

***Magnetrongesputtete Oxidationsschutzschichten
für Mo-Si-B-Legierungen***

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Annika Lange

Tag der mündlichen Prüfung:	17.07.2014
Hauptreferent:	Prof. Dr. Martin Heilmaier
Korreferent:	Prof. Dr. Hans-Jürgen Christ

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die diese Dissertation ermöglicht und mich bei der Fertigstellung unterstützt haben.

Im Besonderen möchte ich Prof. Dr. Martin Heilmaier für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Fachgebiet anfertigen zu dürfen, und die Unterstützung bei der Umsetzung danken. Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Christ danke ich für die Anfertigungen des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Voggenreiter möchte ich meinen Dank aussprechen, da er meine Arbeit im Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) gefördert und finanziert hat. Meinem Betreuer Dr. Reinhold Braun danke ich für das spannende Thema.

Diese Arbeit wäre ohne die zahlreichen Diskussionen und Anleitungen meiner Kollegen der Abteilung für Hochtemperatur- und Funktionsschichten nicht erfolgreich gewesen. Im Besonderen danke ich Herrn Jörg Brien und Herrn Andreas Handwerk für die sorgfältige Durchführung der Beschichtungen und Glühungen sowie Reparaturen der Geräte und den Entwurf der Probengeometrie mit konischer Bohrung. Frau Andrea Ebach-Stahl hat mit ihrer Kalibration über externe Standards des Gerätes zur optischen Glimmentladungs-Spektroskopie (GD-OES) die Grundlage für meine Arbeiten gelegt. Bei den TEM-Analysen wurde ich tatkräftig von Herrn Philipp Watermeyer, Frau Dr. Nadine Laska und Herrn Dr. Kelmens Kelm unterstützt. Herrn Dr. César Mondragon danke ich für den Forschungsaufenthalt bei Cinvestav (Mexiko). Meine Kollegen aus dem Institut für Werkstoff-Forschung Dr. Kelmens Kelm, Dr. Martin Schmücker und Dr. Peter Mechnich haben mich durch Anregungen und kritische Fragen sehr unterstützt. Herrn Prof. Dr. Stefan Reh danke ich für die Möglichkeit, Frau Nora Kind als Trainee-Studentin zu betreuen. Allen Doktoranden des DLR, die meinen Weg begleitet haben, und den externen Kollegen vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und der Universität Siegen danke ich für die anregenden Diskussionen und die konstruktive Kritik.

Den Kollegen von anderen Forschungseinrichtungen und Unternehmen danke ich für die Unterstützung und die ergänzenden Experimente: Meine Arbeit wurden durch die Analysen einiger meiner Schichten an der Mikrosonde durch Herrn Dr. Martin Palm und Frau Irina Wossack (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf) sehr bereichert. Die Entwicklung an der GD-OES wurde durch Frau Dr. Varvara Brackmann und Herrn Dr. Volker Hoffmann (IFW Dresden) sehr unterstützt. Auch dem Arbeitskreis „optische Glimmentladung“ danke ich für die Möglichkeit, Vorträge halten zu dürfen, sowie für die konstruktiven Hinweise. Stefan Drawin und Stéphane Landais der Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA) danke ich für die Abscheidung der „Triode-Sputtering“-Schichten. Herrn Dr. Heinrich Kestler (Plansee SE) und Herrn Daniel Schliephake (KIT) danke ich für die Bereitstellung der Substratmaterialien.

Meiner Familie und meinen engen Freunden danke ich von Herzen für die unermüdliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. Schuttschichtentwicklung für einen sauberen Luftverkehr	1
1.1. Temperatursteigerung in Hochdruckturbinen und Motivation zur vorliegenden Arbeit	1
1.2. Ziel der Arbeit	4
2. Grundlagen.....	5
2.1. Grundlagen der Kathodenzerstäubung zum Einsatz in der Schichtherstellung (Magnetronspütern) und -analyse (optische Glimmentladungs-Spektroskopie)	5
2.1.1. Magnetronspütern.....	5
2.1.2. Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)	9
2.2. Eigenschaften von Molybdän, Molybdänsiliziden und Mo-Si-B-Legierungen.....	14
2.2.1. Mo-Si-Verbindungen	14
2.2.2. Legierungskonzepte und -eigenschaften	18
2.2.3. Voroxidation der Mo-9Si-8B-basierten Legierungen	23
2.3. Oxidationsschutzschichten für Mo-Si-B-Legierungen	24
2.4. Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion und der Oxidationsschutzschichtentwicklung	26
2.4.1. Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion	26
2.4.2. Grundlagen der Entwicklung von Oxidationsschutzschichten für Hochtemperatur- legierungen.....	28
3. Experimentelles	31
3.1. Herstellung von Oxidationsschutzschichten auf Mo-Si-B-Substraten mittels Magnetronspütern und Aufbau des Oxidationsprüfstandes.....	31
3.1.1. Substratmaterial, Probenvorbereitung und Probengeometrie.....	31
3.1.2. Beschichtungen mittels Magnetronspütern	32
3.1.3. Vorauslagerung im Vakuum und quasi-isotherme Oxidationsversuche	33
3.2. Schichtcharakterisierungen.....	34
3.2.1. Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)	34
3.2.2. Analysen mit der Mikrosonde	37
3.2.3. Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD).....	38
3.2.4. Probenpräparation und Rasterelektronenmikroskopie (REM)	38
3.2.5. Präparation von Proben für die Transmissionselektronen Mikroskopie (TEM) und TEM- Analyse	39
4. Ergebnisse und Diskussion der Schichtabscheidung und GD-OES-Analyse	40
4.1. Einfluss der Sputter-Parameter auf die Schichtmorphologie.....	40
4.1.1. Einfluss der Temperatur und des Abscheideverfahrens auf die Schichtmorphologie	40
4.1.2. Einfluss der Bias-Spannung und des „Bias-Randes“	42
4.1.3. Diskussion der Schichtmorphologie nach der Abscheidung	44

