

# Schichtentwicklung zum Oxidationsschutz von Titanaluminiden mittels HS-PVD

Tiancheng Liang

August 2020

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 62

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im  
LABORATORIUM  
FÜGETECHNIK  
OBERFLÄCHENTECHNIK



**„Schichtentwicklung zum Oxidationsschutz von Titanaluminiden mittels  
HS-PVD“**

**„Coating Development for the Oxidation Protection of Titanium  
Aluminides by means of HS-PVD“**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Tiancheng Liang

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2020



Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 62

**Tiancheng Liang**

**Schichtentwicklung zum Oxidationsschutz  
von Titanaluminiden mittels HS-PVD**

Shaker Verlag  
Düren 2020

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7526-7

ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin für ihre Unterstützung meiner Arbeit und die Möglichkeit zur Promotion sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Ebenfalls danke ich Univ.-Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner für die Übernahme des Zweitgutachtens und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bergs für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen und wurde zu großen Teilen im Rahmen des Projekts „High Speed-PVD XAlON-Oxidationsschutzschichten für gamma-TiAl-Legierungen“ (BO 1979/40-1) durchgeführt bzw. erarbeitet. Für die finanzielle Unterstützung des Projektes sei die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gedankt.

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des IOT für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders danke ich Dr. Tobias Brögelmann und Dr. Christian Kalscheuer für das in mich gesetzte Vertrauen und die kompetenten Anregungen. Mein außerordentlicher Dank gilt Thomas Offermann und Martin Welters für die fachlichen Diskussionen und tatkräftige Unterstützung bei der kontinuierlichen Weiterentwicklung der HS-PVD-Technologie. Dr. Mostafa Arghavani und Dr. Lidong Zhao danke ich für die konstruktiven, fachlichen Ratschläge. Weiterhin bedanke ich mich bei Fabian Mariano, Marcus Pröhl und Malte Schmachtenberg für die herausragende Unterstützung bei der Rasterelektronenmikroskopie. Besonderer Dank gilt meinen Kollegen Dr. Serhan Bastürk, Marco Carlet, Dr. Martin Engels, Leonid Gerdt, Dennis Hoffmann, Julia Janowitz, Dr. Martin Knoch, Dr. Nathan C. Kruppe, Dr. Xifang Liao, Anke Lück, Mona Naderi, Christoph Schulze, Nevila Sinani, Nina Stachowski, Matthias Thiex, Wolfgang Wietheger, Dr. Stefanie Wiesner und Metin Yüccer für die fachlichen Diskussionen und die freundliche Zusammenarbeit.

Mein großer Dank gilt Alexander T. Cegla, Parisa Hassanzadegan Aghdam, Johannes R. Kuhn, Weiyi Sun und Zicheng Yue, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten/Tätigkeit als studentische Hilfskräfte großartige Unterstützung zur erfolgreichen Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

## Danksagung

---

Bei Dr. Christian Kalscheuer und Martin Welters bedanke ich mich darüber hinaus für das Korrekturlesen der Arbeit. Für die finanzielle Unterstützung für mein Studium durch Stipendien sei der Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) herzlich gedankt.

Schließlich möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern und Schwiegereltern, meinen Dank aussprechen, dass sie während meines Studiums und meiner Promotion immer an mich geglaubt und mich motiviert haben. Mein größter Dank richtet sich an meine liebevolle Ehefrau Qianyun für die Unterstützung, die Geduld und das Vertrauen für meine Promotion in all den Jahren. Dieses Ziel wäre ohne sie nicht erreichbar gewesen.

