1.2.

Nach der Wärmebehandlung konnte zunächst bei allen Proben eine intakte Schicht am REM festgestellt werden. Die REM-Bilder (siehe Abb. 4.1) zeigen die Morphologie der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht sowie des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrats nach der Wärmebehandlung bei (a) bei 700°C für 1 h im Vakuum, (b) bei 700°C für 10 h im Vakuum, (c) bei 700°C für 1 h an Luft und (d) bei 700°C für 10 h an Luft.

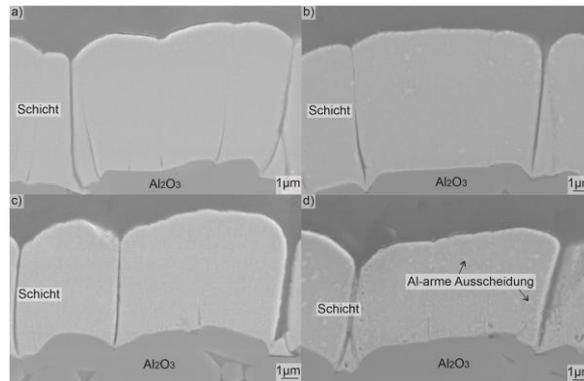


Abb. 4.1: REM Bilder der MAX-Phase nach Wärmebehandlung (a) bei 700°C für 1h im Vakuum, (b) bei 700°C für 10h im Vakuum, (c) bei 700°C für 1h an Luft und (d) bei 700°C für 10h an Luft.

In der Abb. 4.2 wurden REM-Bilder nach der Wärmebehandlung aufgenommen, wobei (a) bei 800 °C für 1 h im Vakuum, (b) bei 800 °C für 10 h im Vakuum, (c) bei 800 °C für 1 h an Luft und (d) bei 800 °C für 10 h an Luft.

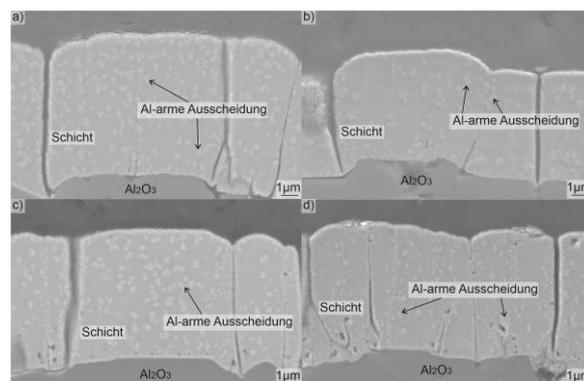


Abb. 4.2: REM Bilder der MAX-Phase nach Wärmebehandlung (a) bei 800°C für 1h im Vakuum, (b) bei 800°C für 10h im Vakuum, (c) bei 800°C für 1h an Luft und (d) bei 800°C für 10h an Luft.

Es zeigte sich in allen Fällen, dass die Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Struktur mit Lücken zwischen den einzelnen Segmenten aufweist. Wie der Vergleich in Abb. 4.3 zeigt, liegt die Abtrennung der Schicht in unterschiedliche Segmente bereits nach der Abscheidung der Schicht mittels Magnetronputtern vor.

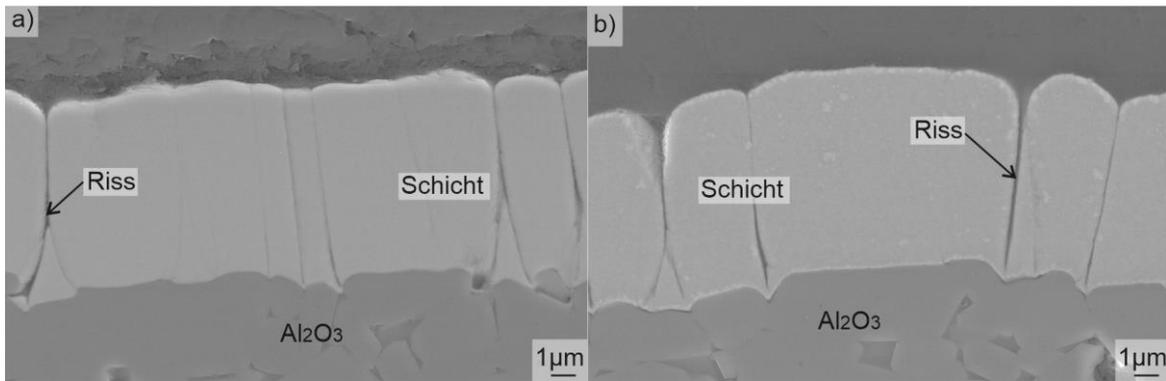


Abb. 4.3: REM-Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat nach der Abscheidung (a) und nach einer Wärmebehandlung für 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum.

Des Weiteren sind bei allen Proben helle Bereiche, die sich durch EDX Messungen als Al-ärmere Bereiche herausstellen, zu erkennen. Die Ausprägung dieser Bereiche unterscheidet sich in Abhängigkeit von Dauer, Temperatur und Atmosphäre der Wärmebehandlung.

Wie die Abbildungen verdeutlichen, sind die Al-armen Ausscheidungen bei allen bei  $800^\circ\text{C}$  geglühten Proben ausgeprägter, als bei den bei  $700^\circ\text{C}$  geglühten Proben. Die im Vakuum und an Luft geglühten Proben zeigten in ihrer Struktur keine wesentlichen Unterschiede.

Es konnten keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden, die für eine Stunde im Vakuum und an der Luft sowie für 10 Stunden im Vakuum und an der Luft geglüht wurden. Die Morphologie aller Proben zeigt sich demnach bei den jeweiligen Temperaturen als sehr ähnlich. Auch in EDX-Messungen sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar.

Die quantitative EDX Analyse zeigte ein molares Cr:Al Verhältnis von ungefähr 2:1. Tendenziell zeigt sich, dass die Molkonzentrationen von Chrom die Aluminiumkonzentration um etwas mehr als das Doppelte übersteigt.

Die korrespondierenden Ergebnisse der GD-OES-Messungen, in Abb. 4.4 beispielhaft dargestellt, zeigen Molkonzentrationen für Cr von 50 at.-% mit einer Abweichung von ca. +/- 3 at.-%. Die Werte für Al und C weisen eine größere Variabilität auf, was bedeutet, dass sie sich bei den einzelnen Messungen voneinander unterscheiden. Insgesamt wurden für Aluminium höhere Werte gemessen als für Kohlenstoff. Die Al-Molkonzentrationen variieren in einem Bereich von 25 at.-% bis 35 at.-% und die C-Molkonzentrationen von 15 at.-% bis 25 at.-%. Außerdem fällt auf, dass bei den bei

800°C wärmebehandelten Proben die Cr-Konzentration tendenziell absinkt, wobei Tiefpunkte von bis zu 45 at.-% erreicht wurden. In diesem Zusammenhang ist auch eine Zunahme der Al-Konzentrationen auf über 30 at.-% zu verzeichnen, während die C-Konzentration zwischen 15-20 at.-% liegt.

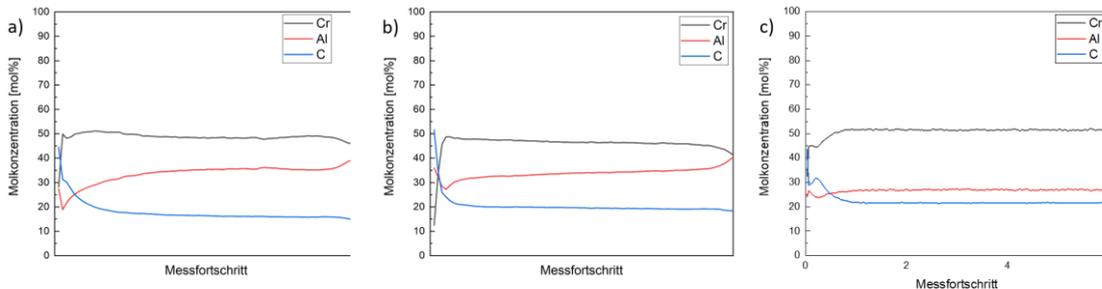


Abb. 4.4: GD-OES Messung der Proben nach einstündiger Wärmebehandlung im Vakuum bei 700°C (a) und zehnstündiger Wärmebehandlung im Vakuum bei 800°C (b) und eines  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Standards.

Außerdem wurde der Querschnitt des GD-OES Kraters mittels stichprobenartiger Messung unter Einsatz eines Elektronenmikroskops analysiert, wie in Abb. 4.5 dargestellt. Die Analyse ergab die durchschnittliche Tiefe von 11  $\mu\text{m}$  in die Tiefe, wodurch die gesamte Schichtdicke der MAX-Phase sowie möglicher Oxidschichten erfasst wurden.

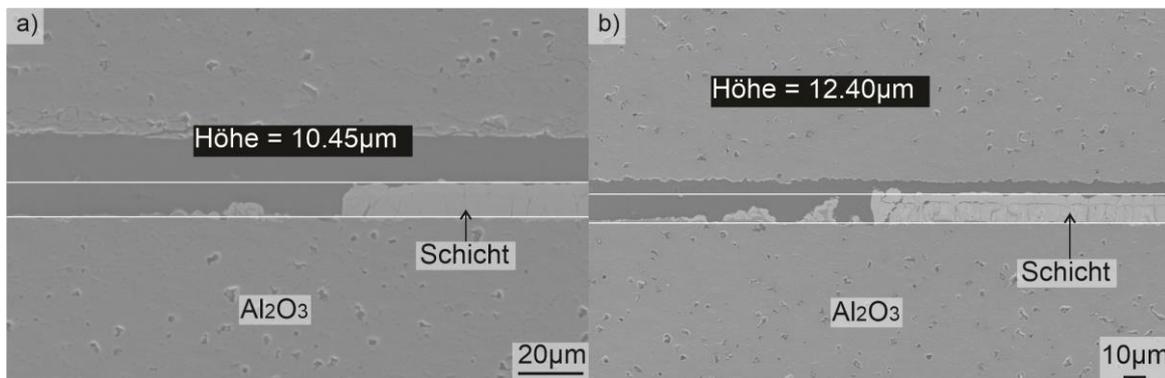


Abb. 4.5: Vermessung der GD-OES Analysentiefe der Proben nach 10h bei 700°C im Vakuum (a); 1h bei 700°C an Luft und Oxidation bei 850°C für 10h an Luft (b).

Darüber hinaus ist zu vermerken, dass wiederholt unerwartet Sauerstoff detektiert wurde. Die Konzentrationen lagen dabei immer unter 10 at.-% und meist zwischen 4 at.-% und 8 at.-%. Da tatsächliches Sauerstoffvorkommen an den untersuchten Stellen als unwahrscheinlich erachtet wird, wurde Sauerstoff vereinzelt manuell aus der Quantifizierung ausgeschlossen. Grundlage für diese Entscheidung werden in Absatz näher erläutert.

Die XRD Messung bestätigt die Bildung der kristallinen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase bei allen Proben. So weist jedes Diffraktogramm die charakteristischen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX-Phasen Peaks bei u.a.  $13,8^\circ$ ,  $42,1^\circ$  und  $56,9^\circ$  auf, wie Abb. 4.6 in zu sehen ist.

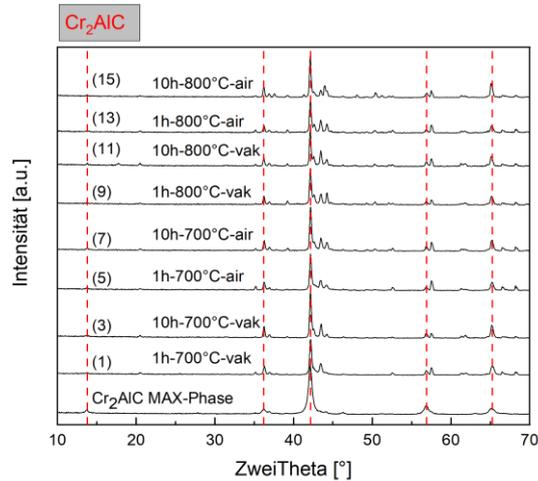


Abb. 4.6: Diffraktogramme eines MAX Phasen Standards im Vergleich zu den Schichten 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 (unten nach oben) geschichtet, nur mit den Peaks der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase.

Darüber hinaus wurden Peaks verschiedener Chromcarbidphasen identifiziert, darunter hauptsächlich  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  wie in Abb. 4.7 dargestellt. Außerdem konnten weitere Peaks Korund- und  $\text{AlCr}_2$ -Phasen zugeordnet werden. Neben der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Phase, sind  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{AlCr}_2$  in allen Proben, außer der bei  $800^\circ\text{C}$  für 10h an Luft geglähten Probe, vertreten. Die bei  $800^\circ\text{C}$  für 10h an Luft gegläht Probe (JPM15), zeigt neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Peaks eine  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Phase auf. Im Gegensatz dazu konnte hier keine  $\text{AlCr}_2$  Phase identifiziert werden.

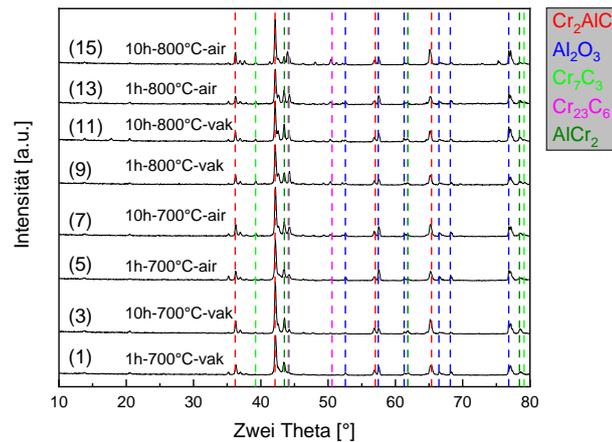


Abb. 4.7: Diffraktogramme der Schichten 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 nach Wärmebehandlung mit den Peaks aller identifizierter Phasen.

Die Vermessung der Schichtdicken erfolgte am Elektronenmikroskop. Die angestrebte Schichtdicke beträgt 10  $\mu\text{m}$ , die gemessenen Schichtdicken liegen im Mittel bei einem Wert von 7  $\mu\text{m}$ .

Eine weitere Auffälligkeit sind morphologische Unterschiede der Schicht auf den jeweils gegenüber liegenden Seiten der Probe dar. Wie in Abb. 4.8 exemplarisch dargestellt, ist auf der einen Seite der Probe eine Schicht oberhalb der MAX Phase zu erkennen, während auf der anderen Seite eine solche Schicht nicht zu erkennen ist. Mittels EDX kann diese Schicht als Oxidschicht identifiziert werden. Diese setzt sich aus Chrom, Aluminium und Sauerstoff zusammen. Außerdem ist zu beachten, dass sich die Cr<sub>2</sub>AlC-Beschichtung mit Oxidschicht auf der gleichen Probenoberfläche befindet, auf der auch die GD-OES-Messung durchgeführt wurde.

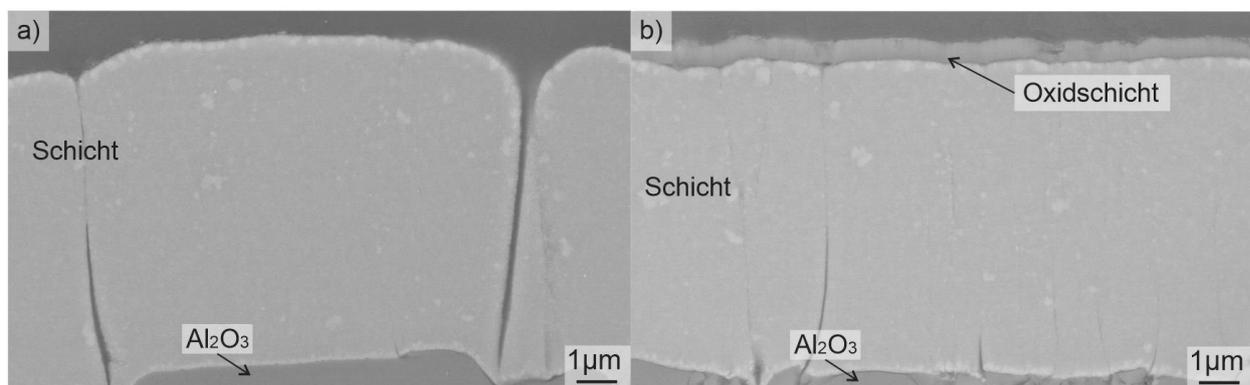


Abb. 4.8: REM Bilder der Probe nach 10 h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum (a) Ober- und (b) Unterseite.