4.2. Einfluss der Glühparameter auf die Schichteigenschaften	45
4.3. Diskussion der Schichtmorphologie nach der Kristallisationsglühung.....	49
4.4. Methodenentwicklung und Kalibration der GD-OES.....	51
4.4.1. Methodenentwicklung	51
4.4.2. Analyse des Kraterbodens	52
4.4.3. Diskussion der Sputter-Parameter	52
4.4.4. Kalibration	53
4.4.5. Diskussion der GD-OES-Quantifizierung.....	54
5. Ergebnisse und Diskussionen der Oxidationsversuche.....	55
5.1. Oxidationsverhalten des Mo-9Si-8B-Substrates	56
5.2. Vergleich des Oxidationsverhaltens des unbeschichteten Substrates mit Ergebnissen aus der Literatur	58
5.3. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Schutzschichten aus Mo, Si und B auf Mo-9Si-8B-Substraten	59
5.3.1. Gefüge nach Vakuumglühung und Oxidation der Mo-29Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substrat	60
5.3.2. Gefüge nach Vakuumglühung und Oxidation der Mo-48Si-23B- und Mo-55Si-12B-Schichten auf Mo-9Si-8B-Substraten	63
5.4. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Schutzschichten aus Mo, Si und B mit einer Mo ₅ SiB ₂ -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B-Substraten	68
5.4.1. Oxidationsverhalten der Mo-29Si-15B- und Mo-45Si-25B-Schichten mit 2 µm dicker T2-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B.....	70
5.4.2. Oxidationsverhalten der Mo-55Si-10B mit 0,5 bzw. 2 µm dicken T2-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B	73
5.4.3. Massenänderung der zweilagigen Schichten aus Mo, Si und B	76
5.5. Diskussion der Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und B auf Mo-9Si-8B-Substraten	79
5.5.1. Phasenbildung der Mo-, Si-, B-haltigen Schichten und Interdiffusion mit dem Mo-9Si-8B-Substrat	79
5.5.2. Bildung und Struktur von Oxiden auf Mo-, Si- und B-haltigen Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur	80
5.5.3. Der Einfluss des B/Si-Verhältnisses der Oxidationsschutzschichten auf die Massenänderung der beschichteten Proben	81
5.5.4. Versagensmechanismen der Schichten bei 1300 °C	82
5.5.5. Einfluss der T2-Zwischenschicht auf die Schichteigenschaften	85
5.6. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Al-haltigen Schutzschichten auf Mo-9Si-8B-Substraten	86
5.6.1. Oxidationsverhalten der Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten	87

5.6.2. Oxidationsverhalten der Mo-47Si-24Al- und Mo-71Si-8Al-Schicht mit Mo-12Si-21B-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B-Substraten.....	90
5.6.3. Oxidationsverhalten der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten	94
5.6.4. Vergleich der Aluminium- und Silizium-haltigen Schichten anhand der Massenänderung bei 800 und 1000 °C	96
5.7. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Ti-haltigen Schutzschichten auf Mo-9Si-8B- und Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten	97
5.8. Diskussion der Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und Al oder Ti auf Mo-9Si-8B(-1Zr)-Substraten	102
5.8.1. Phasenbildung der Mo-, Si-, Al-/Ti-haltigen Schichten und Interdiffusion mit dem Mo-9Si-8B(-1Zr)-Substrat	102
5.8.2. Oxidbildung und Aufbau auf Mo-, Si-, Al-/Ti-Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur	104
5.8.3. Der Einfluss des Ti,Al/Si-Verhältnisses auf die Massenänderung	107
5.8.4. Versagensmechanismen der Schichten bei 1300 °C	107
5.8.5. Einfluss der T2-Zwischenschicht auf die Schichteigenschaften	108
6. Zusammenfassung	109
7. Ausblick.....	113
Anhang A: Verzeichnis verwendeter Abkürzungen.....	V
Anhang B: Verzeichnis verwendeter Symbole.....	VIII
Anhang C: Kalibrationsproben für die quantitative Analyse mittels GD-OES	X
Anhang D: Chemische Zusammensetzung des Mo-9Si-8B-Substratmaterials.....	XII
Referenzen.....	XIII
Lebenslauf	XXIV

1. Schutzschichtentwicklung für einen sauberen Luftverkehr

Für Europas Wirtschaft ist der Luftverkehr von zentraler Bedeutung. Die zunehmende Globalisierung benötigt einen schnellen und zuverlässigen Transport von Menschen und Gütern, welcher in großem Maße durch Flugzeuge gewährleistet wird. Allerdings bilden die Verknappung fossiler Brennstoffe sowie der Ausstoß klimaschädlicher Gase durch den Luftverkehr ökonomische und ökologische Grenzen. Um die Umwelt zu schonen und die Wirtschaftskraft zu sichern, wurden im Auftrag der Europäischen Union im Flight Path 2050 die Vision eines sauberen und sicheren Luftverkehrs verfasst und daraus Ziele definiert. Kernpunkte sind die Reduktion von klimaschädlichem CO₂ um 75 % sowie die Reduzierung schädlicher Stickoxide um 90 % pro geflogenen Kilometer und Passagier [1]. Einen großen Beitrag zur Umsetzung liefert ACARE (Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe), ein Zusammenschluss aus Luftfahrtindustrie und Forschungseinrichtungen, wozu auch das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) zählt. Das DLR leistet einen aktiven Beitrag im Bereich Luftfahrt durch die Forschung an Bodentransportsystemen, Flugsicherheit und Flugsystemen wie den Rotor- und Starrflüglern. Für Starrflügler werden unter anderem neue Rumpfstrukturen und Werkstoffe für Strahltriebwerke entwickelt [2]. In letztgenanntes Gebiet ist die vorliegende Dissertation eingegliedert.

1.1. Temperatursteigerung in Hochdruckturbinen und Motivation zur vorliegenden Arbeit

Turbinen gehören zu den Wärmekraftmaschinen, deren Carnot'scher Wirkungsgrad mit der Temperaturdifferenz zwischen Turbineneintritts- und Austrittstemperatur steigt [3]. Die Turbineneintrittstemperatur wird derzeit durch das Basismaterial der ersten beiden Turbinenschaufelreihen hinter der Brennkammer nach oben begrenzt. In modernen Triebwerken werden hierfür Nickelbasissuperlegierungen eingesetzt [4-6]. Diese zeichnen sich durch eine hohe Kriech- und Oxidationsbeständigkeit aus. Durch Legierungs- und Bauteilentwicklung konnte die Temperaturstabilität in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gesteigert werden. Momentan ist diese auf ca. 1150 °C begrenzt, was nur ca. 200 °C unter dem Schmelzpunkt der Legierungen liegt. Hierdurch ist eine weitere Erhöhung der Temperatur mit diesem Basismaterial unwahrscheinlich. Die Temperatur des umgebenden heißen Luftstrahls ist jedoch deutlich höher als 1150 °C. Durch eine aufwändige Innen- und Filmkühlung der Turbinenschaufeln sowie teure Schutzschichten ist eine Anwendung sogar bis zu mehreren 10.000 Betriebsstunden möglich.