**Zusammenfassung**

Vor dem Hintergrund stetig steigender Anforderungen an die Effizienzerhöhung und Emissionsreduzierung in der Luft- und Raumfahrtindustrie bietet der Einsatz von Leichtbauwerkstoffen einen vielversprechenden Ansatz, den Wirkungsgrad des Triebwerks durch eine verringerte Massenträgheit zu steigern und dabei den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu reduzieren. Hierbei haben Titanaluminide auf der Basis von  $\gamma$ -TiAl in den letzten Jahren signifikant an Bedeutung gewonnen. Mit einer geringen Dichte von  $\rho \approx 3,9 \text{ g/cm}^3$ , vielversprechender Hochtemperaturfestigkeit sowie hoher Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit bis  $T = 750 \text{ °C}$  zeigen diese Legierungen ihre Eignung als Ersatz für konventionelle Ni-Basislegierungen zur Herstellung bewegter Bauteile für Hochtemperaturanwendungen. Bei höheren Anwendungstemperaturen  $T > 750 \text{ °C}$  sind jedoch Oxidationsschutzmaßnahmen erforderlich.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von Schutzschichten gegen Hochtemperaturoxidation für  $\gamma$ -TiAl-Legierungen mittels High Speed Physical Vapour Deposition (HS-PVD). Diese PVD-Verfahrensvariante zeichnet sich durch hohe Abscheideraten, dichtes Plasma und stabile Prozessführung beim reaktiven Sputtern aus, die die Herstellung von oxidationsbeständigen PVD-Beschichtungen besonders attraktiv machen. Im ersten Teil der Arbeit wird die Prozessentwicklung, die die Grundlagen für die nachfolgende Schichtentwicklung bildet, vorgestellt. Hierzu werden Referenzbeschichtungen mit systematisch variierenden Parameterkombinationen hergestellt und charakterisiert, um ein auf die zu entwickelnden Schichtsysteme abgestimmtes Prozessfenster zu ermitteln. Im zweiten Teil der Arbeit werden neuartige Schichtsysteme mittels HS-PVD entwickelt und untersucht. Insgesamt werden vier Schichtsysteme basierend auf (Cr,Al)ON, CrAl, SiAl und SiAlY entwickelt und hinsichtlich der Eignung zum Oxidationsschutz von  $\gamma$ -TiAl-Legierungen bewertet. Die Oxidationsbeständigkeit und das Interdiffusionsverhalten der beschichteten Proben werden mittels isothermer bzw. thermozyklischer Auslagerungsversuche bei einer anwendungsrelevanten Temperatur  $T = 950 \text{ °C}$  untersucht. Abschließend wird ein neuartiger in situ-Wärmebehandlungsprozess bestehend aus Vakuumglühung und Voroxidation in der Beschichtungskammer vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die mittels HS-PVD hergestellten Beschichtungen in Verbindung mit der in situ-Wärmebehandlung eine vielversprechende Lösung für den Hochtemperaturoxidationsschutz von  $\gamma$ -TiAl-Legierungen darstellen.

### **Abstract**

The demands for efficiency improvement and emission reduction in the aerospace industry are constantly increasing. Here, the use of lightweight construction materials offers a promising approach to increase the engine efficiency by reducing the mass inertia while minimizing the CO<sub>2</sub> emissions. Presented as a new class of advanced engineering materials, the gamma titanium aluminide alloys have been attracting increasing interest in the recent years due to their low density of  $\rho \approx 3.9 \text{ g/cm}^3$ , promising high-temperature strength as well as high oxidation and corrosion resistance up to the temperatures of  $T \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hence, the  $\gamma$ -TiAl alloys have been considered as a competitive replacement for conventional Ni-based alloys, particularly in the production of moving parts for high-temperature applications. However, additional oxidation protective measures are required for higher application temperatures  $T > 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The objective of the present work is the development of high-temperature oxidation protective coatings for  $\gamma$ -TiAl alloys using high speed physical vapor deposition (HS-PVD). This variant of PVD process is characterized by high deposition rates, dense plasma and stable process control during reactive sputtering. These characteristics are of great interest, particularly for the synthesis of oxidation-resistant PVD coatings. In the first part of the work, the process development is presented, which builds the basis of the subsequent coating development. For this purpose, reference coatings with systematically varying parameter combinations are synthesized and characterized in order to determine an appropriate process window. In the second part of the work, novel coating systems are developed by means of HS-PVD. A total of four coating systems based on (Cr,Al)ON, CrAl, SiAl and SiAlY are developed and evaluated with regards to their suitability for the oxidation protection of  $\gamma$ -TiAl alloys. The oxidation resistance and the interdiffusion behavior of the coated samples are investigated by isothermal and thermo-cyclic oxidation tests at an application-relevant temperature  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Moreover, a new in situ post-annealing process consisting of vacuum annealing and pre-oxidation in the coating chamber is presented. The results show that the coatings produced by HS-PVD in combination with the applied in situ post-annealing represent a promising solution for the high temperature oxidation protection of  $\gamma$ -TiAl alloys.