#### 4.1.2 Oxidationsverhalten nach 10h bei 850°C an Laborluft

Eine isotherme Auslagerung bei einer Temperatur von 850°C für 10 Stunden an Luft soll Aufschluss über das Oxidationsverhalten der Schicht nach abgeschlossener Wärmebehandlung geben. Zur Auswertung werden die Proben mittels REM, EDX, XRD und GD-OES untersucht. Außerdem wird hier auf die mögliche Massenänderung der Probe nach der Wärmebehandlung und nach der Oxidation eingegangen.

Bei der Beobachtung der Proben im Elektronenmikroskop, wie in

Abb. 4.9 und Abb. 4.10 dargestellt, lassen sich, im Vergleich zu den Proben vor dem Oxidationstest, vermehrt größere helle Bereiche erkennen. Außerdem ist in vielen Fällen eine neue Schicht an der Oberfläche der MAX-Phase zu erkennen. Diese legt sich teilweise auch in die Zwischenräume der einzelnen Kolumnen. Die Ausprägung, Dicke und Dichte der Schicht variiert zwischen den Proben bei unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung. Beispielsweise erscheint sie bei den Proben nach 10h bei 700°C im Vakuum, nach 1h bei 800°C im Vakuum und nach 10h bei 800°C im Vakuum sehr dicht und relativ gleichmäßig, während bei anderen Proben wie z.B. nach 1h bei 800°C an Luft nur eine dünne und eher unregelmäßige Schicht über der MAX-Phase zu sehen ist.

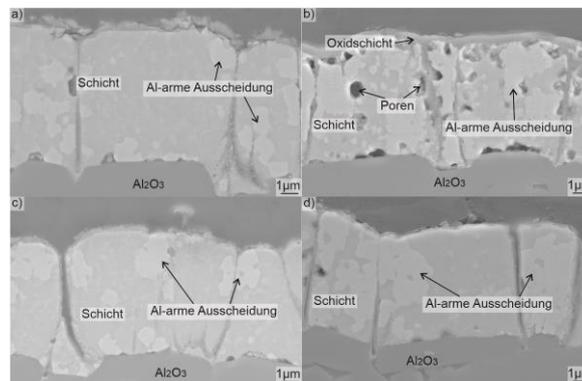


Abb. 4.9: REM Bilder der Schicht nach Wärmebehandlung bei 700°C (für (a) 1h im Vakuum, (b) 10h im Vakuum, (c) 1h an Luft und (d) 10h an Luft) und anschließender Auslagerung bei 850°C für 10h an Luft.

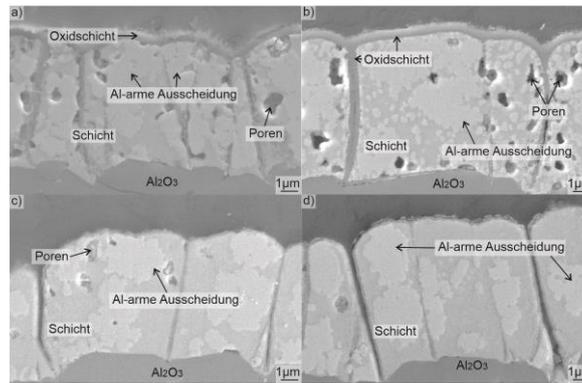


Abb. 4.10: REM Bilder der Schicht nach Wärmebehandlung bei 800°C für (a) 1h im Vakuum, (b) 10h im Vakuum, (c) 1h an Luft und (d) 10h an Luft) und anschließender Auslagerung bei 850°C für 10h an Luft.

Eine Analyse der Proben mittels EDX Elementverteilung und Point&ID zeigt, dass es sich bei den helleren Bereiche wiederum Aluminium-verarmte Bereiche zu handeln scheint. Die Zusammensetzung dieser Bereiche liegt laut EDX Analyse im Durchschnitt bei 56 at.-% Cr, 9 at % Al und 35 at.-% C. In den dunklen Bereichen der Phase können Zusammensetzungen von circa 40 at.-% Cr, 20 at.-% Al und 30 at.-% C gemessen werden. Die dünnere Schicht oberhalb der Beschichtung scheint eine Oxidschicht, in den meisten Fällen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zu sein. Die Quantifizierung mittels EDX bestätigt ein atomares Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff von 2:3 (Al:O).

Die Ergebnisse der GD-OES Messungen zeigen, über den Messverlauf schwankende, Zusammensetzungen im Bereich von 45-55 at.-% Cr, 25-40 at.-% Al und 15-25 at.-% C. Nach Initialem Anstieg des Cr-Gehalts fallen die Kurven mit zunehmender Messtiefe ab. Die Kurven des Aluminiumgehalts fallen zunächst stark ab und beginnen dann stetig zu steigen. Die C-Kurve verzeichnet zunächst einen sehr starken Abfall des Kohlenstoffgehalts. Im Anschluss flacht sie stark ab, bis die Abnahme des C-Gehalts nahezu stagniert. Sauerstoff kann nicht mittels GD-OES quantifiziert werden, da er die gesamte Messung verzerrt.

In den Diffraktogrammen der XRD Messungen aller Proben können Peaks für die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX Phase identifiziert werden, wie auch in Abb. 4.11 im Vergleich der Spektren mit einem  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX Phasen Standard zu sehen ist. Darüber hinaus kann in allen Proben Aluminiumoxid sowie eine Chromcarbidphase mit der Stöchiometrie  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  identifiziert werden. Alle Proben die bei 800°C gegläht wurden und die Probe welche bei 700°C für 10 Stunden im Vakuum gegläht wurde weisen eine weitere Chromcarbidphase auf. Hierbei handelt es sich um  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

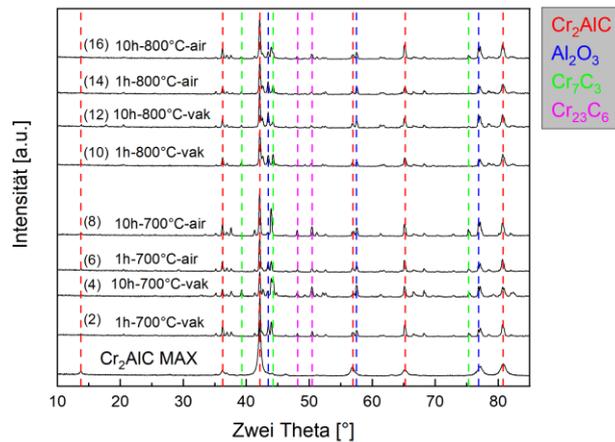


Abb. 4.11: Diffraktogramme der Schichten 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 nach entsprechender Wärmebehandlung und 10 Stunden isothermer Auslagerung bei 850°C im Vergleich zu einem Cr<sub>2</sub>AlC MAX-Phasen Standard.

Eine Besonderheit stellt die Schicht 6 dar, welche für eine Stunde und einer Temperatur von 700°C an Luft wärmebehandelt wurde. Die hier zu sehende Schicht auf der MAX-Phase weist eine Struktur auf, die sich von den anderen Proben deutlich unterscheidet. Bei genauer Betrachtung der Abb. 4.12 konnte diese Schicht in zwei Elemente unterteilt werden. Direkt an der Grenzfläche zur MAX-Phase ist eine sehr dünne, dichte Schicht zu erkennen. Darüber ist eine ca. 2,2 µm dicke kolumnare Schicht zu erkennen. Die einzelnen Segmente liegen hierbei sehr dicht aneinander ohne, dass wesentliche Zwischenräume zu erkennen sind. Ein weiteres Bild ergibt sich bei dieser Probe, wenn man die Schicht auf der Gegenüberliegenden Seite der Probe betrachtet. Die eben beschriebene Struktur ist hier nicht mehr zu finden, stattdessen ist auf der MAX-Phase eine dünne Schicht zu sehen, die an vielen Stellen nicht geschlossen und beschädigt wirkt. Besonders die Schicht an der Oberfläche erscheint stellenweise wie eine Bruchkante. Des Weiteren erscheint die dünne Schicht auf dieser Seite eher inhomogen in Bezug auf Schichtdicke und Struktur.

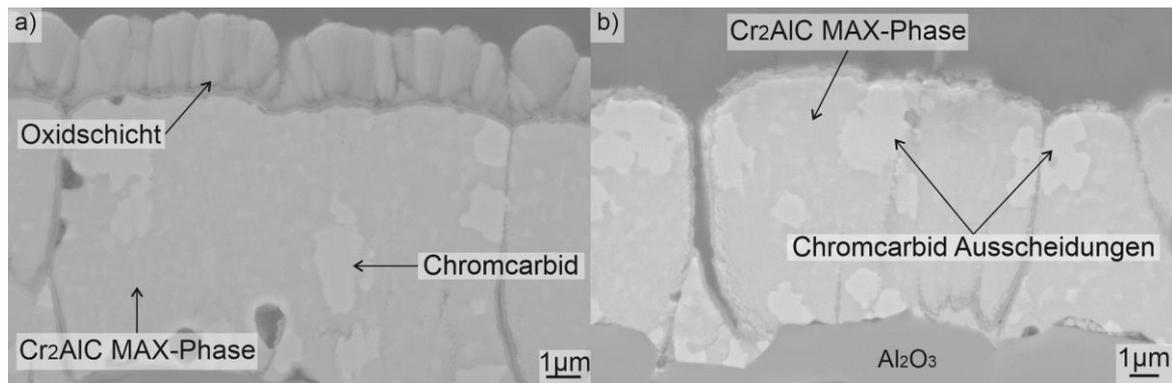


Abb. 4.12: REM-Bilder der MAX-Phase nach einer Stunde bei 700°C im Vakuum und anschließender Auslagerung für 10h 850°C an Luft im Vakuum(a) Oberseite und (b) Unterseite.

Bei der Untersuchung der Schicht mit EDX Messungen zeigt sich, dass sie hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff besteht. Eine separate Elementanalyse und Quantifizierung für die dünnen Schicht an der Grenzfläche zur MAX-Phase sind aufgrund der geringen Dicke nicht möglich. Die vermutete dünne Oxidschicht auf der anderen Seite der Probe, lässt sich schwer mittels EDX quantifizieren da sie ebenfalls sehr dünn ist. Allerdings scheint die Phase hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff zu bestehen.

Betrachtet man die Einwaage der Proben mit der Ultrafeinwaage vor und nach der Auslagerung, so ist bei allen Proben eine Massenzunahme zu erkennen. Diese erscheint zunächst sehr gering und beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Proben, maximal 0,125 %. Allerdings ist dabei zu bedenken das von 1,02 mm Probendicke nur  $2 \cdot 0,007$  mm MAX Phase, also 1,4 %, oxidieren und somit eine Massenzunahme bewirken können. Die graphische Darstellung der relativen Massenzunahme in Abb. 4.13, zeigt eine gewisse Tendenz. Zum einen ist die Massenzunahme bei den vakuumgeglühten Proben deutlich größer als bei den luftgeglühten Proben. Bei den im Vakuum geglühten Proben ist die Massenzunahme bei den 10h geglühten Proben bis zu 1,5-mal so hoch wie bei den für 1h Stunde geglühten. Bei den Proben nach einer Wärmebehandlung an Luft ist es genau umgekehrt und der Unterschied ist nicht so groß. Die Glüh Temperatur macht bei dieser Beobachtung keinen erkennbaren Unterschied.

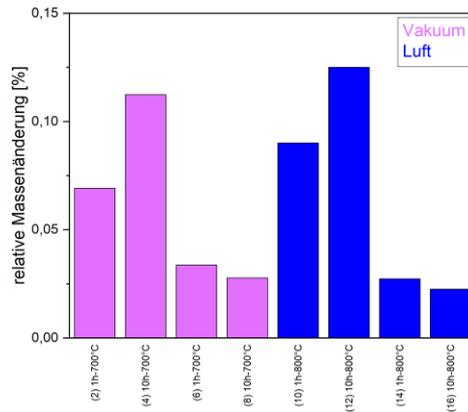


Abb. 4.13: Grafische Darstellung der relativen Massenänderung aller Proben nach jeweiliger Wärmebehandlung und zehnstündiger Auslagerung bei 850°C an der Luft.

## 4.2 Cr<sub>2</sub>AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat

Das Verhalten der MAX Phase auf TiAl 48-2-2 wird evaluiert, indem die beschichteten Proben einer Wärmebehandlung für 10 Stunden bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum unterzogen und im Anschlusszyklischen Oxidationstests unterzogen wurden. Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen, röntgendiffraktometrischen, glimmentladungsspektroskopischen sowie gravimetrischen Untersuchungen bilden die Grundlage für die Bewertungen der Cr<sub>2</sub>AlC Schicht auf TiAl 48-2-2 Substrat.

### 4.2.1 Wärmebehandlung der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht auf TiAl 48-2-2 Substrat

Wie in Abb. 4.14 zu sehen ist, liegt die Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht nach der Beschichtung als kompakte, amorphe Phase auf dem Substrat vor. Vereinzelt sind Fugen in der Schicht zu erkennen, Risse oder andere Artefakte sind nicht vorhanden. Die Haftung zwischen Substrat und Schicht ist gut, an der Grenzfläche sind nur selten Lücken im Nanometer-Bereich zu erkennen.

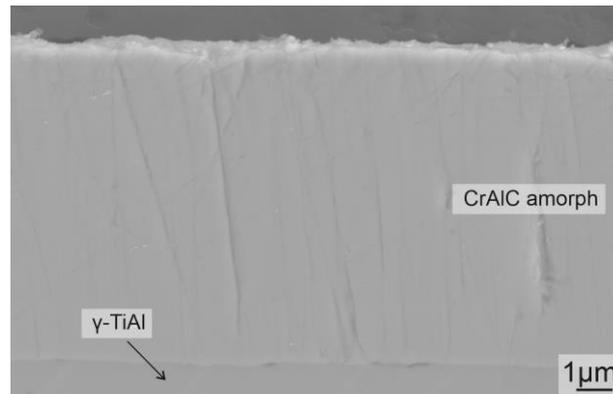


Abb. 4.14: REM Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Schicht auf  $\gamma\text{-TiAl}$  Substrat nach der Abscheidung.

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird in der Punktanalyse eine Schichtzusammensetzung von 44 at.-% Cr, 33 at.-% C und 23 at.-% Al gemessen. Wenn der Kohlenstoffgehalt, aufgrund der Messungenauigkeit der EDX Analyse für leichte Elemente, von der Quantifizierung ausgeschlossen wird ergibt sich ein ungefähres Molverhältnis von 2:1 (Cr:Al). Dieses Verhältnis wird durch die Ergebnisse des EDX Linienprofils bestätigt.

Die in Abb. 4.15 gezeigte GD-OES Messung ergibt eine Zusammensetzung von 56 at.-% Cr, 26 at.-% Al und 18 at.-% C. Die Messkurve verläuft über die Messtiefe konstant ohne Ausreißer.

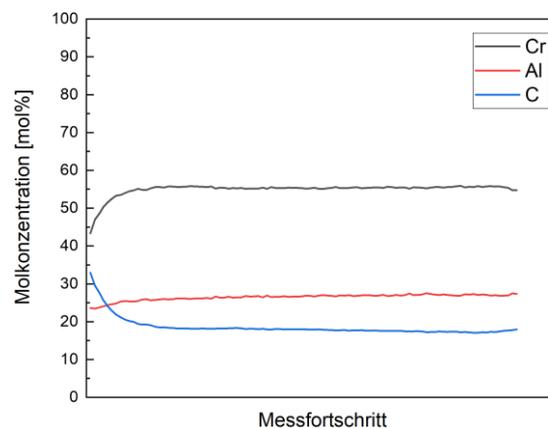


Abb. 4.15: GD-OES Messung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach der Abscheidung.