Die Schutzschichten dieser Turbinenelemente bestehen aus einer Haftvermittler- und einer Wärmedämmschicht [7, 8]. Die Haftvermittlerschicht dient gleichzeitig als Oxidationsschutzschicht. Diese wird überwiegend durch Elektronenstrahlverdampfung (electron beam physical vapour deposition EB-PVD) oder Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition CVD), wie Packzementation, aufgebracht. Ursprünglich wurde die Haftvermittlerschicht durch eine reine Anreicherung des Nickelbasissuperlegierungs-Substrates in den oberflächennahen Bereichen mit Aluminium, welches in der Turbinenatmosphäre eine dichte Aluminiumoxid-Schicht bildet, hergestellt. Diese Oxidschicht dient als Oxidationsschutz und Haftvermittler zur keramischen

Wärmedämmschicht. Die Bildung und das Wachstum des Aluminiumoxides wurden durch die Schichtenwicklung zu PtAl- und NiCoCrAlY-Schichten deutlich verbessert [4, 6, 7]. Erstere werden überwiegend durch Packzementation hergestellt. Hierbei reagiert das Substratmaterial (die Nickelbasissuperlegierung) mit einem pulverförmigen Bett (Pack) in den oberflächennahen Bereichen zu einer Diffusionsschicht. Bei diesem Verfahren können nur schwer verschiedene Elemente in einem einzigen Herstellungsschritt aufgebracht werden [4]. Daher werden NiCoCrAlY-Schichten überwiegend mit einem Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), z. B. Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfen, aufgebracht [4, 7, 8]. Das hochschmelzende Schichtmaterial wird bei letzterem Verfahren durch einen Elektronenstrahl verdampft. Das gasförmige NiCoCrAlY scheidet sich auf dem in der Beschichtungskammer befindenden kälteren Bauteil (und den Kammerwänden) ab. Nach der Abscheidung werden diese Schichten unter vermindertem Druck angelassen, was zu einem Interdiffusionsbereich führt und somit zu einer verbesserten Haftung [4, 7].

Über EB-PVD können auch Wärmedämmschichten aus z. B. Yttrium-teilstabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) oder Gadoliniumzirkonat mit einer stängeligen Struktur aufgebracht werden [7-11]. Die Abscheidung erfolgt bei ca. 1000 °C, d. h. die Schicht wächst auf einem thermisch gedehnten Substrat auf. Während der folgenden Abkühlung zieht sich das Substrat, aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, stärker als die YSZ-Schicht zusammen, und es entstehen Druckspannungen in der Schicht. Während der folgenden Thermozyklisierung wirken erst bei Übersteigen der Abscheidetemperatur von 1000 °C Zugspannungen auf die Schicht. Diese Spannungen werden durch die stängelige Struktur teilweise abgebaut, weil sich die einzelnen Kolumnen der Wärmedämmschicht mit ihren senkrechten Grenzflächen voneinander separieren können. Im Vergleich zu einer Plasma-gespritzten YSZ-Schicht, deren einzelne „Splats“ Grenzflächen parallel zu den Zugspannungen aufweisen, entstehen hierdurch weniger versagenskritische Scherspannungen an der Grenzfläche zwischen der Haftvermittlerschicht und der EB-PVD-Schicht. Dies erhöht die thermozyklische Lebensdauer von EB-PVD Schichten gegenüber Plasma-gespritzten Schichten [12]. YSZ und Gadoliniumzirkonat werden aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Materialien in der Wärmedämmschicht eingesetzt. Zusammen mit der Innenkühlung entsteht ein Temperaturgradient von 150–200 °C innerhalb der Wärmedämmschicht, der das Substrat vor einer zu hohen Temperaturbelastung durch die Umgebungsluft schützt (Abb. 1-1). Dieses komplizierte System führt zu einer erhöhten Anfälligkeit für Schädigungen, z. B. Schichtabplatzungen, und senkt die Effizienz der Turbine durch die nötige Kühlluft [7, 9].

Eine Alternative zur Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur durch Wärmedämmschichtsysteme sind neue Basislegierungen, welche die Nickelbasissuperlegierungen ablösen. In der Industrie und Wissenschaft wird seit einigen Jahren daran unter dem Überbegriff Beyond Ni-base Superalloys geforscht [5, 6, 13, 14]. Mo-/Nb-basierte Silizid-Legierungen sowie Co-Re-Legierungen sind aussichtsreiche Kandidaten in diesem Feld. Allerdings erweisen sich diese als spröde bei Raumtemperatur und zumindest die Erstgenannten bei Temperaturen unter 1000 °C als wenig oxidationsbeständig [5, 15, 16]. Durch ein innovatives Legierungsdesign und moderne Syntheseverfahren, wie zum Beispiel die Pulvermetallurgie, konnten sowohl die mechanischen als auch oxidativen Eigenschaften deutlich verbessert werden [5, 13, 15, 17]. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens einer Turbinenschaufel aus diesen Materialien sind Schutzschichten nach dem Vorbild der Nickelbasissuperlegierungen [18, 19].

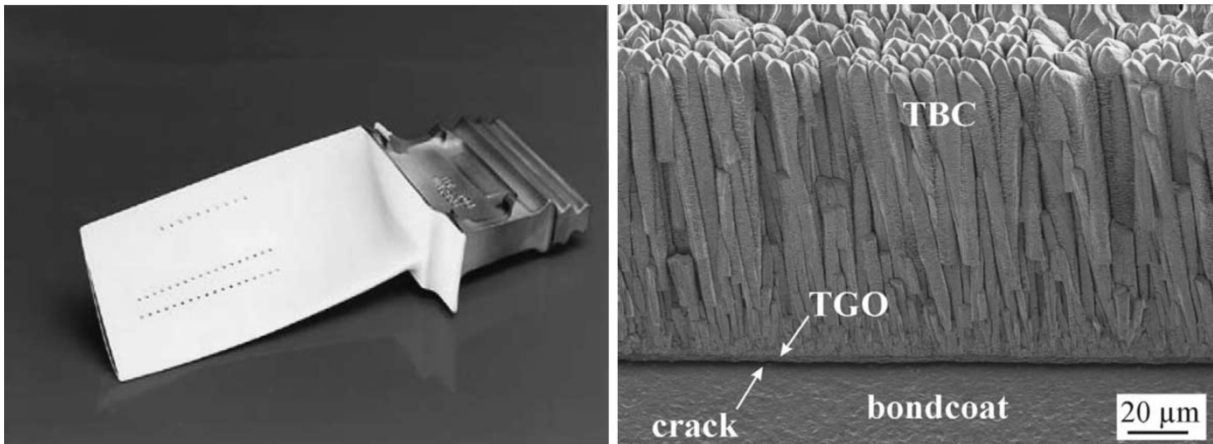


Abbildung 1-1: Fotografie einer Turbinenschaufel aus Nickelbasissuperlegierung mit Wärmedämmschicht (links) und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Haftvermittlerschicht (bondcoat), thermisch gewachsenen Oxidschicht (TGO) und Wärmedämmschicht (TBC) (rechts) [11]

In der vorliegenden Arbeit werden daher Schutzschichten für Mo-Silizid-basierte Legierungen auf Basis des Mo-9Si-8B-Systems entwickelt. Diese und alle weiteren Konzentrationsangaben sind, soweit nicht anders angegeben, in Atomprozent (At.-%). Aufgrund der gänzlich anderen Substratzusammensetzung und somit anderen Diffusionseigenschaften sowie thermischen Ausdehnungskoeffizienten können die bereits entwickelten Schichtsysteme nicht direkt übernommen werden. Schützende Oxidschichten aus Aluminiumoxid sind denkbar, aber ein Übergang zu Siliziumdioxid erscheint aufgrund des Si-Reservoirs im Basismaterial sowie der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit von SiO_2 bei Temperaturen über 1200 °C sinnvoll [9]. Chromoxid-bildende Schichten scheiden aus, da diese bei Temperaturen über 1000 °C flüchtige CrO_3 -Verbindungen bilden [9].