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik</b> .....	<b>4</b>
2.1	TiAl-Legierungen .....	4
2.1.1	Entwicklung, Eigenschaften und Anwendungen von $\gamma$ -TiAl-Legierungen .....	6
2.1.2	Oxidationsverhalten von $\gamma$ -TiAl-Legierungen .....	9
2.1.3	Maßnahmen zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von $\gamma$ -TiAl-Legierungen .....	12
2.2	Prozesstechnische Grundlagen .....	19
2.2.1	Physical Vapour Deposition .....	20
2.2.2	Hohlkathoden-Gasflusssputtern .....	21
2.2.3	High Speed Physical Vapour Deposition .....	24
<b>3</b>	<b>Zielsetzung und Entwicklungskonzept</b> .....	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b> .....	<b>31</b>
4.1	Technische Details der HS-PVD-Beschichtungsanlage .....	31
4.2	Probenpräparation und Beschichtungsprozess .....	32
4.3	Methoden zur Schichtcharakterisierung .....	33
4.3.1	Untersuchung der Schichtdicke und -morphologie mittels REM .....	33
4.3.2	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels EDX, GDOES und ESMA .....	34
4.3.3	Phasenanalyse mittels XRD .....	36
4.3.4	Untersuchung der Schichtmikrostruktur mittels TEM .....	37
4.3.5	Abbildende Darstellung und Bestimmung der Rauheitswerte mittels CLSM .....	38
4.3.6	Thermische Analyse mittels DSC und TGA .....	38
4.4	Methoden zur Verbundcharakterisierung .....	39
4.4.1	Ermittlung der Verbundhafffestigkeit mittels Rockwelleindringprüfung .....	40
4.4.2	Bestimmung der Verbundhafffestigkeit mittels Scratchtest .....	40
4.5	Untersuchung des Oxidationsverhaltens .....	41

4.5.1	Isotherme Auslagerung .....	41
4.5.2	Thermozyklische Auslagerung .....	42
<b>5</b>	<b>Prozessentwicklung mittels HS-PVD .....</b>	<b>44</b>
5.1	Prozessfensterentwicklung und Parametervariation.....	44
5.2	Ergebnisse und Diskussion der Schichtcharakterisierung .....	48
5.2.1	Chemische Analyse.....	48
5.2.2	Schichtabscheiderate und Morphologie.....	52
5.2.3	Phasenanalyse.....	58
5.3	Ergebnisse und Diskussion der Verbundcharakterisierung.....	62
5.4	Zusammenfassung der Prozessentwicklung .....	67
<b>6</b>	<b>Herstellung von Oxidationsschutzschichten für <math>\gamma</math>-TiAl-Legierungen mittels HS-PVD .....</b>	<b>68</b>
6.1	(Cr,Al)ON-Schichtsystem.....	68
6.1.1	Herstellung des (Cr,Al)ON-Schichtsystems.....	68
6.1.2	Ergebnisse der Schichtcharakterisierung (Cr,Al)ON .....	71
6.1.3	Ergebnisse der Oxidationsuntersuchung (Cr,Al)ON/ $\gamma$ -TiAl .....	80
6.1.4	Fazit für das (Cr,Al)ON-Schichtsystem.....	85
6.2	CrAl-Schichtsystem.....	86
6.2.1	Herstellung des CrAl-Schichtsystems.....	86
6.2.2	Ergebnisse der Schichtcharakterisierung CrAl .....	88
6.2.3	Ergebnisse der Oxidationsuntersuchung CrAl/ $\gamma$ -TiAl .....	91
6.2.4	Fazit für das CrAl-Schichtsystem.....	96
6.3	SiAl- und SiAlY-Schichtsystem .....	97
6.3.1	Herstellung des SiAl- und SiAlY-Schichtsystems .....	97
6.3.2	Ergebnisse der Schichtcharakterisierung SiAl und SiAlY .....	99
6.3.3	Ergebnisse der Oxidationsuntersuchung SiAl/ $\gamma$ -TiAl und SiAlY/ $\gamma$ -TiAl .....	100
6.3.4	Fazit für das SiAl- und SiAlY-Schichtsystem .....	111
6.4	SiAlY-Schichtsystem mit in situ-Wärmebehandlung .....	112
6.4.1	In situ-Wärmebehandlung der abgeschiedenen SiAlY-Beschichtungen.....	112

6.4.2	Ergebnisse der Oxidationsuntersuchung SiAlY/ $\gamma$ -TiAl mit in situ-Wärmebehandlung .....	113
6.4.3	Fazit für das SiAlY-Schichtsystem mit in situ-Wärmebehandlung .....	122
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>126</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>142</b>