Nach einer 10 stündigen Wärmebehandlung bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum verbleibt weiterhin eine kompakte Schicht auf dem Substrat. In der Schicht sind kleine vertikale Risse und Löcher zu erkennen. Bei 1000-facher Vergrößerung und 5 kV Beschleunigungsspannung sind am Zeiss REM einige Risse zu erkennen die

sich über die gesamte Schichtdicke erstrecken, wie Abb. 4.16 verdeutlicht. Dadurch ist die Schicht in unterschiedlich große Segmente unterteilt. Darüber hinaus sind gleichmäßig verteilte, hellere Bereiche auf der Schicht zu erkennen. Der Durchmesser dieser Bereiche variiert und ist jedoch nie größer als 500 nm.

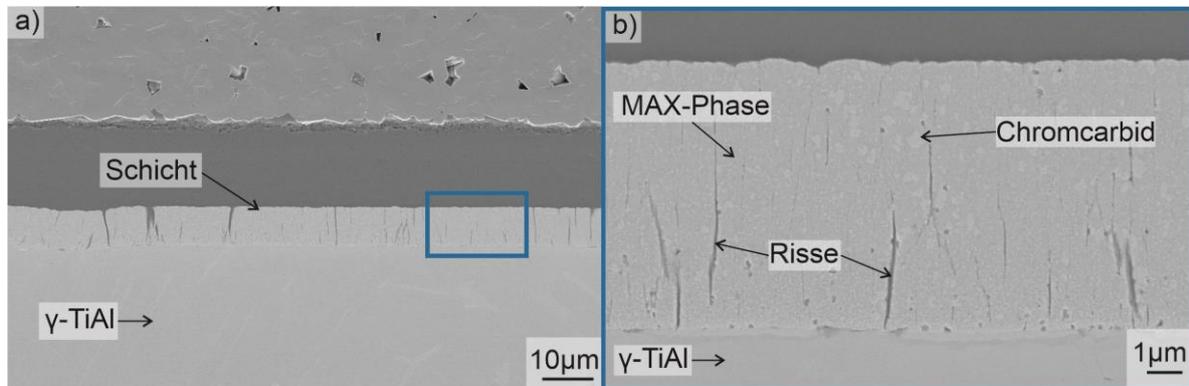


Abb. 4.16: REM Bilder der Cr<sub>2</sub>AlC MAX Phase nach einer Auslagerung für 10h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum bei a) 1kX Vergrößerung und b) 7kX Vergrößerung.

Die EDX-Elementverteilung in Abb. 4.17 zeigt, dass die helleren Bereichen Aluminium ärmere Bereiche sind. Mit der EDX-Punktanalyse können in den Aluminium-ärmeren Bereichen erhöhte Kohlenstoffgehalte bis zu 41 at.-% festgestellt wurden.

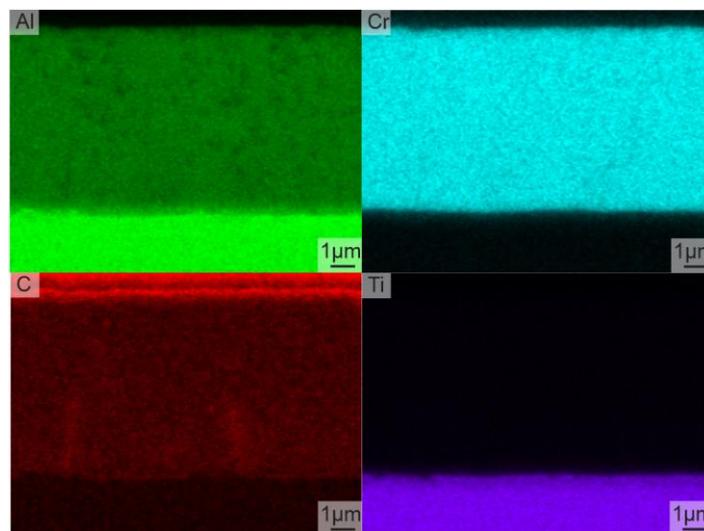


Abb. 4.17: Elementverteilung der Cr<sub>2</sub>AlC-Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei 700°C im Vakuum.

Die Zusammensetzung der CrAlC-Schicht beträgt der GD-OES Analyse zufolge 50 at.-% Cr, 33 at.-% Al und 17 at.-% C, wie in Abb. 4.18 dargestellt. Eine entsprechende EDX-Linienprofilmessung der Phase zeigt eine Zusammensetzung von 45 at.-% Cr, 35 at.-% C und 20 at.-% Al. Die EDX Punktanalyse liefert mit 45 at.-% Cr, 33 at.-% C

und 22 at.-% Al ähnliche Ergebnisse der Zusammensetzung wie das EDX Linienprofil.

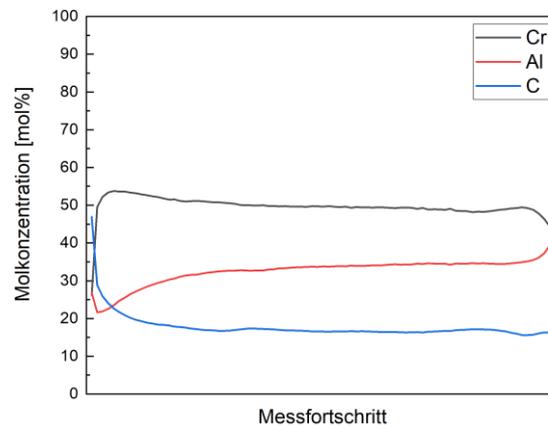


Abb. 4.18: GD-OES-Messung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung nach 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum.

An der Grenzfläche Substrat/Schicht ist auf dem Substrat, parallel zu Grenzfläche, ein dünner, schleierartiger Bereich zu erkennen der etwas dunkler als der Rest des Substrats erscheint. Die EDX-Analyse gibt keinen eindeutigen Hinweis auf die Zusammensetzung dieses Bereiches. Eine EDX Punktanalyse in diesem Bereich ergibt eine Zusammensetzung von 41 at.-% Al, 30 at.-% Ti, 23 at.-% C und 6 at.-% Cr. Die Zuverlässigkeit dieser Werte wird durch die geringe Dicke des Bereiches und seine Nähe zur Substrat-Schicht Grenzfläche eingeschränkt.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnten drei verschiedene kristalline Phasen identifiziert werden. Wie in Abb. 4.19 zu sehen ist, wurden die Peaks bei  $13,8^\circ$ ,  $42,1^\circ$  und  $56,9^\circ$  der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase zugeordnet. Darüber hinaus wurden  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{AlCr}_2$  Phasen identifiziert. Die Hauptpeaks liegen für die  $\text{AlCr}_2$  Phase bei  $43,5^\circ$  und für die  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  Phase bei  $44,2^\circ$ . Mit diesen Phasen lassen sich alle Peaks im Diffraktogramm erklären.

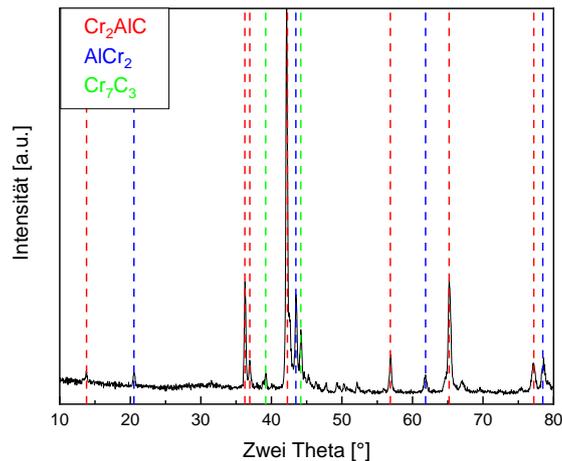


Abb. 4.19: Diffraktogramm einer, mit  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  beschichteten,  $\gamma\text{-TiAl}$  Probe nach einer Wärmebehandlung für 10 Stunden bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum mit den Peaks der identifizierten Phasen.

#### 4.2.2 Langzeitverhalten bei zyklischer Oxidation

Zur Nachverfolgung des Oxidationsverlaufes wurden Proben nach 10, 100 und 500 Zyklen entnommen und analysiert. Ein Zyklus setzt sich jeweils aus einer Stunde heizen bei  $850^\circ\text{C}$  und zehn Minuten abkühlen auf Raumtemperatur an Luft zusammen. Nach 10 Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  haben die Proben ein dunkles, leicht glänzendes äußeres Erscheinungsbild. Wie in Abb. 4.20 zu sehen ist, sind Abplatzungen oder Fehlstellen zu erkennen.



Abb. 4.20: Makro Aufnahme der mit  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  beschichteten  $\gamma\text{-TiAl}$  Proben nach 10h bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum (links) und nach 10h bei einer Temperatur von

700°C im Vakuum und 10 Zyklen Oxidation bei einer Temperatur von 850°C (rechts).

Unter dem Elektronenmikroskop sind Poren im Schichtquerschnitt zu erkennen. Die Poren variieren in Größe und Form und sind gleichmäßig in der Schicht verteilt. Das letzte Viertel der Schicht in Richtung Substrat setzt sich optisch leicht von der übrigen Schicht ab. Es erscheint etwas dunkler als die restliche Schicht. Der EDX Messung zeigt, dass in diesem Bereich die Al-Konzentration mit 18 at.-% teilweise doppelt so hoch wie in der restlichen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Schicht ist. Dagegen sind in diesem Bereich die Cr- und C-Konzentrationen geringer. Der Rest der Schicht ist zusammengesetzt aus 52 at.-% Cr, 10 at.-% Al und 38 at.-% C.

Wie in Abb. 4.21 zu erkennen, ist auf der Oberfläche der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht eine dichte, dünne dunklere Schicht zu erkennen. Diese hat eine nadelförmige Oberfläche und bedeckt die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung kontinuierlich. Sie lagert sich auch in Risse und Lücken die von der Oberfläche der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung ausgehen und versiegelt diese. Die Zusammensetzung an dieser Stelle liegt bei 17 at.-% Cr, 34 at.-% Al und 49 at.-% O.

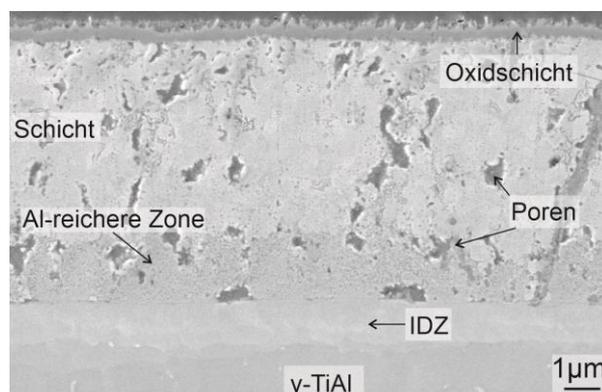


Abb. 4.21: REM Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Beschichtung auf  $\gamma\text{-TiAl}$  Substrat nach einer Wärmebehandlung für 10h bei 700°C im Vakuum und 10 Zyklen Oxidation bei 850°C.

Angrenzend an die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht ist im Substrat ein Schleier-artiger heller Bereich zu erkennen. Dieser Bereich ist ungefähr 1 µm breit und besteht laut EDX Messung aus 45 at.-% Ti, 39 at.-% C, 13 at.-% Al und 3 at.-% Cr. Wie in Abb. 4.22 zu sehen liegt direkt darunter ein dünner Streifen mit erhöhten Cr-Konzentrationen bis zu 6,4 at.-%.

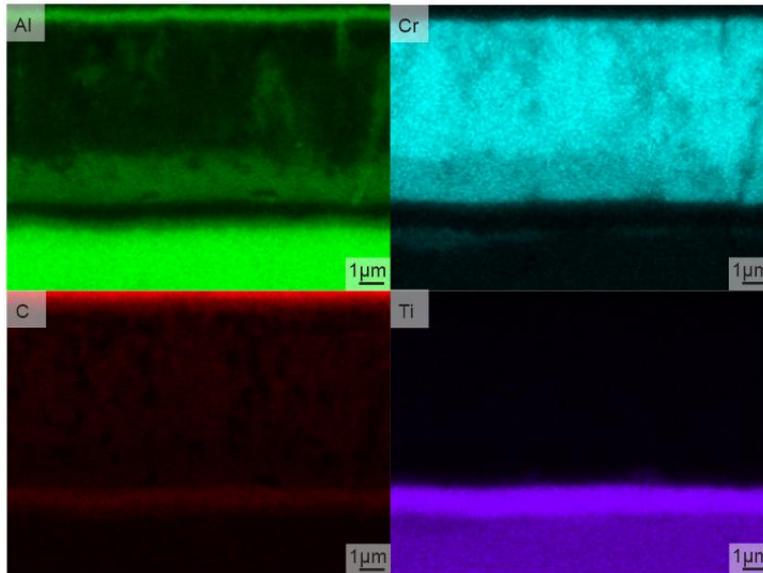


Abb. 4.22: EDX Elementverteilung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat nach einer Wärmebehandlung für 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 10 Zyklen Oxidation bei  $850^\circ\text{C}$ .

Nach 100 Oxidationszyklen bei einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  ist das Schliffbild, zu sehen in Abb. 4.23, dem Bild nach 10 Zyklen Oxidation sehr ähnlich. Es sind viele Poren in der Schicht zu sehen und in der Nähe des Substrats ist ein ungefähr  $1\ \mu\text{m}$  dicker Bereich der etwas dunkler erscheint. Außerdem ist die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung an der Oberfläche von einer dichten Schicht mit der Zusammensetzung 51 at.-% O, 32 at.-% Al und 17 at.-% Cr bedeckt. Der Schleier-artige Bereich im Substrat an der Grenzfläche zur  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung ist auch bei der Probe nach 100 Zyklen Oxidation vorhanden. Dieser Bereich hat eine Zusammensetzung von 45 at.-% Ti, 39 at.-% C, 13 at.-% Al und 3 at.-% Cr. Der vorherrschende, hellere Bereich der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung hat eine Zusammensetzung von 55 at.-% Cr, 13 at.-% Al und 32 at.-% C.

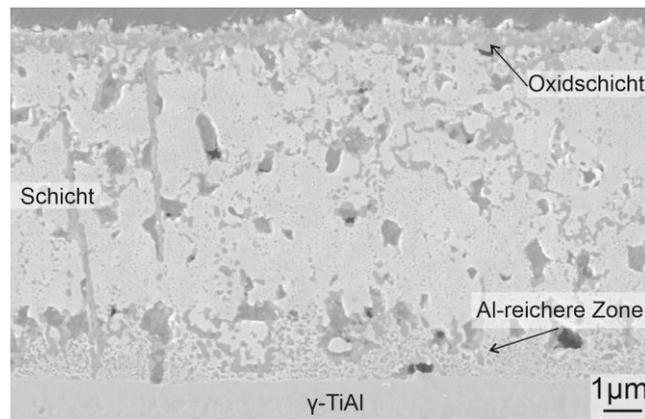


Abb. 4.23: REM-Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 100 Zyklen Oxidation bei  $850^\circ\text{C}$  an Luft.

Im Vergleich zur 10 Zyklen Probe ist der Al-reichere Bereich in der Schicht etwas kleiner geworden. Währenddessen hat sich der Al-verarmte Bereich im Substrat, wie in Abb. 4.24 dargestellt, mit einer Dicke von mehr als  $2\ \mu\text{m}$  verdoppelt.