Um verschiedene Schichtzusammensetzungen ohne störende Verunreinigungselemente herzustellen, wurden die Schichten mittels Magnetronspattern aufgebracht [4, 20]. Diese Methodik führt zu reinen, aber verhältnismäßig dünnen Schichten. Für γ -Titanaluminide wurden erfolgreich Oxidationsschutz- und Haftvermittlerschichten über dieses Verfahren bereits hergestellt [21-27]. Aufgrund der höheren Temperaturstabilität des Basismaterials, Mo-Silizide weisen Schmelzpunkten bis zu 2000 °C auf [28], erscheint die Entwicklung einer Wärmedämmschicht nicht nötig. Keramische Isolationsschichten sind daher kein Bestandteil dieser Arbeit.

1.2. Ziel der Arbeit

Wie in Kapitel 2.2. eingehend beschrieben wird, ist die Materialregression von Mo-Si-B-Legierungen durch Oxidation für einen Einsatz in Turbinen zu hoch [5]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit in Form eines „screening tests“ verschiedene Schichtzusammensetzungen entwickelt, getestet und verglichen.

Die Voraussetzungen für die Entwicklung waren die Ermittlung geeigneter Abscheideparameter (Bias-Spannung, Temperatur) an der Magnetronspalter-Anlage sowie die Einführung einer quantitativen Analyseverfahren von Bor. Daher wurde für das vorhandene Gerät zur optischen Glimmentladungs-Spektroskopie (GD-OES) eine Methode für Mo-Si-B-Materialien entwickelt und das Gerät kalibriert.

Ausgehend von einer Literaturstudie [16, 19, 29-46] zu bereits über andere Verfahren synthetisierte Schutzschichten und das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen wurden aussichtsreiche Schichtzusammensetzungen ausgewählt und mittels Magnetronspalter abgeschieden. Dieses Verfahren ist in diesem Fall besonders geeignet, da die Schichtzusammensetzungen vielfältig und schnell variiert werden können.

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen der Kathodenzerstäubung zum Einsatz in der Schichtherstellung (Magnetronspalter) und -analyse (optische Glimmentladungs-Spektroskopie GD-OES) sowie die Eigenschaften der Mo-Si-B-Legierungen beschrieben. Abgeschlossen wird Kapitel 2 mit einem Überblick des Basiswissens der Hochtemperaturkorrosion. In Kapitel 3 werden die Schichtherstellung, der Aufbau der Oxidationstests und die Analyse der Proben erläutert. Die Darstellung der Ergebnisse beginnt wie in den Grundlagen mit der Schichtsynthese und Einzelheiten zur Analyse mittels GD-OES (Kapitel 4). Im Anschluss werden diese Ergebnisse im Hinblick auf Auswirkungen auf die Oxidationseigenschaften der Schichten und deren Analyse diskutiert. Darauf folgen die Darstellung der Resultate der Oxidationstests und deren Diskussion gegliedert nach thermisch gewachsenem Oxid (Kapitel 5). Kapitel 6 und 7 beenden die Arbeit mit der Zusammenfassung und dem Ausblick.

2. Grundlagen

2.1. Grundlagen der Kathodenzerstäubung zum Einsatz in der Schicht-herstellung (Magnetronputtern) und -analyse (optische Glimmentladungs-Spektroskopie)

Die Diffusionsbarriere- und Oxidationsschutzschichten wurden mittels Magnetronputtern aufgebracht. Die Analyse erfolgte unter anderem durch optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES). Beide Verfahren basieren auf dem Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern). Sputtern bezeichnet im Allgemeinen die Erosion einer Materialoberfläche durch Partikeleinschlag [47] und erfolgt in drei Schritten. Zu Beginn werden Ionen, meist positive Argon-Ionen, einer gasförmigen Entladung auf ein Target durch ein elektrisches Feld beschleunigt (i) und dringen in das Target-Material ein, was eine atomare Stoßkaskade hervorruft (ii). Einige Target-Atome werden dadurch in die Gasphase rückgestreut (iii). Diese gesputterten Atome werden teilweise durch Stöße mit Ionen oder Elektronen aus dem Plasma zum Leuchten angeregt. Dieses charakteristische Licht wird in der GD-OES zur qualitativen und quantitativen Analyse verwendet. Nach der Anregung scheiden sich die Atome an kälteren Teilen in der Anlage wieder ab. Beim Magnetronputtern werden so die Schichten hergestellt.

2.1.1. Magnetronputtern

Magnetronputtern wird in der Industrie zur Herstellung verschiedenster Schichten verwendet, dazu gehören unter anderem Halbleiterschichten und Schichten zum Korrosions- und Verschleißschutz [20]. Oxidationsschutzschichten für γ -Titanaluminide und Titan in Triebwerken wurden bereits erfolgreich entwickelt [21-27, 48].

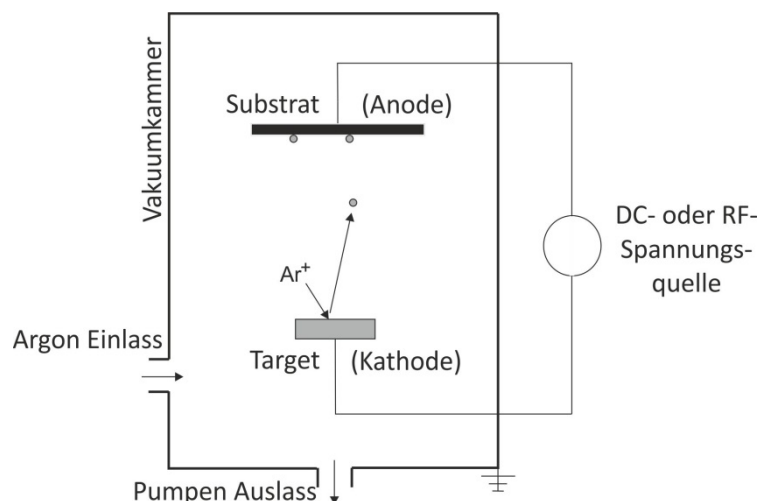


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Sputter-Anlage [47]