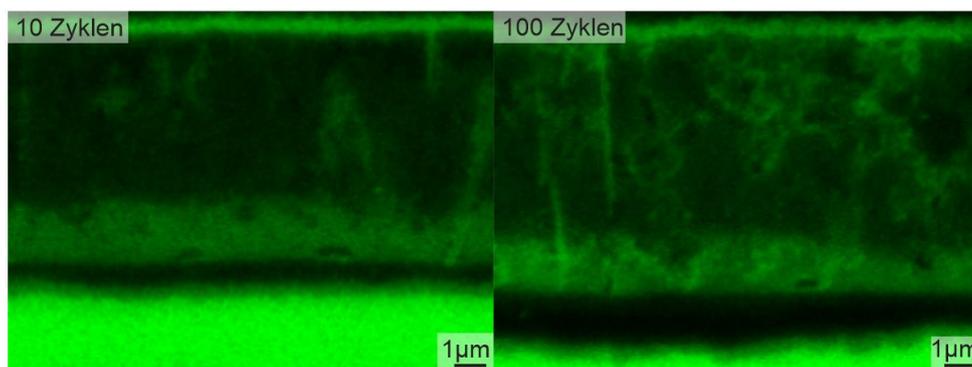


Abb. 4.24: Vergleich der EDX Al-Elementverteilung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum nach 10 und 100 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$  an Luft.

Die GD-OES Analyse, zu sehen in Abb. 4.25, ergibt eine Zusammensetzung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht von 58 at.-% Cr, 23 at.-% Al und 19 at.-% C. Die Kurven der Molkonzentration der Elemente über die Messtiefe ist relativ konstant.

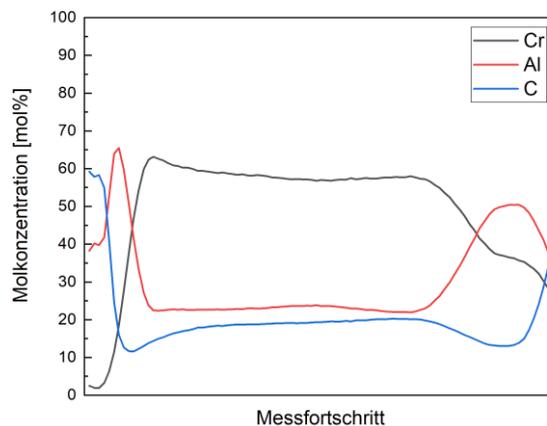


Abb. 4.25: GD-OES-Messung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 100 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$ .

Nach 500 Oxidationszyklen sind mit bloßem Auge keine Fehlstellen an der Probenoberfläche zu erkennen. Ein Unterschied zur Probe nach 100 Stunden ist bei erster Betrachtung nicht zu erkennen.

Auch der Querschnitt der Probe zeigt sich im Elektronenmikroskopie in Abb. 4.26 dargestellt, nahezu unverändert. Nach wie vor erscheint ein Großteil der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung hell mit sehr kleinen homogen verteilten dunklen Punkten und einigen Poren. Der helle Bereich hat, EDX Messungen zufolge, eine Zusammensetzung von 55 at.-% Cr, 11 at.-% Al und 34 at.-% C. An der Oberfläche ist eine dichte, intakte Oxidschicht vorhanden die sich weiterhin auch in den Rissen der Schicht fortsetzt. In der Nähe des Substrats ist ein dunkler erscheinender Bereich mit einer Anhäufung der gerade erwähnten dunklen Punkte zu erkennen. Im Vergleich zur Probe nach 100 Zyklen haben die einzelnen dunklen Punkte in diesem Bereich an Größe zugenommen. Die gesamte Breite dieser Zone hat sich nicht verändert. Die Zusammensetzung an dieser Stelle beträgt laut EDX Messung 33 at.-% Cr, 36 at.-% Al, 31 at.-% C. In den ersten  $\mu\text{m}$  des Substrats, angrenzend an die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung ist ein aluminiumverarmter Bereich zu erkennen. Dieser ist ähnlich breit wie nach 100 Oxidationszyklen. Nach EDX-Messungen besteht dieser Bereich zu 92 at.-% aus Titan. Die restlichen 8 at.-% setzen sich aus Aluminium, Chrom und Niob zusammen.

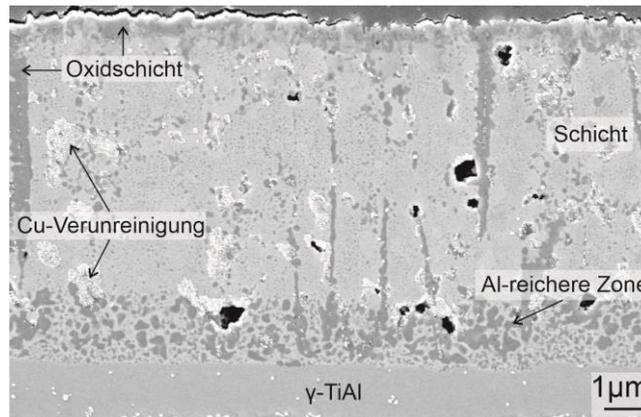


Abb. 4.26: REM-Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 500 Zyklen Oxidation bei  $850^\circ\text{C}$  an Luft.

Die in Abb. 4.27 dargestellte GD-OES Messung liefert eine Zusammensetzung von 64 at.-% Cr, 15 at.-% Al und 21 at.-% C über einen Großteil der Messtiefe. Zu Beginn der Messung gibt es einen C-Peak mit 56 at.-%. Kurz darauf folgt ein Al-Peak mit 50 at.-%. Nach dem langen Plateau mit anfänglich beschriebener Zusammensetzung folgt ein kleiner Bereich mit nahezu identischen Cr- und Al-Konzentrationen von jeweils 40-43 at.-%. Danach erreicht die Messtiefe das Substrat. Sauerstoff wurde in der Quantifizierung nicht berücksichtigt.

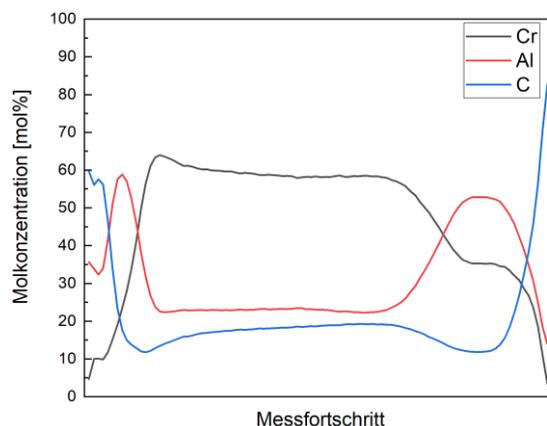


Abb. 4.27: GDOES-Messung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 500 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$ .

Nach 1000 Zyklen erscheint die beschichtete Probe äußerlich intakt, es sind keine Anzeichen von Abplatzungen zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied zur Probe nach 500 Zyklen ist nicht erkennbar. Bei Betrachtung der Mikrostruktur ergibt sich ein ähnliches Bild wie nach 500 Zyklen, wie in Abb. 4.28 dargestellt. In der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung sind Poren zu sehen und auf der Oberfläche ist eine dünne Schicht aus

Aluminium, Chrom und Sauerstoff zu erkennen. Diese Oxidschicht hat nach EDX-Messungen eine Zusammensetzung von 22 at-% Al, 28 at-% Cr und 50 at-% O. Im Vergleich zu den Proben nach einer geringeren Zyklenzahl weist sie eine unregelmäßigere Struktur auf. Die Haftung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung zum Substrat ist weiterhin gut. Der größere, Oberflächen-nahe Bereich der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung hat eine durchschnittliche Zusammensetzung von 57 at-% Cr, 10 at-% Al und 33 at-% C und ist von dunklen, kleinen, punktförmigen Bereichen durchsetzt. Die Aluminiumreichere Zone im unteren Teil der Schicht ist etwa so groß wie bei der Probe nach 500 Zyklen und weist mehrere, größere dunkle Bereiche auf. Die Zusammensetzung an dieser Stelle beträgt 58 at-% Cr, 10 at-% Al, 32 at-% C. Der Al-verarmte Bereich im Substrat an der Grenzfläche erscheint in der EDX Elementverteilung etwas kleiner als bei der Probe nach 500 Zyklen zu sein. Hier ist die Zusammensetzung 86 at-% Ti, 8 at-% Al und 6 at-% Cr.

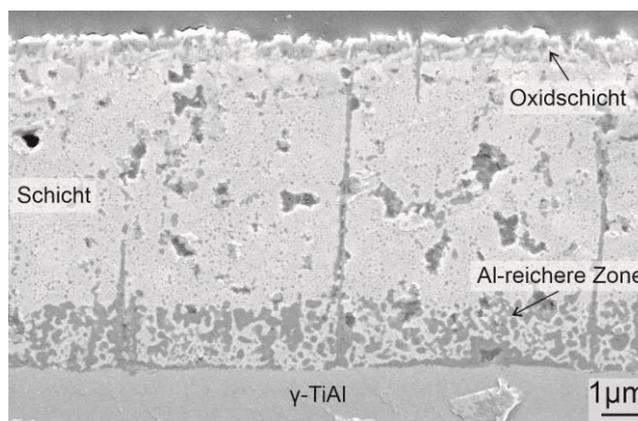


Abb. 4.28: REM Bild der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und 1000 Zyklen bei 850°C an Luft.

Die GD-OES Messung dieser Probe, dargestellt in Abb. 4.29, zeigt zunächst einen Aluminium-Peak bei 54 at-% Al, 31 at-% Cr und 15 at-% C. Darauf folgt ein Plateau der Cr-Konzentration bei ungefähr 65 at-%. Während dieses Plateaus steigt die C-Konzentration von 18 at-% auf 20 at-% und die Al-Konzentration sinkt von 17 at-% auf 15 at-%. Im Anschluss kommt es zu einem starken Anstieg der Al-Konzentration, mit gleichzeitiger Abnahme der Cr-Konzentration auf 40 at-% Cr, 45 at-% Al und 15 at-% C. Daraufhin folgt ein Peak der C-Konzentration bei 75 at-% C und ein lokales Minimum der Al-Konzentration bei 20 at-% bevor die Messung das  $\gamma$ -TiAl Substrat erreicht.

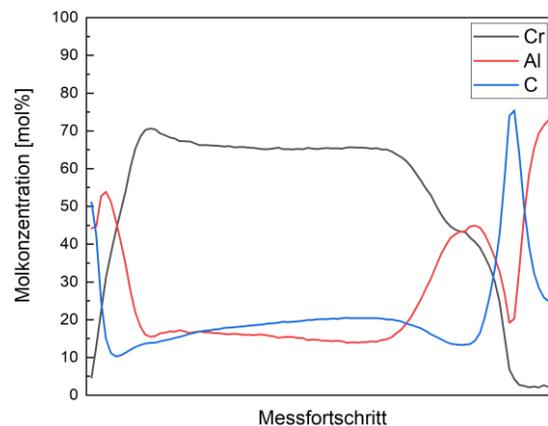


Abb. 4.29: GD-OES-Messung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Substrat nach 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 1000 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$ .

Das EDX-Linienprofil deckt sich weitestgehend mit dem Verlauf der GD-OES Messung. Anstatt des C-Peaks kurz vor dem Substrat zeigt die EDX-Messung an dieser Stelle eine erhöhte Sauerstoffkonzentration. Sauerstoff wurde bei der GD-OES Quantifizierung nicht berücksichtigt.

Die Abb. 4.30 zeigt das Diffraktogramm der Schicht nach 1000 Oxidationszyklen. Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase kann nach 1000 Oxidationszyklen nicht mehr mittels XRD nachgewiesen werden. Das Diffraktogramm zeigt Peaks verschiedener Carbid- und Nitrid-Phasen sowie Peaks unterschiedlicher Oxide. Wie bereits nach der Wärmebehandlung, konnte nach 1000 Zyklen die  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase identifiziert werden. Des Weiteren wurden Peaks der  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Phase sowie der  $\text{Cr}_2\text{C}$ -Phase identifiziert. Als Oxidphasen konnten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - sowie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phasen mittels XRD nachgewiesen werden.

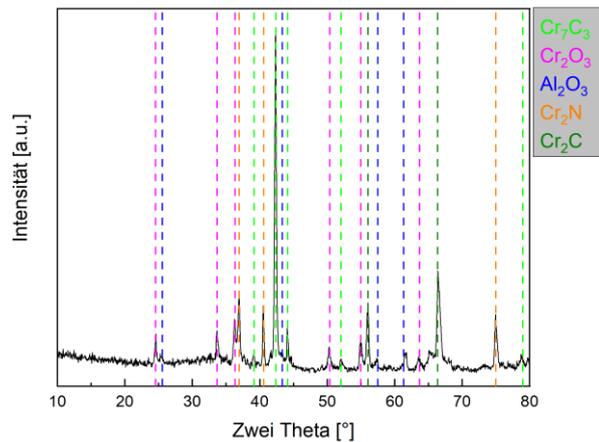


Abb. 4.30: Diffraktorgramm der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach einer Wärmebehandlung für 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum und 1000 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$

Wie Abb. 4.31 verdeutlicht zeigen die unbeschichteten Referenzproben nach 1000 Oxidationszyklen ein anderes Bild. Mit einer matt-grauen Oberfläche und gelblichen Flecken auf der Oberfläche unterscheiden sich die Proben stark von den beschichteten  $\gamma$ -TiAl Proben. Außerdem treten nach 250 Zyklen regelmäßig Abplatzungen an den Rändern der Proben auf.



Abb. 4.31: Vergleich der unbeschichteten (links) und beschichteten (rechts) TiAl 48-2-2 Proben nach 1000 Oxidationszyklen bei  $850^\circ\text{C}$ .

Wie Abb. 4.32 zeigt, unterscheidet sich auch die Mikrostruktur der unbeschichteten TiAl-Referenzproben von den beschichteten TiAl Proben. Auf dem Substrat bildet sich eine Oxidschicht, die jedoch nicht so dicht ist wie auf der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung und an vielen Stellen keine gute Haftung zum darunter liegenden Material aufweist. Die

Oxidschicht ist in mehrere Bereiche unterteilt. An der Oberfläche ist ein heller, unregelmäßiger Bereich zu erkennen, der sich aus Titan und Sauerstoff zusammensetzt. Direkt darunter befindet sich eine kleinere, dunklere Zone mit ähnlicher Struktur, die aus Aluminium und Sauerstoff besteht. Die darauffolgende Zone besteht aus einem hell erscheinenden Titanoxidbereich mit darin verteilten, dunklen Aluminiumoxidphasen und Poren. Die Poren häufen sich in Richtung des Grundmaterials, es besteht nur sehr wenig Kontakt zwischen der Mischoxidschicht und der  $\gamma$ -TiAl-Legierung. An der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Legierung sind zudem mit Chrom und Niob angereicherte Stellen zu erkennen, die sich im REM-Bild als helle, dünne Bereiche an der Grenzfläche widerspiegeln.

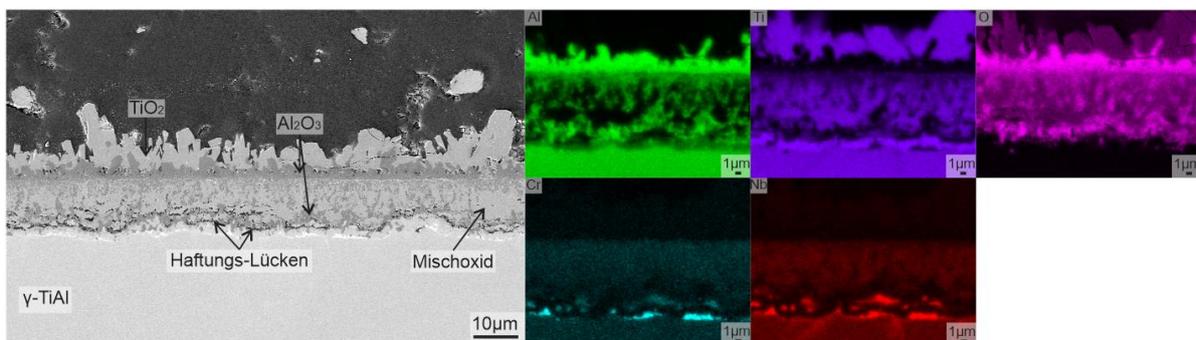


Abb. 4.32: REM Bild der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzprobe nach 1000 Oxidationszyklen bei 850°C.

Nach EDX-Messungen setzt sich die obere, helle Oxidschicht aus 67 at.-% O und 33 at.-% Ti zusammen und die darunter liegende dunklere Schicht aus 56 at.-% O und 44 at.-% Al. Der darunter liegende, zweiphasige Bereich setzt sich im Schnitt aus 64 at.-% O, 13 at.-% Al, 21 at.-% Ti und jeweils 1 at.-% Cr und Nb zusammen. In der darunter liegenden Legierung wird eine Zusammensetzung von 43 at.-% Ti, 53 at.-% Al, 2 at.-% Cr und 2 at.-% Nb gemessen.

Die XRD Messung, dargestellt in Abb. 4.33, zeigt neben der TiAl-Phase aus dem Grundmaterial Peaks zwei verschiedener Oxid-Phasen. Die Oxid-Phasen wurden als  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  identifiziert. Weitere Phasen können mittels XRD auf der Probe nicht identifiziert werden.

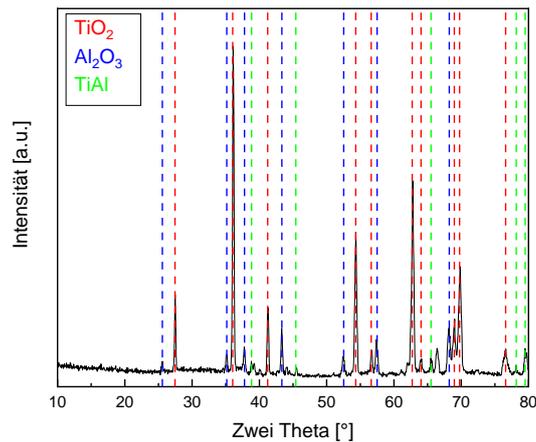


Abb. 4.33: Diffraktogramm der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Legierung nach 1000 Oxidationszyklen bei 850°C.

Die Betrachtung der Oxidationskurven (Abb. 4.34) der beschichteten  $\gamma$ -TiAl-Proben zeigt, dass der größte Teil der Gesamtmassenzunahme innerhalb der ersten 10 Zyklen stattfindet. Nach 10 Zyklen beginnt die Kurve abrupt abzuflachen und die Massenzunahme nimmt mit steigender Zyklenzahl ab. Nach etwa 200 Zyklen nähert sich die Kurve einem Plateau. Nach 1000 Zyklen wurden die Versuche beendet. Die Gesamtmassenänderung beträgt zu diesem Zeitpunkt 3,67 mg, was einer Massenzunahme pro Oberfläche von  $8,23 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^2$  entspricht. In den letzten 400 Zyklen beträgt die durchschnittliche Massenänderung 4 mg pro Zyklus.

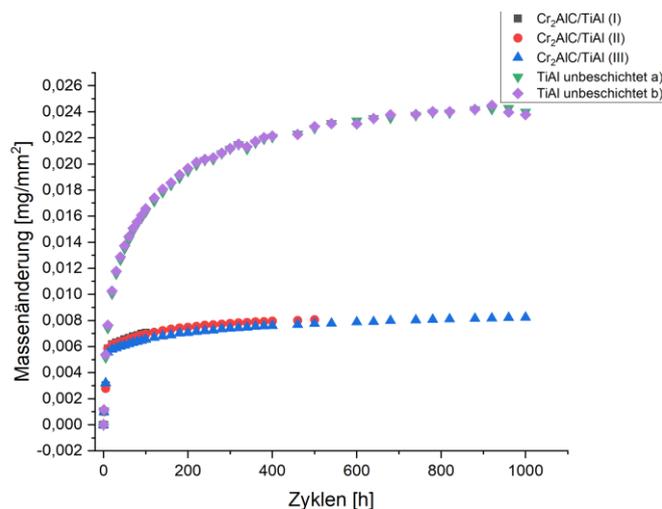


Abb. 4.34: Oxidationskurven  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2-Proben nach Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 700°C im Vakuum und der unbeschichteten TiAl-48-2-2 Referenzproben.

Die unbeschichteten  $\gamma$ -TiAl Referenzproben zeigen während der zyklischen

Oxidationstests insgesamt eine fast dreimal so große Massenzunahme wie die beschichteten Proben. Die Massenzunahme ist zu Beginn am stärksten und nimmt mit der Zeit ab. Es ergibt sich ein parabolisches Profil der Massenänderungskurve. Ab 240 Zyklen sind in gleichmäßigen Abständen kleine Masseverluste zu sehen. Gleichzeitig treten ab diesem Punkt immer wieder Abplatzungen auf. Die maximale Masseänderung der Proben beträgt 10,757 mg (TiAl unbeschichtet a) und 10,904 mg (TiAl unbeschichtet b).

Ausgehend von einer logarithmischer Oxidationskinetik lässt sich für die beschichtete Proben mithilfe der Gleichung (5) eine mittlere Wachstumskonstante von  $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Stellt man mit diesem Wert eine theoretische Massenänderungskurve graphisch dar, so liegt diese sehr nah an der Kurve die sich aus den experimentell ermittelten Daten ergibt, wie Abb. 4.35 zeigt.

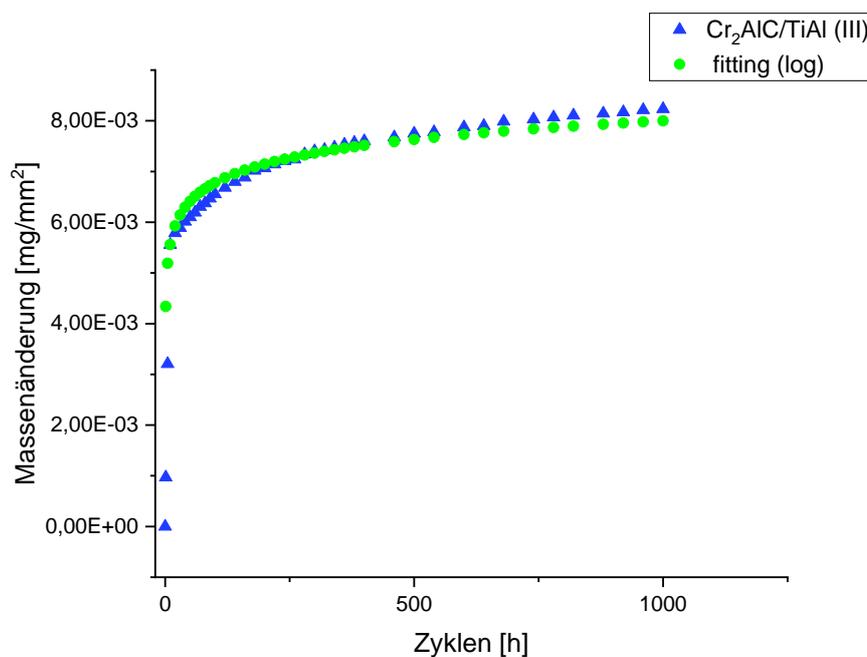


Abb. 4.35: Vergleich der Reellen Wachstumskurve der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 nach Wärmebehandlung für 10h bei 700 im Vakuum und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten logarithmischen Wachstumskonstanten.

Für die Ermittlung der Wachstumskonstanten der unbeschichteten Referenzproben wird ein parabolisches Wachstum angenommen. Somit ergibt sich mithilfe der Gleichung (4) für  $k_p$  ein Wert von  $2,81 \cdot 10^{-10} \text{ mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Wie Abb. 4.36 verdeutlicht stimmt die resultierende theoretische Wachstumskurve nicht mit der Kurve der aufgezeichneten Daten überein.

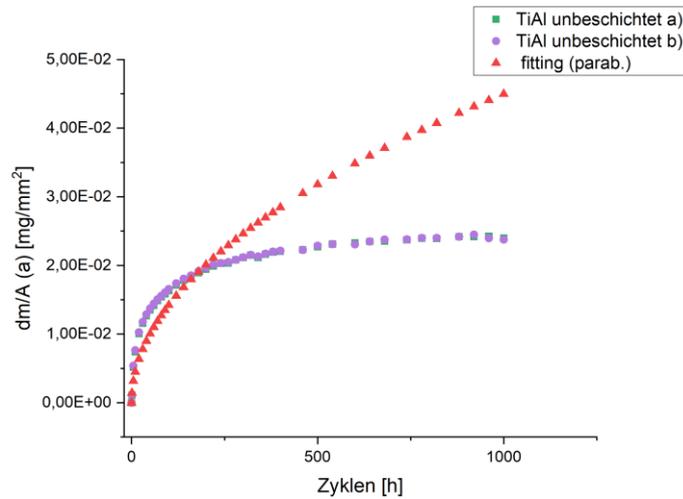


Abb. 4.36: Vergleich der reellen Wachstumskurve der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzen und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten parabolischen Wachstumskonstanten.

Bei der alternativen Annahme eines logarithmischen Wachstums, ergibt sich nach Gleichung (5) eine logarithmische Wachstumskonstante von  $3,21 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Beim entsprechenden Vergleich der theoretischen und der tatsächlichen Wachstumskurve wie in Abb. 4.37 liegen die beiden Kurven deutlich näher beieinander.

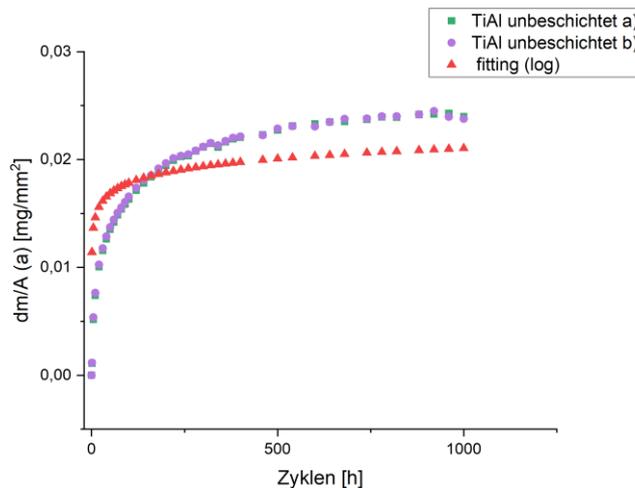


Abb. 4.37: Vergleich der Reellen Wachstumskurve der unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzen und der theoretischen Wachstumskurve (fitting) mit der ermittelten logarithmischen Wachstumskonstanten.

## 5 Diskussion

In den vorrausgehenden Versuchen wurde die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase als Schutzschicht gegen Hochtemperaturkorrosion auf  $\gamma$ -TiAl getestet.

### 5.1 Einfluss unterschiedlicher Glühparameter auf die MAX Phase

Die Variation von Dauer, Temperatur und Atmosphäre der Wärmebehandlung der CrAlC-Schicht beeinflusste die Herstellung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX Phase.

Das Diffraktogramm der beschichteten Proben vor der Wärmebehandlung zeigt mit seinen geringen Peakintensitäten, dass die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Schicht direkt nach der Abscheidung amorph auf dem Substrat vorliegt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Oureshi et al., die bei der XRD-Messung nach der Beschichtung einen amorphen Buckel bei Zwei Theta =  $42^\circ$  zeigen [36]. Wie die XRD Ergebnisse der Proben nach den jeweiligen Wärmebehandlungen zeigen, bildet sich in allen Fällen die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Unabhängig davon ob die Wärmebehandlung bei  $700^\circ\text{C}$  oder  $800^\circ\text{C}$ , im Vakuum oder an Luft und für 1h oder 10h durchgeführt wurde. Ergebnisse von Ke Ma et al. bestätigen die erfolgreiche Kristallisation der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase bei niedrigeren Temperaturen [37]. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt jedoch auch dass sich während der Wärmebehandlung weitere kristalline Phasen gebildet haben.

Bei allen Proben, mit Ausnahme der Probe nach einer Wärmebehandlung von 10h bei  $800^\circ\text{C}$  an Luft, konnte eine  $\text{AlCr}_2$ -Phase identifiziert werden. Diese befindet sich im ternären Cr-Al-C System in verschiedenen Phasenbereichen neben der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  MAX Phase [38]. Darüber hinaus bilden sich in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung verschiedene Chromcarbidphasen. Abgesehen von den Proben die für 1h und 10h bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum geglüht wurden kommt es bei allen anderen zur Bildung solcher Phasen. Dabei ist die  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  Phase bei jeder dieser Proben zu finden. Nach einer zehnstündigen Wärmebehandlung bei  $800^\circ\text{C}$  an Luft weist die Schicht 15 außerdem Peaks der  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  Phase auf. Zahlreiche Veröffentlichungen bestätigen die Bildung von Chromcarbidphasen, insbesondere der  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase nach der Wärmebehandlung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung [25, 29, 36]. Dafür konnte die  $\text{AlCr}_2$ -Phase hier nicht mehr detektiert werden.

Die XRD Ergebnisse zeigten außerdem bei allen Proben Peaks der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase. Dies entspricht der Phase einer thermisch gewachsenen Oxidschicht. Da jedoch die REM Untersuchungen keinen Hinweis auf die Ausbildung einer TGO liefern, ist davon auszugehen, dass diese Peaks vom Substratmaterial stammen. Denn auch beim Substratmaterial handelt es sich um  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da die Schichtdicke der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung meistens 6-8  $\mu\text{m}$  beträgt ist eine Eindringtiefe des Röntgenstrahls bis in das Substratmaterial nicht auszuschließen.

Bei den REM Untersuchungen zeigen die Aufteilung der Schicht in unterschiedlich große Segmente. Eine grundlegend kolumnare Struktur der Beschichtung wäre nach *Thornton* für die Beschichtung zu erwarten [39]. Die großen Lücken zwischen den einzelnen Segmenten widersprechen jedoch der häufig beobachtete, dichten Struktur der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung [29]. Diese Lücken könnten sich durch die unebene Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats begründen, da sie bereits direkt nach der Abscheidung der Schicht im Querschnitt zu sehen sind. Außerdem können im Bereich der  $\text{CrAlC}$ -Schicht optisch mindestens zwei Phasen differenziert werden. Der überwiegende Teil der Schicht besteht aus der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. In dieser Matrix sind punktförmige Bereiche mit unterschiedlicher Größe und Anhäufung verteilt. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die oben genannten  $\text{AlCr}_2$ - und besonders Chromcarbidphasen. Dies wird durch entsprechende EDX Messungen bestätigt, die in diesen Bereichen reduzierte Al-Gehalte und dafür erhöhte Cr- und C-Gehalte messen.

Diese Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, dass die Al-Diffusion während der Wärmebehandlung zunimmt. Hierbei sind die Auslagerungszeit sowie -Temperatur die Haupt Einflussfaktoren, deren Erhöhung zu einer erhöhten Al-Diffusion führt. Es stellt sich jedoch die Frage, was die Triebkraft für die Al-Diffusion ist. Denn eine Anhäufung Al-verarmerter Bereiche müsste im Umkehrschluss bedeuten, dass es an anderer Stelle zur Al-Anreicherung kommt. Da die  $\text{CrAlC}$ -Schicht auf Korund, einer inerten Keramik, abgeschieden wurde, ist eine Wechselwirkung mit dem Substrat ausgeschlossen. Auch die Auswärtsdiffusion an die Oberfläche zur Bildung einer Oxidschicht kommt bei allen im Vakuum geblühten Proben nicht in Frage. Die bei 800°C an Luft geblühten Proben weisen an der Oberfläche der  $\text{CrAlC}$ -Schicht einen sehr dünnen Bereich auf, bei dem es sich um eine Al-Oxidschicht handeln könnte. Somit könnte die Diffusion bei den entsprechenden Proben zumindest teilweise erklärt

werden. Diese Annahme konnte jedoch nicht eindeutig bestätigt werden, da dieser Bereich für eine EDX-Quantifizierung zu klein ist und die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Peaks der XRD-Messung auch auf das Substratmaterial zurückgeführt werden könnten.

Ein mögliches Leck im Vakuumofen könnte bei allen im Vakuumofen geglühten Proben die Ursache für eine solche Oxidschicht-Bildung sein. Die REM Bilder zeigen jedoch keinen Anhaltspunkt für die Bildung einer TGO. Auch die Daten des Vakuumofens während der Wärmebehandlung deuten nicht auf ein Leck hin.