Das Magnetronputtern findet bei Unterdruck in einer Vakuunkammer statt (Abb. 2-1) [47]. In der Kammer befinden sich die Substrate und das Target, welche, wie im Schema dargestellt, über eine Hochspannungsquelle miteinander verbunden sind. Die Schaltung ist in industriellen Sputter-Anlagen

dahingehend abgewandelt, dass das Substrat an eine separate Spannungsquelle angeschlossen ist, da nur so die im nächsten Teilkapitel beschriebene Bias-Spannung erzeugt werden kann. Die Targets werden als Kathode geschaltet, und die Substrate fungieren als Anode. Zwischen den Polen bildet sich ein elektrisches Feld aus. Wird Argon als Prozessgas eingelassen, entsteht ab einem Druck von ca. 1,33 mbar (≈ 1 Torr) ein Plasma. Die zur Zündung benötigten Ar-Ionen liegen aufgrund der natürlichen Höhenstrahlung immer vor. Die positiven Ionen werden zum Target und die Elektronen zum Substrat beschleunigt. Durch Stöße mit den Argon-Gasteilchen entsteht bei geeigneten Strom- und Spannungsparametern eine selbstständige Entladung. Für ein effektives Sputtern wird ein abnormales Glimmlicht benötigt, da sich hierbei das Plasma über das ganze Target ausbreitet und so gleichmäßig durch Kathodenzerstäubung abgetragen wird.

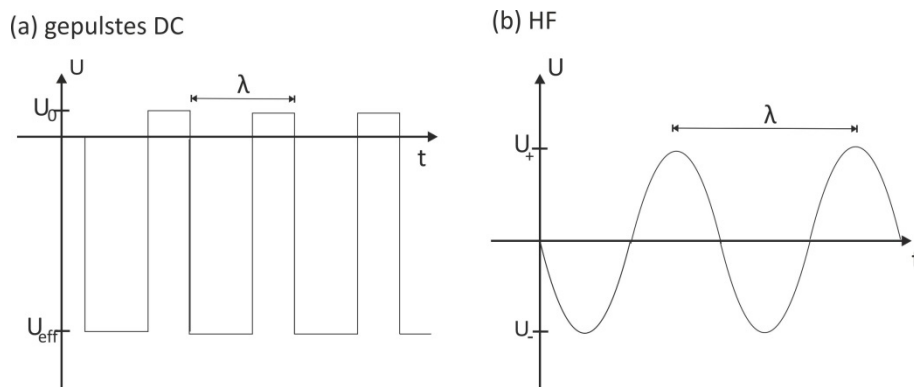


Abbildung 2-2: Spannungsverlauf über Zeit: (a) gepulste DC-Anregung, (b) HF-Anregung mit der Periodendauer λ

Die Ladung der Argon-Ionen wird auf das Target übertragen. Nicht leitfähige Materialien werden hierdurch aufgeladen, was dem weiteren Sputter-Prozess entgegenwirkt. Um ein Abfließen der Elektronen zu ermöglichen, wird entweder eine gepulste Gleichstrom(DC)- oder eine Hochfrequenz(HF)-Spannung angelegt (Abb. 2-2). Bei der gepulsten Spannung kann die Ladung zwischen den Pulsen abfließen, und das Target kühlt ab. Durch die geringere Temperaturbelastung sind höhere Spannungen als bei einer kontinuierlichen DC-Entladung möglich. Der Prozess läuft außerdem stabiler [49]. Da die Sputter-Rate im Vergleich zur HF-Anregung höher liegt, wird eine HF-Anregung nur verwendet, falls eine gepulste DC-Anregung nicht möglich ist. Die HF-Frequenz beträgt 13,56 MHz und schwankt zwischen dem negativen und positiven Bereich. Die Argon-Ionen können ab 50 kHz dem elektrischen Feld aufgrund der höheren Trägheit nicht mehr folgen, daher findet trotz oszillierender Spannung der Sputter-Prozess statt.

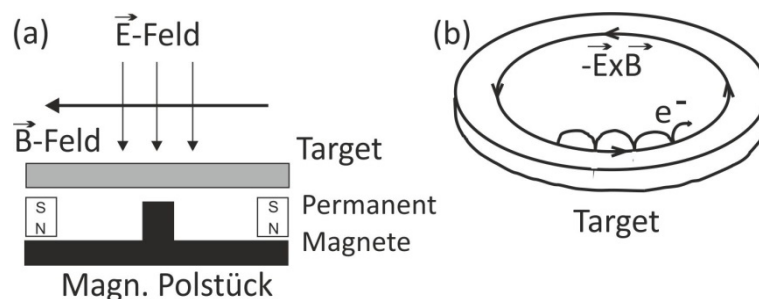


Abbildung 2-3: (a) Magnetron mit Feldverteilung und (b) Hall-Effekt [47]

Bei allen drei Methoden (DC, gepulstes DC und HF) ist im Vergleich zu anderen PVD-Verfahren die Schichtwachstumsrate (Dickenzunahme der aufwachsenden Schicht pro Zeiteinheit) gering. Um diese zu erhöhen, wird ein Magnet hinter das Target montiert (Magnetron). Es kommt so zu einer

Überlagerung des Magnetfeldes mit dem elektrischen Feld (Abbildung 2-3a). Durch die Lorentz-Kraft werden die Elektronen abgelenkt und bewegen sich auf Kreisbahnen über der Oberfläche des Targets (Abb. 2-3b). Sie verweilen länger im Plasma, stoßen folglich öfter mit Argon-Atomen und erhöhen so die Argon-Ionendichte. Dadurch entsteht ein höheres Ionenbombardement des Targets, und die Sputter-Rate steigt. Die Elektronendichte ist an der Stelle am höchsten, an der das B-Feld parallel zur Oberfläche steht. Aufgrund der höheren Trägheit der Argon-Ionen im Vergleich zu den Elektronen werden die Ionen in ihrer Flugrichtung kaum abgelenkt, und es entsteht der typische Erosionskrater im Target unterhalb der Kreisbahn der Elektronen.

2.1.1.1. Schichtwachstum

Die Schichtabscheidung erfolgt durch Anlagerung einzelner Atome, welche sich über Diffusion zu Keimen zusammenschließen. Diese wachsen zu Inseln. Wenn die Größe der Inseln so weit zugenommen hat, dass sie mit anderen zusammentreffen, kommt es zu Koaleszenz und der Bildung polykristalliner Inseln, welche dann eine Schicht ausbilden. Dies ist oft mit einer selektiven Vergrößerung verbunden. Daher wachsen die meisten PVD-Schichten mit einer Textur auf [50]. Abhängig von der Energie der Teilchen, die auf das Substrat treffen, verändert sich die Morphologie der Schicht. Zwei wichtige Parameter sind die Temperatur des Substrates, die in kommerziellen Anlagen durch eine externe Heizung gesteuert wird, und die Bias-Spannung. Letztere bezeichnet ein negatives Potenzial, das an die Substrate angelegt wird, um die Argon-Ionen darauf zu beschleunigen. Diese wechselwirken mit Schichtatomen und erhöhen deren kinetische Energie, die sogenannte Adatommobilität. Das bekannteste Modell zum Schichtwachstum ist von Thornton [51, 52] für PVD-Schichten aus einem Modell von Movchan und Demchiskin entwickelt worden. Abbildung 2-4 [53] zeigt schematisch die Schichtstruktur in Abhängigkeit vom Argon-Druck p_{Ar} und der homologen Temperatur T_h (in Kelvin), die durch Gleichung (1) gegeben ist.

$$T_h = \frac{T_S}{T_m} \quad (1)$$

T_S bezeichnet die Substrattemperatur und T_m die Schmelztemperatur des Schichtmaterials.