Die unerwartete Beobachtung von Oxidschichten, die meist nur auf einer Seite der Probe zu sehen waren (siehe Abb. 4.8: REM Bilder der Probe nach 10 h bei einer Temperatur von 700°C im Vakuum (a) Ober- und (b) Unterseite), hängt wahrscheinlich mit den GD-OES Messungen zusammen. Diese wurden immer vor der Probenpräparation für das REM durchgeführt. Außerdem traten die Oxidschichten immer nur auf der Seite der GD-OES Messungen auf. Da die GD-OES Messung auf dem Prinzip der Kathodenzerstäubung beruht, kann der Ionenbeschuss der Oberfläche zu einer Erwärmung der Probe führen [40]. Oxidation durch erhöhte Temperaturen in der Nähe der Messung konnten daher nicht ausgeschlossen werden. Mit bloßem Auge lässt sich außerdem ein andersfarbiger Ring um den GD-OES-Krater erkennen. Abweichend zu den weiteren beobachteten Oxidschichten scheint es sich bei diesen Proben um Chromoxid anstatt des typischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu handeln.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass alle Wärmebehandlungen erfolgreich zur Bildung der MAX Phase geführt haben und alle Proben danach intakt waren.

Nach zehnstündiger Auslagerung bei 850°C an Luft sind Unterschiede im Oxidationsverhalten der verschiedenen Proben zu erkennen.

Bei allen Proben konnte die MAX Phase mittels XRD identifiziert werden. Darüber hinaus konnten die gleichen Phasen wie nach der Kristallisationsglühung identifiziert werden. Die  $\text{Cr}_{26}\text{C}_7$ -Phase stellt die vorherrschende Chromcarbidphase nach 10 Stunden isothermer Oxidation dar und kann bei den meisten Proben identifiziert werden. Die  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase kann ebenfalls bei allen Proben identifiziert werden, mit Ausnahme der Proben die für 1h und 10h bei 800°C an Luft und der für 10h bei 700°C an Luft geglühten Probe. Auch bisherige Ergebnisse beobachten besonders die Existenz der  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase nach Wärmebehandlung und Oxidation der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht [41-43] Die  $\text{AlCr}_2$ -Phase ist nur noch bei der Schicht vorhanden, die für eine Stunde bei 700°C im Vakuum geglüht wurde. Wie erwähnt, können die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Peaks nicht

zur Identifizierung einer TGO verwendet werden. Die REM-sowie die EDX-Ergebnisse deuten auf eine fortgeschrittene Al-Diffusion bei allen Proben hin. Die kleinen, fleckigen Al-verarmten Bereiche haben sich zu einzelnen, flächendeckenderen Bereichen entwickelt, wie Abb. 5.1 darstellt. Allerdings ist nur bei der Hälfte der Proben eine Oxidschicht an der Oberfläche deutlich erkennbar. Alle erkennbaren Oxidschichten liegen dicht und homogen auf der Probenoberfläche und haben eine Schichtdicke von 200-400  $\mu\text{m}$ . Bei der Hälfte der Proben ist dies jedoch nicht der Fall, eine Dichte TGO konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die Probe nach einer Stunde bei 700°C im Vakuum zeigt an der Oberfläche der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung dunklere Bereiche auf, die jedoch nicht dicht und gleichmäßig erscheinen, sondern eher an Bruchkanten erinnern. Die EDX-Elementverteilung zeigt, dass diese Bereiche aus Aluminium und Sauerstoff bestehen. Es handelt sich wahrscheinlich um Reste einer abgeplatzen oder anderweitig beschädigten TGO.

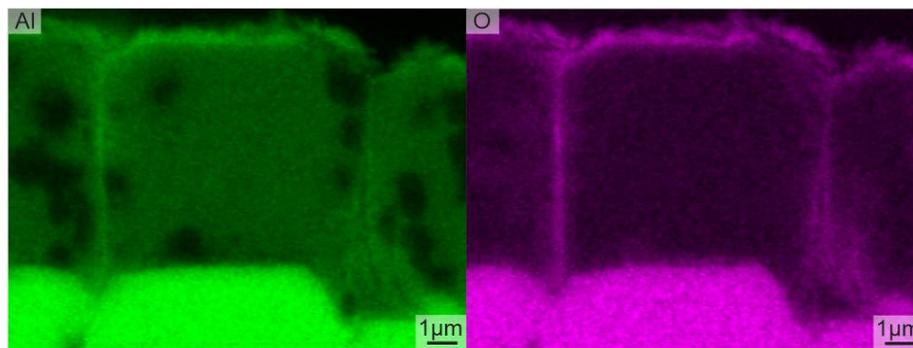


Abb. 5.1: EDX Aluminium- und Sauerstoff-Verteilung der Probe nach 1h bei 700°C im Vakuum und anschließender Oxidation bei 850°C für 10h an Luft.

Vergleicht man nun die Oberflächen der Proben bei denen keine TGO erkennbar ist mit denen der eben beschriebenen Proben, so fällt auf, dass diese sich in ihrer rauen, unebenen Struktur ähneln. Im Zusammenhang mit der fortgeschrittenen Al-Diffusion liegt die Vermutung nahe, dass sich auch bei diesen Proben während der Oxidation eine TGO gebildet hat. Diese ist jedoch während der Versuche oder der Probenpräparation abgeplatzt ist. Eine naheliegende Begründung hierfür könnten die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) der Oxidschicht und der verschiedenen Phasen in der  $\text{CrAlC}$ -Schicht sein.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $8 [10^{-6}/\text{K}]$  [44].  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  hingegen hat einen CTE von  $13 [10^{-6}/\text{K}]$  und Chromcarbide wie beispielsweise  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  von ungefähr  $10 [10^{-6}/\text{K}]$  [45-47]. Das bedeutet, dass die  $\text{CrAlC}$  Schicht bei einer Erhitzung von 20°C auf 850°C eine um

etwa 17% größere Längenänderung erfährt als die darauf liegende TGO. Da es jedoch Proben mit den gleichen Phasen gibt, deren TGO nicht abgeplatzt ist, und kein Schema bzw. Einflussfaktor auf die Beständigkeit der TGO zu erkennen ist, ist es wahrscheinlicher, dass diese Abplatzungen in der Handhabung oder Präparation entstanden sind.

Die zu beobachtenden Poren in der Schicht können durch die Auswärtsdiffusion des Aluminiums erklärt werden. Aluminium aus der CrAlC-Schicht diffundiert während der zehnstündigen Auslagerung bei 850°C an Luft an die Probenoberfläche und reagiert dort mit dem Sauerstoff zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Folglich fehlt Material im Inneren der Schicht. Da das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Substrat inert ist, kann keine Diffusion zwischen Substrat und Schicht stattfinden, d.h. es entsteht ein Vakuum bzw. ein Hohlraum im Inneren der Schicht. Porenbildung ist zu vermeiden, da sie die Strukturelle Integrität und somit auch die mechanische Beständigkeit der Schicht verschlechtern. Anders verhält es sich dies auf dem Zielsubstrat, TiAl 48-2-2. Hier kann es zur Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat kommen.

Die relative Gewichtszunahme der Proben nach einer Oxidation von 10 Stunden bei 850°C, lassen sich anhand der vorliegenden Daten Tendenzen feststellen. Es zeigt sich dass die im Vakuum geglühten Proben verzeichnen eine signifikant höhere Massenzunahme aufweisen als bei den Proben die an Luft geglüht wurden. Dieser Unterscheid könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Proben, die an Luft geglüht wurden, bereits während der Wärmebehandlung eine sehr dünne TGO gebildet haben. Diese fungieren in der folgenden isothermen Oxidation als Diffusionsbarriere für Sauerstoff in die Probe und Aluminium aus der Probe hinaus. Infolgedessen kommt es zu einer erschwerten Reaktion der beiden Elemente zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und somit zu einer geringeren Gewichtszunahme. Darüber hinaus ist innerhalb der an Luft geglühten Proben eine weitere Tendenz zu erkennen. Sowohl bei 700°C als auch bei 800°C ist die Massenzunahme bei den für 10 Stunden geglühten Proben minimal geringer. Diese Tendenz basiert auf der zuvor erläuterten Erkenntnis, dass eine längere Glühdauer zu mehr Diffusion und somit zur Bildung einer größeren TGO führt. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesen Proben nach der Wärmebehandlung bereits ein größerer Diffusionsschutz an der Oberfläche vorliegt, was die geringere Massenzunahme erklärt. Bei den in Vakuumatmosphäre geglühten Proben ist der Einfluss der Glühdauer auf die Massenzunahme genau umgekehrt. Auch hier bedeutet eine erhöhte Glühdauer erhöhte Aluminium-Diffusion. Allerdings ist zu

berücksichtigen, dass das Aluminium während der Wärmebehandlung aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff nicht an der Oberfläche reagieren kann. Zu Beginn der isothermen Oxidation liegt bereits ein Teil des Aluminiums in einigen Stellen angereichert vor und kann somit schneller an der Oberfläche eine TGO bilden. Bei den für eine Stunde im Vakuum geglühten Proben ist die Aluminiumdiffusion nach der Wärmebehandlung noch nicht so fortgeschritten. Infolgedessen impliziert eine geringere Auslagerungszeit im Vakuum bei konstanten Auslagerungsbedingungen zur Oxidation eine geringere Massenzunahme durch  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bildung.

Nach sorgfältiger Analyse der Ergebnisse der Glühstudie wurde eine Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 850°C im Vakuum als die vielversprechendste Methode für das weitere Vorgehen definiert. Die korrespondierende Probe bildete bei der Wärmebehandlung die gewünschte Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase aus und war auch nach der zehnstündigen Oxidation noch intakt. Es konnte eine gewisse Diffusion während der Wärmebehandlung festgestellt werden, was vorteilhaft für die schnelle Bildung einer schützenden TGO ist, ohne dass übermäßige Diffusion die mechanischen Eigenschaften der Schicht gefährdet. Darüber hinaus konnte bei dieser Probe nach dem Oxidationstest eine Dichte, intakte TGO nachgewiesen werden, die sich schützend auf die Oberfläche und in Risse der Schicht legt. Zuletzt erwies sich auch die geringere Glühtemperatur als ein entscheidender Faktor. Die Wärmebehandlung bei 700°C anstelle von 800°C oder höheren kann demnach als schonender für das Substratmaterial angesehen werden, da sie die Etablierung der MAX Phase als Oxidationsschutzschicht begünstigt.

## **5.2 Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht auf TiAl 48-2-2 Substrat**

### **5.2.1 Abscheidung und Kristallisation**

Nach der Abscheidung der CrAlC Schicht auf dem  $\gamma$ -TiAl-Substrat liegt die amorphe Phase als dichte Schicht vor, die sich durch eine ausgezeichnete Substrathaftung charakterisiert. Es sind keine Defekte in der Schicht zu erkennen. Die Zusammensetzung der Schicht wurde mittels EDX auf 44 at.-% Cr, 23 at.-% Al, 33 at.-% C bestimmt, während mittels GD-OES Messungen eine Zusammensetzung von 55 at.-% Cr, 27 at.-% Al, 18 at.-% C ermittelt wurde. Die Diskrepanz zwischen den Messmethoden lässt sich durch verschiedene Faktoren erklären. Einerseits erschwert die Quantifizierung von Elementen mit geringem Molekulargewicht, wie Kohlenstoff,

die Messung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Leichtere Elemente benötigen nur eine geringe Anregungsspannung, meist nur wenige kV. Diese reicht jedoch nicht aus, um auch schwerere Elemente wie Chrom oder Titan anzuregen. Für die EDX-Analyse ist daher eine Beschleunigungsspannung erforderlich, die für die Anregung von Kohlenstoff eigentlich zu hoch ist. Dies führt zu einer Überanregung der leichten Elemente. In der Folge kommt es zu erheblichen Messfehlern in der Quantifizierung, die auf die Überstrahlung der emittierten Röntgenstrahlung zurückzuführen sind. Zudem weist die quantifizierte Stichprobe der GD-OES Messung eine deutlich größere Fläche auf. Dies verringert den Einfluss möglicher Inhomogenitäten in der Probe und liefert ein repräsentativeres Ergebnis der durchschnittlichen Zusammensetzung der Schicht.

Die Auswertung der XRD-Messung ist hingegen erschwert, da die geringen Intensitäten der Peaks eine eindeutige Interpretation verhindern und das Peak-Rausch-Verhältnis sehr gering ist. Die Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen und bisherigen Beobachtungen überein, da nach der Abscheidung eine amorphe  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht vorliegt und somit keine Beugung der Röntgenstrahlung durch die Schicht stattfindet [25, 29, 37]. Die geringen Intensitäten der Messung sind auf diese Tatsache zurückzuführen. Während die Messung der kristallinen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht Intensitäten bis zu 20.000 liefert, liegen die Intensitäten der Messung nach der Abscheidung im hunderter Bereich.

Nach einer Wärmebehandlung für 10 Stunden bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum weist die  $\text{CrAlC}$ -Schicht eine gute Haftung zum Substrat auf und liegt relativ kompakt vor. Es haben sich vertikale Risse in der Schicht gebildet, sodass diese in mehrere Segmente unterteilt ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Auslagerung bei erhöhter Temperatur Diffusion innerhalb der Probe ermöglicht hat. In der Folge kam es zum einen zur Entmischung der einzelnen Elemente innerhalb der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht und zum anderen zur Interdiffusion zwischen der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht und der TiAl-Legierung. Die EDX-Messungen liefern den Nachweis, dass Aluminium aus der Schicht in das Substrat diffundiert ist. In der  $\text{CrAlC}$ -Schicht sind in Folge der Al-Verarmung bestimmte Chromcarbid Phase entstanden, während sich in der Legierung, an der Grenzfläche zur Schicht, eine Al-Anreicherung gezeigt hat. Diese Diffusion des Aluminiums aus der Schicht ins Substrat resultiert in einer Verringerung des Schichtvolumens und in der Folge in Spannungen.

Die Spannung führt zur Rissbildung an mechanisch geschwächten Stellen, wie beispielsweise den Grenzen der einzelnen Kolumnarstrukturen, die bei der PVD Beschichtung entstehen. Eine Auswärtsdiffusion des Aluminiums an die Oberfläche ist nicht zu erkennen, da die Proben im Vakuum geglüht wurden und somit keine Reaktionspartner für das Aluminium vorhanden waren. Die XRD-Messung bestätigt neben der Bildung der kristallinen MAX-Phase auch die Bildung von  $\text{AlCr}_2$ - und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phasen. Die Bildung dieser beiden Phasen ist auf die Diffusions- und Umwandlungsmechanismen während der Auslagerung zurückzuführen und geht mit den bisherigen Ergebnissen einher [25, 37]. Die EDX- und GD-OES-Analysen ergaben eine Zusammensetzung von 43 at.-% Cr, 21 at.-% Al, 36 at.-% C (EDX) und 50 at.-% Cr, 34 at.-% Al und 16 at.-% C (GD-OES). Diese Werte lassen sich jedoch nicht eindeutig mit der Aluminium-Diffusion in das Substrat in Verbindung bringen.

Während EDX-Daten einen leichten Anstieg des molaren Cr:Al Verhältnis zeigen, deuten die GD-OES-Daten auf einen Anstieg des Al-Gehalts zusammen bei gleichzeitigem Rückgang des Cr-Gehalts hin. Diese Diskrepanz könnte auf Inhomogenitäten in der Zusammensetzung zurückzuführen sein, die entweder von der Beschichtung oder dem Wärmebehandlungsprozess resultieren könnten. Auch die Schwierigkeiten bei der EDX-Quantifizierung leichter Elemente könnten zu dieser Diskrepanz beitragen. Für eine präzisere Eingrenzung wären weitere Tests notwendig.

### **5.2.2 Oxidationsverhalten**

Der Verlauf der 1000 Oxidationszyklen führte, nach initialer Erscheinungsänderung in den ersten 10 Zyklen, zu keiner signifikanten Änderung der Oberfläche der beschichteten Proben auf makroskopischer Ebene. Die Proben weisen über die gesamte Testdauer eine intakte, dunkle, leicht glänzende Oberfläche auf. Die Abwesenheit von Abplatzungen kann als Indiz für den erfolgreichen Oxidationsschutz bei einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  durch die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase über 1000 einstündige Zyklen gewertet werden. Der leichte Glanz der Proben deutet zudem auf die Bildung einer dünnen Oxidschicht auf den Proben hin.

Bei einer Oxidschichtdicke unter  $10\ \mu\text{m}$  weisen Aluminiumoxid-Schichten eine Lichtbeugung auf, die den metallischen Glanz partiell noch erkennbar macht [48]. Mit zunehmender Zyklenzahl werden die Proben etwas dunkler und verlieren an Glanz.

Dabei sinkt das Maß der optischen Änderung.

Entgegen bisheriger Beobachtung scheint die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht kein parabolisches Oxidationsverhalten aufzuzeigen [41, 49]. Beim Vergleich der aufgenommenen Oxidationskurven mit denen von Ebach-Stahl [50] scheint es sich um logarithmisches Oxidationsverhalten zu handeln. In Zusammenhang mit dem logarithmischen Profil der Massenänderungs-Kurve kann dieses Verhalten wie folgt erklärt werden: Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung bildet innerhalb der ersten Oxidationszyklen eine dichte Aluminiumoxid Schicht aus. Diese Schicht verhindert die Sauerstoff Diffusion in die Probe sowie die Aluminium-Diffusion an die Oberfläche. Mit zunehmender Zyklenzahl kommt es zu einer abnehmenden Oxidationsrate an der Oberfläche, was eine sinkende Massenänderungsrate sowie geringere optische Veränderung zur Folge hat.

Des Weiteren bleibt die Mikrostruktur der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht auf der  $\gamma$ -TiAl-Legierung über den Versuchsverlauf hinweg in ihrem grundlegenden Aufbau, wie in Abb. 5.2 dargestellt, konstant.

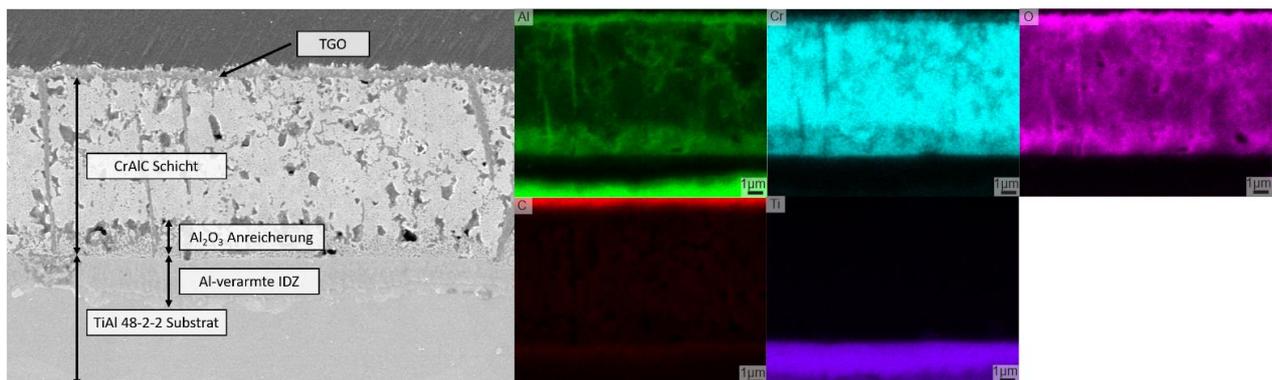


Abb. 5.2: Aufbau des REM Querschnitts und EDX Elementverteilung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung auf TiAl 48-2-2 Proben nach 10h bei 700°C im Vakuum und zyklischer Oxidation.

Die Cr- und C-reichen Zonen konnten mittels XRD-Messung als Chromcarbidgephasen identifiziert werden. Dabei handelt es sich vorwiegend um die  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase. Verschiedene Veröffentlichungen bestätigen, dass sich die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase, aufgrund der Al-Auswärtsdiffusion zur Reaktion mit Luftsauerstoff, zunehmend zu verschiedenen Chromcarbidgephasen umwandelt [25, 27, 41-43].

An der Oberfläche der Beschichtung bildet sich eine dichte Schicht, die eine Dicke von mehreren hundert nm aufweist und sich aus Aluminium, Sauerstoff und später teilweise auch Chrom zusammensetzt. Die XRD-Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich hier um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phasen handelt. Sowohl die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase wie auch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase weisen die Korund Struktur auf [51], weshalb die Bildung

einer Mischoxidschicht denkbar ist. Die Bildung der beiden Oxide wird in einzelnen Untersuchungen, wie beispielsweise von Hajas et al. [43], bestätigt. Die höheren Al-Konzentrationen in diesem Bereich deuten darauf hin, dass die Al-Diffusion an die Oberfläche in höherem Maße stattgefunden hat als die Diffusion von Chrom an die Oberfläche der Beschichtung. Die Oxidschicht trägt maßgeblich zum Schutz vor weiterer Oxidation bei und zeigt zudem die Tendenz sich in Risse und Poren zu legen, was die Rissheilende Wirkung der Phase bestätigt, die bereits in vorrausgehenden Untersuchungen nachgewiesen werden konnte [24, 49, 52-54].

An der Substrat-Schicht Grenzfläche kommt es im Substrat außerdem zur Al-Verarmung, wobei es zur Interdiffusion des Aluminiums aus der Legierung in die CrAlC Schicht kommt. Die erhöhten Al-Konzentrationen in der Schicht in Substratnähe sind auf diese Weise zu erklären. Die Porenbildung ist, wie bereits in Kapitel 5.1 erläutert, auf die Auswärtsdiffusion des Aluminiums aus der Schicht zurückzuführen.

Die signifikanten Veränderungen der Mikrostruktur treten zwischen 10 und 100 Zyklen im Bereich der Interdiffusionszone und der Al-reicheren Zone in der Schicht auf. Die IDZ weist in diesem Zeitraum eine signifikante Vergrößerung 1  $\mu\text{m}$  auf ungefähr 2  $\mu\text{m}$  auf. Dies ist ein Hinweis auf eine fortschreitende Al-Diffusion aus dem Substrat. Die Al-reichere Zone in der Schicht erscheint nach 10 Zyklen noch insgesamt dunkler und ist durchsetzt von sehr feinen dunklen Punkten.

In diesem Bereich kommt es nach 100 Zyklen zu größeren Ausscheidungen die sich deutlich vom übrigen Teil der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht abheben. Die Ursache dieser Ausscheidungen, kann ohne weitere Untersuchungen nur vermutet werden. Die EDX-Messungen weisen jedoch auf die Möglichkeit hin, dass es sich hierbei um Aluminiumoxid handelt. Des Weiteren kommt es zu einer Veränderung der Struktur der Oxidschicht. In Zusammenhang mit den EDX-Ergebnissen, die nach 10 Stunden in der TGO nur Aluminium und Sauerstoff und nach 100 Stunden einen zusätzlichen Chrom Gehalt von 17 at.-% detektieren, ist davon auszugehen, dass im Laufe der Zeit eine verzögerte Cr-Diffusion an die Oberfläche stattgefunden hat.

Die daraus resultierende Mischoxid-Schicht aus Chrom- und Aluminiumoxid könnte die Strukturänderung der Schicht erklären. Da Chrom- und Aluminiumoxide eine gute Mischbarkeit aufweisen, ist die Bildung einer einphasigen TGO, die aus diesen beiden Oxiden besteht, möglich [55]. Im weiteren Verlauf der Oxidationstests steigt der

Chrom-Gehalt in der TGO weiter an. Nach 1000 Zyklen liegt die Zusammensetzung der Oxidschicht bei 50 at.-% O, 22 at.-% Al und 28 at.-% Cr.

Nach 100 Zyklen zeigt sich eine minimale Änderung der Mikrostruktur der Proben. In der CrAlC-Schicht kommt es zu einem Wachstum der vermeintlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ausscheidungen in Substratnähe, sodass sich größere, zusammenhängende Bereiche bilden. Die Interdiffusionszone mit starker Al-Verarmung scheint jedoch nicht mehr zu wachsen, es wird angenommen, dass sie sich nach 1000 Zyklen nahezu verkleinert. Diese Beobachtung kann durch die Inhomogenität der Proben sowie durch die Diffusion von Aluminium aus dem Probeninneren in Richtung Grenzfläche erklärt werden.

Die Al-Verarmung würde sich auf eine größere Fläche verteilen, was primär die Breite des stark Al-verarmten Bereichs in Schichtnähe verringert. Ein Vergleich der EDX-Messungen der beschichteten TiAl 48-2-2 Proben nach 100 und 1000 Oxidationszyklen lässt diesen Schluss zu. So scheint das Substrat unterhalb der IDZ nach 1000 Zyklen eine geringere Al-Konzentration als nach 100 Zyklen aufzuweisen. Zur detaillierten Analyse dieser Beobachtung wäre ein großflächigerer EDX-Scan bei geringerer Vergrößerung erforderlich.

Einige der bisherigen Ergebnisse können durch den Verlauf der Massenänderung während der Oxidationsversuche bestätigt werden. Es konnte festgestellt werden, dass über 50% der gesamten Massenänderung innerhalb der ersten 10 Oxidationszyklen stattfindet. Nach 100 Zyklen sind über 85% der gesamten Massenänderung erreicht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit anderen Beobachtungen bereits, die ebenfalls zeigen, dass ein Großteil der Oxidation und somit der Änderung in den Proben in den ersten 100 Zyklen stattfinden. Dies deutet auf ein logarithmisches Oxidationsverhalten der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase auf TiAl 48-2-2 Substrat hin.

Diese Annahme wird durch den Vergleich einer theoretischen Oxidationskurve, die auf der, aus den aufgezeichneten Daten, berechneten logarithmischen Wachstumskonstante basiert, mit der experimentell ermittelten Oxidationskurve bestätigt. Die Beobachtung logarithmischer Oxidationskinetik widerspricht der bisher angenommenen parabolisch Oxidationskinetik der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase [25, 49]

Das logarithmische Oxidationsverhalten der Proben deutet darauf hin, dass die CrAlC-Schicht mit der gebildeten TGO einen effektiven Oxidationsschutz bietet, da sie die

Sauerstoff-Diffusion verringert und eine weitere Diffusion langfristig zu unterbinden scheint. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen für die Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase. In Arbeiten von I. Lützenkirchen oder Z.J. Lin et al. wurde das Verhalten der Massenzunahme während der Oxidation als parabolisch charakterisiert [27, 42]. Diese Abweichung kann sich in unterschiedlichen Temperaturen und Bedingungen der Oxidationstests begründen. Alternativ könnte die abweichende Wärmebehandlung für 10 Stunden bei 700°C im Vakuum einen Einflussfaktor für das Oxidationsverhalten darstellen. Darüber ist das Durchhalten der Probe für 1000 Zyklen ohne Abplatzungen als überdurchschnittlich zu bewerten, insbesondere unter Berücksichtigung der Erwartung, die auf bisherigen Beobachtungen und Ergebnissen basiert.

Der Vergleich der Ergebnisse mit den unbeschichteten TiAl 48-2-2 Referenzproben verdeutlicht die signifikante Wirkung der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht auf das Oxidationsverhalten des Materials. Es lassen sich bereits unmittelbar nach den Zyklierungen erhebliche Unterschiede in der Optik feststellen. Die unbeschichteten Proben weisen eine mattgraue Oberfläche auf, die stellenweise eine gelbliche Verfärbung zeigt. Dies kann als Indiz für die Bildung von Titanoxid gewertet werden, das thermodynamisch nicht stabil genug ist, um als Oxidationsschutzschicht zu dienen. Dies bestätigt sich in der Beobachtung von Abplatzungen am Rand der Proben. Die Untersuchung des Probenquerschnitts in Abb. 4.32 zeigt, dass sich eine dicke, mehrphasige Oxidschicht an der Oberfläche bildet.

Diese Oxidschicht besteht aus drei verschiedenen Zonen. Die Zusammensetzung dieser Schicht umfasst eine reine Titan-Sauerstoff-, sowie eine reinen Aluminium-Sauerstoff-Zone sowie eine Zone, in der Titanoxid und Aluminiumoxid vermischt sind. Besonders in der oberen Titanoxid-Zone sind zahlreiche Risse vorhanden. Die Ergebnisse der XRD-Analyse bestätigen die Bildung von sowohl Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen als auch TiO<sub>2</sub>-Phasen. Die Oxidschicht weist eine hohe Porosität auf und zeigt im Bereich der Grenzfläche zum Grundmaterial eine geringe Kontaktfläche. Die poröse Mikrostruktur und die schlechte Substrathaftung der Mischoxidschicht lassen sich durch die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit sowie durch die unterschiedlichen CTE's der beiden Oxid-Phasen erklären. Die Struktur der Oxidschicht, dargestellt in Abb. 4.32, entspricht dem Grenzfall B des Zunderaufbaus nach *Becker* et al. [56] und ist somit Periode B der Oxidationsstadien von TiAl nach

*Rahmels* et al. zuzuordnen [16].

Die Porosität sowie der limitierte Kontakt zur Legierung resultieren in einer reduzierten mechanischen Widerstandsfähigkeit und in den beobachteten Abplatzungen der Oxidschicht. Langfristig ist damit zu rechnen, dass die Oxidschicht keinen guten Schutz gegen weitere Oxidation gewährleisten kann. Der fortlaufende Prozess, welcher aus der Oxidation des Materials und der darauffolgenden Abplatzung der Oxidschicht besteht, führt zu einem kontinuierlichen Verbrauch des Grundmaterials und einer Reduktion des Bauteilquerschnitts.

Die Daten der Massenänderung zeigen, dass bereits ab ungefähr 300 Zyklen geringe Masseverluste auftreten, die auf die wiederkehrenden Abplatzungen zurückzuführen sind. Allerdings sind die Massenverluste geringer als zunächst erwartet. Nach Abschluss der Tests zeigt die Massenänderungskurve keine signifikanten Abfälle, sondern deutet insgesamt auf eine leichte Massenzunahme hin. Darüber hinaus weicht das Oxidationsverhalten deutlich von dem, in der Literatur berichteten, parabolischen Profil ab [57].

Die Berechnung einer Wachstumskonstante, ausgehend von logarithmischem Wachstum, liefert eine theoretische Wachstumskurve die deutlich näher an der experimentell ermittelten liegt. Der Kurvenverlauf weicht im Vergleich jedoch auch nicht unerheblich von logarithmischen Oxidationskurven ab [50], weshalb die Existenz einer intermediären Form aus parabolischem und logarithmischem Wachstum in Betracht gezogen werden kann [57]. Diese könnte unter anderem durch die, Al-Diffusion basierte, Änderung der Legierungszusammensetzung an der Oberfläche begründet sein [1, 58]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass temporäre Masseverluste durch Abplatzungen auftraten, die aufgrund der Messintervalle nicht erfasst wurden. Zudem ist zu berücksichtigen, dass der Oxidationsverlauf von der theoretischen Oxidationskinetik abweichen kann, da diese Modelle keine Massenverluste berücksichtigen.

## 6 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Optimierung der Wärmebehandlung für die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase und im Anschluss die Evaluation der Phase als Oxidations-Schutzschicht auf der Legierung TiAl 48-2-2 für den Einsatz in Flugzeugtriebwerken.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht in stöchiometrischem Verhältnis via Magnetron Sputtern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und TiAl 48-2-2 Substrat abgeschieden.

Es wurden verschiedene Auslagerungszeiten, Glühtemperaturen und Atmosphären für die Glühung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung substratunabhängig auf Aluminiumoxid-Substrat getestet. In allen Fällen führte die Wärmebehandlung zur Kristallisation der gewünschten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Außerdem kam es in unterschiedlichem Maße zu Al-Diffusion innerhalb der Schicht und somit zur Bildung sekundärer Phasen wie  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Al}_5\text{C}_8$  und  $\text{AlCr}_2$ . Im Anschluss wurde das Oxidationsverhalten der Proben mithilfe von isothermer Auslagerung an Luft getestet. Nach einer 10 stündigen Auslagerung bei  $850^\circ\text{C}$  waren alle Schichten weiterhin intakt. Es kam bei allen Proben zur Porenbildung und zur weiteren Zersetzung der MAX-Phase in verschiedene Chromcarbid sowie Chrom-Aluminium Phasen. Außerdem wurde bei einigen Proben die Bildung einer schützende Aluminiumoxid Schicht auf der Oberfläche beobachtet.