In Zone 1 entstehen Schichten aus kegeligen Einheiten aufgrund von geringer Oberflächendiffusion und Abschirmung von Unebenheiten in der Oberfläche. Die Versetzungsdichte innerhalb der einzelnen Körner ist hoch, und die Grenzflächen der Kolumnen enthalten Poren. Die interkolumnaren Zwischenräume nehmen aufgrund der zunehmenden Abschirmung durch die kegeligen Einheiten zu. Bei höheren Drücken nimmt die Energie der adsorbierten Teilchen ab, demgegenüber steigt mit zunehmender Temperatur die Energie der Teilchen. Für ein Wachstum in Zone 2 ist die Energie hoch genug für Oberflächendiffusion. Dadurch werden kolumnare Körner mit glatter Oberfläche und dichten Grenzflächen gebildet. In Zone 3 steigt die Teilchenenergie weiter an, und Bulkdifusion findet statt. Dadurch entstehen äquiaxiale Körner [52]. Für eine ideal-glatte Oberfläche hat Thornton die Übergangszone T zwischen 1 und 2 eingeführt. In dieser Zone entstehen faserige Kristalle [51]. Neben den verschiedenen Wachstumsarten können aufgrund des langsamen Wachstums Strukturen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes gebildet werden [50, 54]. Stärkere Löslichkeit und Phasen mit einer geringeren freien Bildungsenthalpie treten auf. Die Doppeltangentenregel,

welche das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen beschreibt, wird nicht immer erfüllt. Auch eine Glühbehandlung kann oft nicht den thermodynamischen Gleichgewichtszustand herstellen [54].

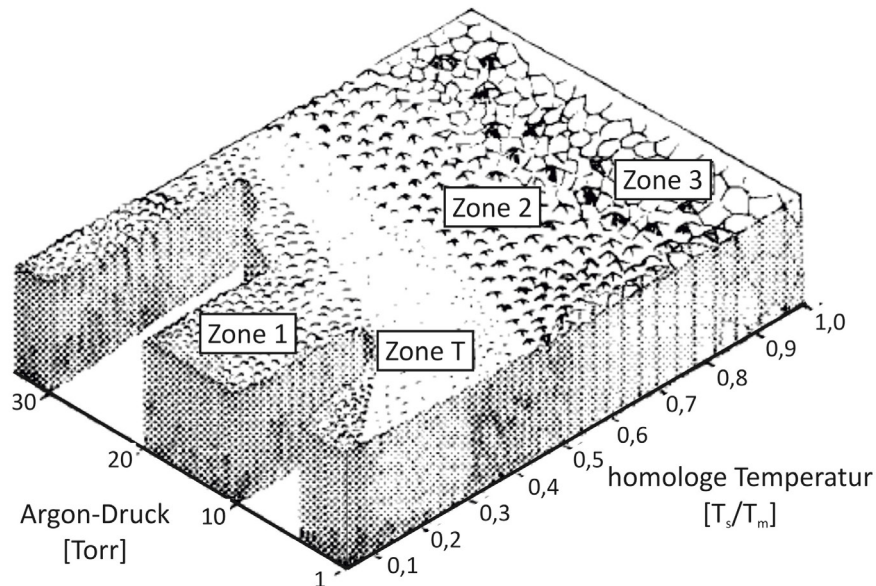


Abbildung 2-4: Schichtwachstumsmodell von J.A. Thornton [53]

Im Allgemeinen findet die Beschichtung bei Temperaturen im Bereich von Zone 1 und 2 statt. Um trotzdem dichte Schichten zu erhalten, kann die Mobilität der adsorbierten Schichtteilchen durch Wechselwirkung mit Argon-Ionen erhöht werden. Hierzu wird die bereits genannte Bias-Spannung am Substrat angelegt [51, 55]. Diese führt im Allgemeinen zu dichteren Schichten mit kleineren Körnern [50]. Allerdings bildet sich das elektrische Feld, vor allem bei hängenden Proben, nicht gleichmäßig über die Proben aus. Dadurch werden die Schichten ungleichmäßig in Struktur und Zusammensetzung. Die Variation in der Zusammensetzung entsteht durch vermehrtes Re-Sputtering von leichten Elementen während des Ionenbombardements in der Nähe des Probenrandes [23, 56]. Bei Oxidationsschutzschichten haben Leyens et al. [23] beobachtet, dass eine höhere Bias-Spannung aufgrund dieses Effekts zu kürzeren Lebensdauern führt.

2.1.1.2. Weitere Sputter-Verfahren

Durch die negative Bias-Spannung werden Argon-Ionen auf die Substrate beschleunigt. Das Ionenbombardement kann auch gesteigert werden, indem die Anzahl der Ionen, welche auf die Substrate treffen, erhöht wird. Eine Möglichkeit ist das sogenannte „closed field unbalanced magnetron sputtering“ (CFUBMS). Hierbei wird das Magnetfeld des Magnetrons durch zusätzliche Elektromagneten verstärkt, so dass sich das Magnetfeld bis zu den Substraten in der Mitte der Kammer ausdehnt. Dadurch werden Elektronen mit in diese Region abgelenkt, welche durch Stöße die Ionendichte erhöhen [20, 57]. Beim CFUBMS können bereits bei tieferen Abscheidetemperaturen dichte Schichten erzeugt werden [58].

Dies kann außerdem durch „high power impulse magnetron sputtern“ (HiPIMS) [59] erreicht werden. Hierbei wird die Anzahl gesputterter, ionisierter Metallatome gesteigert. Beim HiPIMS werden

Energiedichten von bis zu 3 kW/cm^2 erreicht, im Gegensatz dazu liegen die Energiedichten bei herkömmlicher gepulster DC-Steuerung bei nur $0,2 \text{ kW/cm}^2$ [60].

Eine weitere Methode ist das „Triode-Sputtering“ (TS). Hier wird ein polarisierendes Netz vor dem Target platziert, was thermisch Elektronen abgibt und so die Argon-Ionendichte erhöht [61, 62]. Hierdurch kann der Arbeitsdruck im Vergleich zum Magnetronsputtern gesenkt werden. Somit wird der Energieverlust der Schichtatome durch Stößen mit Gasatomen zwischen Target und Substrat gesenkt, und es steigt die Adatommobilität.

2.1.2. Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Mit optischer Glimmentladungsspektroskopie kann die Zusammensetzung von Volumen- und Schichtmaterialien qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Eine Einschränkung des detektierbaren Elementbereiches existiert nicht. Zudem zeichnet sich diese Methode besonders durch kurze Präparations- und Analysezeiten im Vergleich zu anderen tiefenauflösenden Verfahren der Materialanalyse, wie z. B. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) oder Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS), aus. Daher werden GD-OES-Geräte besonders zur routinemäßigen Analyse von Volumen- und Schichtmaterialien in der Stahl- und Halbleiterindustrie eingesetzt. Nachteilig ist die geringe laterale Auflösung aufgrund des 1–8 mm großen Anodendurchmessers. Somit kann nicht direkt auf die Zusammensetzung einzelner Phasen, welche kleiner als 1 mm sind und in gleichem Abstand von der Oberfläche liegen, geschlossen werden. In dieser Arbeit zu Mo-Si-B-Legierungen wurde diese Methode eingesetzt, weil Interferenzen zwischen Molybdän und Bor, anders als bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) [63, 64], umgangen werden können.

2.1.2.1. Aufbau

GD-OES-Geräte bestehen aus einer optischen Analyseeinheit und einer Glimmlampe. Letztere wird nach ihrem Erfinder als Grimm'sche Lampe [65] bezeichnet und ist schematisch in Abbildung 2-5 dargestellt. In neuen Anlagen wird das Quarzfenster, welches für Licht mit einer Wellenlänge unter 160 nm nicht mehr transparent ist, durch ein MgF-Fenster oder eine Linse ersetzt.

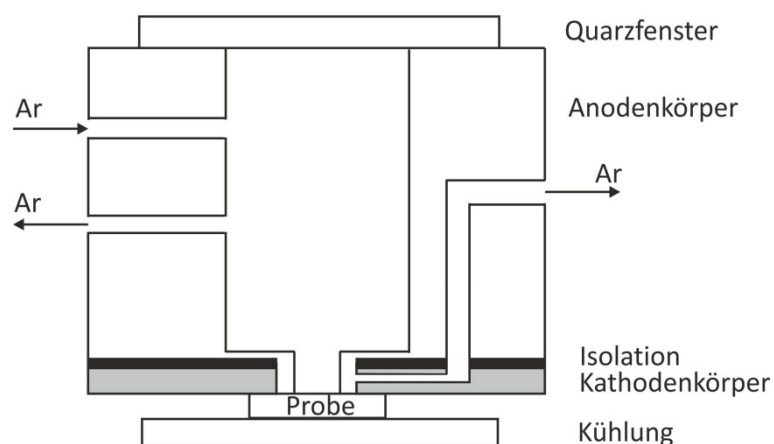


Abbildung 2-5: Glimmentladungslampe nach Grimm [65]

Zur Analyse wird durch Anlegen einer Spannung sowie geregeltes Abpumpen und Einlassen von Argongas eine „obstructed“ Entladung zwischen den Wänden der Anode und der ebenen und dichten Probe (Kathode) erzeugt, wodurch die Probe durch Kathodenzerstäubung abgetragen wird [66]. Die gesputterten Probenatome werden durch Wechselwirkungen mit dem Plasma im negativen Glimmlicht in verschiedene Anregungszustände überführt. Besonders wichtig ist die Anregung durch Elektronen. Bei der folgenden Rückkehr in den Grundzustand wird charakteristisches Licht frei. Dieses wird durch eine Linse hinter der Glimmlampe fokussiert und fällt auf ein optisches Gitter, welches das Licht nach der Wellenlänge aufspaltet und auf die Detektoren in der Analyseeinheit lenkt. Die Detektoren sind nach Paschen-Runge in einem Rowland-Kreis angeordnet [67] und können aus Photomultipliern und/oder CCD-Chips (CCD = Charge Coupled Device) bestehen. Letztere sind preisgünstiger und können mehrere Wellenlängen auf einmal aufnehmen. Photomultiplier sind deutlich empfindlicher und schneller, können aber immer nur die Intensität einer Wellenlänge bestimmen.

2.1.2.2. Tiefenauflösung und Anregungsmethoden

Bei Gleichstrom (DC) GD-OES-Analysen können der Anodendurchmesser und die Sputter-Parameter (Spannung, Strom und Druck) an die gestellte Messaufgabe angepasst werden. Hierbei ist zu beachten, dass nur zwei Sputter-Parameter frei wählbar sind. Der dritte ist durch die Geometrie der Lampe und die anderen zwei gegeben. Um eine Messung mit einem hohen Signal zu Untergrundverhältnis und die Probe Schicht für Schicht abzutragen, womit ein Tiefenprofil mit möglichst hoher Tiefenauflösung erhalten werden kann, müssen die Parameter für jedes Material angepasst werden. Hierbei sind eine hohe Lichtintensität der zu messenden Emissionslinien und ein planer Sputter-Krater von hoher Bedeutung.

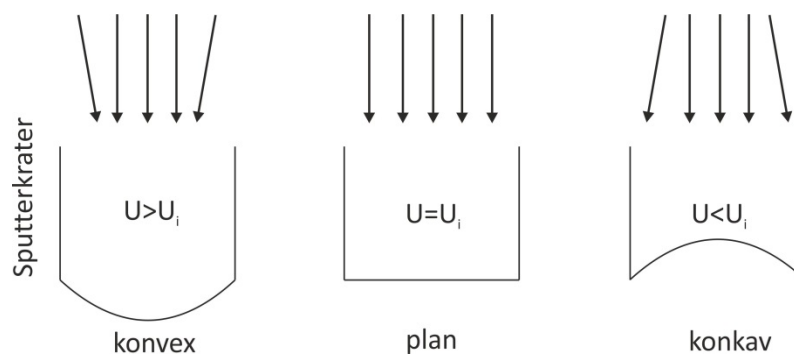


Abbildung 2-6: Sputter-Kraterform in Abhängigkeit der idealen Spannung U_i [68, 69]

Ein homogener Materialabtrag (= planer Sputter-Krater) wird durch eine gleichmäßige Ausbreitung des Plasmas auf der Probe hervorgerufen. Die Theorie der Plasmaverteilung auf Basis der Child-Langmuir-Gleichung [70, 71] sagt für eine gegebene Geometrie, Plasmatemperatur und Material den Abstand zwischen Plasma und Probe voraus. Dieser hängt vor allem von Spannung U und Strom I ab. Ist U höher als eine Grenzspannung U_i , wird der Krater konvex. Bei Spannungen $U < U_i$ werden konkave Krater ausgebildet (Abb. 2-6) [68, 69]. Neben Spannung U und Strom I besitzt der Druck p einen hohen, allerdings nicht linearen Einfluss auf die Kratergeometrie [72]. Experimentell wurde beobachtet, dass bei mittleren Drücken besonders flache Krater erreicht werden [73]. Des Weiteren

wird der Kraterboden bei großen Anodendurchmessern flacher [73]. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die Kraterform neben den Plasmaparametern auch von der Probe abhängt, daher wird von Anwendern empfohlen, die Anregungsbedingungen für jede neue Matrix anzupassen [72, 74]. Durch eine optimale Anpassung können Tiefenaufösungen von unter 30 nm erreicht werden [68].