Die Wärmebehandlung der Proben für 10 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum wurde als aussichtsreich eingestufte Variante betrachtet. Sie ermöglichte die Kristallisation der MAX Phase und das richtige Maß an Diffusion für die Ausbildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht während der Oxidationstests. Die Parameter wurden im Anschluss für die Wärmebehandlung von TiAl 48-2-2-Proben mit  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtung übernommen.

Die Wärmebehandlung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht auf dem TiAl 48-2-2 Substrat ermöglichte die erfolgreiche Etablierung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Auch in diesem Fall kam es zur diffusionsbedingten Bildung von  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -und  $\text{AlCr}_2$ -Phasen.

Zyklische Oxidationstest dienen der Simulation der thermischen Belastung des Bauteils innerhalb eines Triebwerks. Die Proben wiesen eine Lebensdauer von 1000 Stunden zyklischer Oxidation auf. Dabei entsprach die Massenänderung der Proben logarithmischer Oxidationskinetik. Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht und die ausgebildete

Oxidschicht wirken sich positiv auf den Schutz des Substratmaterials vor Oxidationsbedingter Versprödung aus. Allerdings wurde auch Porenbildung in der Schicht beobachtet, was potenziell zu einer Minderung der mechanischen Widerstandsfähigkeit führen könnte. Des Weiteren wurde die Interdiffusion von Aluminium aus dem Substrat in die Schicht und die Oberfläche beobachtet, was langfristig die Eigenschaften der Legierung unkontrolliert beeinflussen könnte.

Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase erweist sich als vielversprechender Lösungsansatz für die Problematik der Hochtemperaturoxidation von Gamma Titanaluminiden. Aufgrund der erfolgreichen Wärmebehandlung bei  $700^\circ\text{C}$ , sollte der Einfluss dieser Wärmebehandlung auf die TiAl-Legierung im Vergleich zu einer Wärmebehandlung bei  $800^\circ\text{C}$  getestet werden. Darüber hinaus wäre eine Wärmebehandlung bei niedrigeren Temperaturen bis ca.  $600^\circ\text{C}$  mit gegebenenfalls längerer Auslagerungszeit eine weitere Option um die thermische Belastung des Bauteils noch weiter zu minimieren.

Für weitere Versuche wäre das Fortführen der Oxidationstests, gegebenenfalls zusätzlich bei höheren Temperaturen von Interesse, um ein umfassenderes Verständnis für die Oxidations- und letztendlich Versagensmechanismen der beschichteten Legierung zu erlangen. In diesem Zusammenhang könnten auch mechanische Tests zwischen den verschiedenen Abschnitten von Interesse sein, um die Belastbarkeit des Schicht-Substrat-Komplexes und Beispielsweise den Einfluss der Porenbildung zu untersuchen.

Im Hinblick auf eine nachhaltigere Luftfahrt können Oxidationstests in Wasserdampfatmosphäre von Relevanz sein, um das Verhalten in  $\text{H}_2$ -basierten Antriebssystemen zu simulieren.

In vorangegangenen Studien wurde die Implementierung einer Diffusionsbarriere zwischen Schicht und Substrat für die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase empfohlen. Zusätzlich könnten Wärmedämmschichten einen sinnvollen Folgeschritt darstellen, um den Einsatz der Schicht auf dem  $\gamma$ -TiAl Substrat bei erhöhten Temperaturen zu ermöglichen.

## 7 Literaturverzeichnis

1. Fritz Appel, J.D.H.P., Michael Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys*. 2011: WILEY-VCH. 745.
2. Naka, S., *Advanced titanium-based alloys*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996. **1**(3): p. 333-339.
3. M.Reith, M.F., M.Schloffer, C.Körner, *Processing 4th generation titanium aluminides via electron beam based additive manufacturing – characterization of microstructure and mechanical properties*. Materialia, 2020. **Volume 14**.
4. Bewlay, B.P., Nag, S., Suzuki, A., Weimer, M. J., *TiAl alloys in commercial aircraft engines*. Materials at High Temperatures, 2016. **33**(4-5): p. 549-559.
5. Brady, M.P., et al., *The oxidation and protection of gamma titanium aluminides*. JOM, 1996. **48**: p. 46-50.
6. Gerd Lütjering, J.C.W., *Titanium*. 2nd ed. 2007: Springer.
7. H.J. Rack, J.I.Q., *Titanium alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2006. **26**(8): p. 1269-1277.
8. Peters, C.L.a.M., *Titanium and Titanium Alloys*. 2003: Wiley-VCH. 513.
9. Z.M Hu, T.A.D., *Aspects of forging of titanium alloys and the production of blade forms*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **Volume 111**(Issues 1–3): p. 10-19.
10. Lapin, J., *TiAl-based alloys: present status and future perspectives*. METAL 2009, 2009.
11. *Binary Alloy Phase Diagrams*, in *Alloy Phase Diagrams*, H. Okamoto, M.E. Schlesinger, and E.M. Mueller, Editors. 2016, ASM International. p. 0.
12. C.T. Liu, J.H.S., P.J. Maziasz, J.L. Wright, D.S. Easton, *Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures*. Intermetallics, 1996. **4**(6): p. 429-440.
13. Rienth, T., *Boeing 777X – der größte Zweistrahler der Welt*, in *Aeroreport*. 2023, MTU Aero Engines.
14. Pflumm, R., S. Friedle, and M. Schütze, *Oxidation protection of  $\gamma$ -TiAl-based alloys – A review*. Intermetallics, 2015. **56**: p. 1-14.
15. Froes, F., C. Suryanarayana, and D. Eliezer, *Synthesis, properties and applications of titanium aluminides*. Journal of Materials Science, 1992. **27**: p. 5113-5140.
16. Rahmel, A., M. Schütze, and W.J. Quadackers, *Fundamentals of TiAl oxidation – A critical review*. Materials and Corrosion, 1995. **46**(5): p. 271-285.
17. Radovic, M. and M.W. Barsoum. *MAX phases : Bridging the gap between metals and ceramics MAX phases* 2013.
18. Munagala, S.P., *MAX Phases: New Class of Carbides and Nitrides for Aerospace Structural Applications*, in *Aerospace Materials and Material Technologies*, N.E.P.a.R.J.H. Wanhill, Editor. 2017, © Springer Science+Business Media Singapore Indian Institute of Metals Series.
19. Barsoum, M.W. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. 2013.
20. Gonzalez-Julian, J., *Processing of MAX phases: From synthesis to applications*. Journal of the American Ceramic Society, 2021. **104**(2): p. 659-690.

21. Sun, Z.M., *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds*. International Materials Reviews, 2011. **56**(3): p. 143-166.
22. Berger, O., *The correlation between structure, multifunctional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part III. Multifunctional applications*. Surface Engineering, 2020. **36**(3): p. 303-325.
23. Hager, M.D., et al., *Self-Healing Materials*. Advanced Materials, 2010. **22**(47): p. 5424-5430.
24. Ann-Sophie Farle, C.K., Sybrand van der Zwaag, Willem G. Sloof, *A conceptual study into the potential of  $Mn_{+1}AX_n$ -phase ceramics for self-healing of crack damage*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(1): p. 37-45.
25. Laska, N., et al., *Sputtering and Characterization of MAX-Phase Forming Cr–Al–C and Ti–Al–C Coatings and Their Application on  $\gamma$ -Based Titanium Aluminides*. Advanced Engineering Materials, 2022. **24**(2): p. 2100722.
26. Wiesner, E., *Auswirkung von Hochtemperaturkorrosion auf Magnetron gesputterte MAX-Phasen basierte Schutzschichten auf  $\gamma$ -TiAl*, in *Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften*. 2023, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt. p. 80.
27. Lützenkirchen, I., *Hochtemperaturverhalten von Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phasen-Schichten auf Ti<sub>48</sub>22*. 2022, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg. p. 92.
28. Ahmed Abdulkadhim, M.t.B., Tetsuya Takahashi, Volker Schnabel, Marcus Hans, Conrad Polzer, Peter Polcik, Jochen M. Schneider, *Crystallization kinetics of amorphous Cr<sub>2</sub>AlC thin films*. Surface & Coatings Technology, 2011. **206**(4): p. 599-603.
29. Heinze, S., et al., *Influence of the deposition process on the Cr<sub>2</sub>AlC phase formation during heat treatment of Cr-Al-C thin films*. Materials and design, 2023. **225**.
30. Fr.-W. Bach, K.M. and T.W. A. Laarmann, *Moderne Beschichtungsverfahren*. 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
31. Chen, C.W., et al., *Spectrally selective Al/AlN/Al/AlN tandem solar absorber by inline reactive ac magnetron sputtering*. Surface Engineering, 2011. **27**(8): p. 616-622.
32. Selvakumar, N. and H.C. Barshilia, *Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **98**: p. 1-23.
33. Mahan, J.E., *Physical vapor deposition of thin films*. 2000, Canada: Wiley & Sons, Inc. 312.
34. Bellardita, M., et al., *Chapter 2 - Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes*, in *Heterogeneous Photocatalysis*, G. Marci and L. Palmisano, Editors. 2019, Elsevier. p. 25-56.
35. Khanna, A.S., *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. 2002, United States of America: ASM International
36. Qureshi, M.W., et al., *Fabrication and Mechanical Properties of Cr(2)AlC MAX Phase Coatings on TiBw/Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Composite Prepared by HiPIMS*. Materials (Basel), 2021. **14**(4).
37. Ma, K., et al., *Long-term oxidation resistance of a Ti65 alloy with Cr<sub>2</sub>AlC coating by magnetron sputtering*. Corrosion Communications, 2025.
38. Hallstedt, B., D. Music, and Z. Sun, *Thermodynamic evaluation of the Al–Cr–C system*. International Journal of Materials Research, 2006. **97**(5): p. 539-542.
39. Thornton, J.A., *The microstructure of sputter-deposited coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1986. **4**(6): p. 3059-3065.

40. Thomas Nelis, R.P., *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, ed. N.W. Barnett. 2003, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK: The Royal Society of Chemistry. 211.
41. Lee, D.B., T.D. Nguyen, and S.W. Park, *Long-Time Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC Between 700 and 1,000 °C in Air*. *Oxidation of Metals*, 2012. **77**(5): p. 275-287.
42. Lin, Z.J., et al., *High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr<sub>2</sub>AlC*. *Acta Materialia*, 2007. **55**(18): p. 6182-6191.
43. Hajas, D.E., et al., *Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C*. *Surface and Coatings Technology*, 2011. **206**(4): p. 591-598.
44. Cao, X.V., R. & Stoeber, D., *Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **24**: p. 1-10.
45. Tian, W.-b., et al., *Mechanical Properties of Cr<sub>2</sub>AlC Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(5): p. 1663-1666.
46. Zbigniew Pędzich, K.H., Joanna Babiarcz, Marek Faryna, *The TZP–Chromium Oxide and Chromium Carbide Composites*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. **18**(13): p. 1939-1943.
47. Pierson, H., *Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications* 1996, United States of America: Noyes Publications.
48. WOTech. *Anodisation*. 2024 05.08.2024 [cited 2025 02.01.2025]; Available from: [https://www.wotech-technical-media.de/elearning-detail.php?post\\_id=9169&cat\\_id=#](https://www.wotech-technical-media.de/elearning-detail.php?post_id=9169&cat_id=#).
49. Yang, H.J., Y.T. Pei, and J.T.M. De Hosson, *Oxide-scale growth on Cr<sub>2</sub>AlC ceramic and its consequence for self-healing*. *Scripta Materialia*, 2013. **69**(2): p. 203-206.
50. Ebach-Stahl, A., et al., *Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti–Al–Cr–Y coatings at 600 and 700°C in air*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **223**: p. 24-31.
51. Ivanova, T., et al., *Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008. **113**(1): p. 012030.
52. Farle, A.-S., et al., *A conceptual study into the potential of Mn+1AX<sub>n</sub>-phase ceramics for self-healing of crack damage*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. **35**(1): p. 37-45.
53. Yang, H.J., et al., *Enhanced efficiency of self-healing of Cr<sub>2</sub>AlC*. *Materials Letters*, 2018. **227**: p. 51-54.
54. Berger, O. and R. Boucher, *Crack healing in Y-doped Cr<sub>2</sub>AlC-MAX phase coatings*. *Surface Engineering*, 2017. **33**(3): p. 192-203.
55. H.Saalfeld, *Strukturuntersuchungen im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1964. **120**(4-5): p. 342-348.
56. Becker, S., et al., *Mechanism of isothermal oxidation of the intermetallic TiAl and of TiAl alloys*. *Oxidation of Metals*, 1992. **38**(5): p. 425-464.
57. Kekare, S.A. and P.B. Aswath, *Oxidation of TiAl based intermetallics*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**(9): p. 2485-2499.
58. Brady, M.P., et al., *The oxidation and protection of gamma titanium aluminides*. *JOM*, 1996. **48**(11): p. 46-50.

## 8 Anhang

 <b>MEGA</b> <b>HF 28/23</b> <b>M022-24</b>					
Anlage	MEGA	Auftrag	HF 28/23	Run	M022
Datum	03.05.2024	Art		Programm	Hand
Name Bearbeiter	Brien	Startdruck	2,2 E-6	Startzeit	6:33

Proben-Nr.	Substrat	Geometrie / Maße	Einbau
1523SBo21 - 24	Ti 48-2-2	Scheibenprobe	oben
1524RAn111	VA	Viereckpr. 20x20x1	oben
1523SBo31	Al2O3	Platte	oben
1523SBo35	MgO	Viereckprobe	oben
M022-24	Al2O3	Platte	oben
1523SBo25 + 26	Ti 48-2-2	Scheibenprobe	unten
1524RAn112 - 115	VA	Viereckpr. 20x20x1	unten
1423SBo32	Al2O3	Platte	unten

Beschichtung			
Schicht	CrAlC	Zusammensetzung	Cr50Al25C25
Halter	POS.13 (vor Kath.4)	Beladung	1 Stange

Programm			
Schritt 1	/	Schritt 2	/
Schritt 3	/	Schritt 4	/

Ätzen	
BIAS: 400V, 100Khz, 1 $\mu$ s (15min) ca. 240W	
geschlossene Blende / Kath.1: 0,3KW, ARD.D	

Prozessparameter					
Dauer (min)	270 min	Argon (sccm)	300 sccm	Rotation (1/min)	0/12 3fach
Bias (V)	aus	Abstand (mm)	/	Heizung (°C)	aus
	Baratron	Druck (E-3 bar)	7,8 E-3	Drossel	

Reaktivgas 1 (sccm)		Reaktivgas 2 (sccm)	
Temp1 (Start/Ende)	def.	Temp2 (Start/Ende)	def.
Temp Kammer	ca. 133°C		

	K1 (K1DC)	K2 (K1HF)	K3 (K2DC)	K4 (K2HF)
Target Nr.	MK 202	ARC-Quelle	MK 219	MK 172
Werkstoff	Cr		Al	C
Leistung (W)	3000 W		3900 W	1200 W
Betriebsmodus	SLAVE		ARC.D	SLAVE
Target-Alter (kWh)	0,100 kWh		8,000 kWh	36,800 kWh
Booster				

Bemerkung	
Nur eine Turbo	
06:36	Ätzen ein
06:51	Ätzen aus
	Hochfahren der Kathoden
	Kathoden 1 + 4 fahren im SLAVE-Betrieb wesentlich ruhiger (Pulsen die Quellen?)
06:57	Blenden auf
06:58	K1: 459V    K3: 450V    K4: 577V
07:55	K1: 426V    K3: 445V    K4: 571V
09:09	K1: 418V    K3: 441V    K4: 570V
10:46	K1: 411V    K3: 435V    K4: 569V
11:27	Blenden zu