Bei der Analyse von Multilagensystemen mit wechselnder Probenmatrix nimmt die Tiefenauflösung ab, weil eine optimale Anpassung an alle Lagen nicht möglich ist. Weitere Einflüsse, die die Tiefenauflösung herabsetzen, sind:

- das Vermischen der obersten Probenlagen durch Ionenbeschuss. Dieser Effekt ist mit einem Einfluss von ca. 2 nm verhältnismäßig gering [75, 76].
- Mit zunehmender Messzeit kommt es zu Ablagerungen von Material aus der Gasphase am Kratertrand, welches teilweise wieder abgesputtert und so erneut analysiert wird [74].
- Unterschiedliche kristalline Phasen eines Materials können durch stark verschiedene Sputter-Raten zu einer Verschlechterung des Tiefenprofils führen, da so nicht Atomlage für Atomlage, sondern einzelne Bereiche einer Lage bevorzugt abgetragen und analysiert werden [77].

Durch ein feineres Abstimmen der Entladung auf das Material kann die Tiefenauflösung erhöht werden. Hierzu stehen neben der DC- auch die Hochfrequenz(HF)-Anregung bzw. die gepulsten Modi zur Verfügung. Mit HF können zudem nicht leitfähige Proben wie Oxide gemessen werden. In der gepulsten Anregung kommt es zu einer geringeren Probenaufwärmung, und es gibt mit Pulsdauer, Tastverhältnis und Frequenz drei neue Parameter, mit denen die Kraterform angepasst werden kann [78]. Als Tastverhältnis wird der Quotient von Pulsdauer und Periodendauer λ bezeichnet, die Pulsdauer ist die Länge des Pulses und die Periodendauer λ die Zeit, die zwischen dem Start von zwei aufeinander folgenden Pulsen vergeht (siehe auch Abb. 2-2). Die Frequenz bezeichnet, wie oft die Spannung pro Sekunde an- und wieder ausgestellt wird, dies ist bei DC- und HF-Anregungen möglich. Die gepulsten Methoden sind besonders für Analysen wärmeempfindlicher, dünner Schichten attraktiv [78-81].

2.1.2.3. Quantifizierungen

Bei der GD-OES-Analyse wird der Intensitätsverlauf verschiedener Wellenlängen über die Zeit aufgenommen. Die einzelnen Wellenlängen werden den jeweiligen Elementen über die bekannten Linienspektren der Atome und Ionen zugeordnet. Störend wirken sich hierbei Selbstabsorptionen S_i und Interferenzen I_j aus. Diese Einflüsse können in der Profilform bzw. der Überlagerung theoretischer Spektren erkannt werden und müssen bei der Quantifizierung mit eingerechnet werden. Um aus den qualitativen Intensitätsverläufen gegen die Zeit für jedes Element einen quantitativen Konzentrationsverlauf gegen die Tiefe zu erhalten, sind zwei Kalibrationen notwendig. Zum einen muss die Sputter-Zeit t_s der Tiefe h und zum anderen die Intensität einer Spektrallinie I_i dem Elementgehalt c_i (in Gewichtsprozent) in der Probe zugeordnet werden. Zunächst wird auf die Theorie zur Bestimmung des Elementgehaltes in der Probe aus den gemessenen Intensitäten eingegangen.

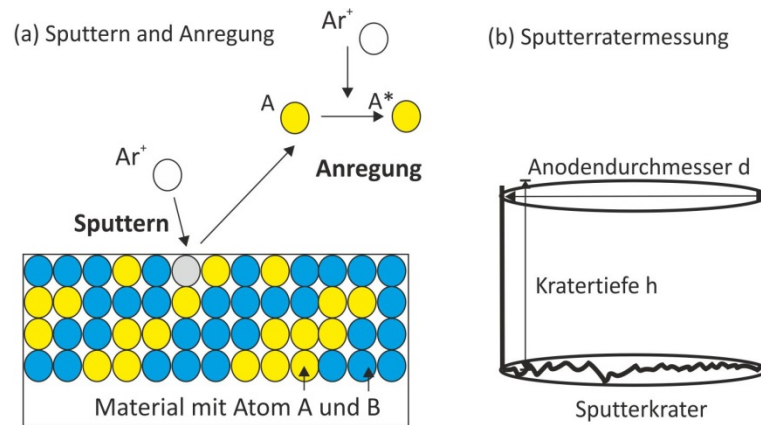


Abbildung 2-7: Schematische Darstellungen (a) des Sputter- und Anregungsprozesses sowie (b) die eines Sputter-Kraters

Die Intensität einer Spektrallinie hängt zum einen von der Rate ab, mit der die dazugehörigen Atome aus der Probe durch Sputtern abgetragen werden, und zum anderen von den pro Atom emittierten und gemessenen Photonen. Diese beiden Prozesse (Sputtern und Anregung Abb. 2-7a) finden räumlich getrennt voneinander statt, daher wird angenommen, dass diese unabhängig sind [82]. Die Anregung im Plasma ist von den umliegenden Elementen (Matrix) unabhängig. Das Sputtern ist vom jeweiligen Element und der Matrix abhängig. Die Sputter-Rate q_e ist der Quotient aus der Masse des durch Sputtern entfernten Probenmaterials m und der Sputter-Zeit t_s [83]. Diese absoluten Sputter-Raten hängen vom Material und den Plasmabedingungen ab [83]. Eine allgemeine Form, welche von den Plasmabedingungen nicht stark abhängt, ist die relative Sputter-Rate q_{rel} , welche in der Praxis in Bezug auf die von Eisen angegeben wird. Diese kann bei bekannter Dichte aus dem Sputter-Kratervolumen für jedes Material berechnet oder durch die Massenänderung bestimmt werden und ist in Gleichung (2) dargestellt.

$$q_{rel} = \frac{q_e}{q_{Fe}} \quad \text{mit} \quad q_e = \frac{m}{t_s} \quad (2)$$

Aus der Sputter-Rate q_e lässt sich über Gleichung (5) bei bekannter Dichte des Materials ρ_e (Gl. 3) über das Sputter-Kratervolumen V_{Zyl} (Gl. 4) die Sputter-Zeit in die Höhe des Sputter-Kraters h bzw. in die Kratertiefe umrechnen. Zur Berechnung des Sputter-Kratervolumens V_{Zyl} wurde eine zylindrische Form angenommen. d entspricht dem bekannten Anodendurchmesser, wie in Abbildung 2-7 (b) dargestellt ist.

Dichte des Materials:

$$\rho_e = \frac{m}{V_{Zyl}} \quad (3)$$

Sputter-Kratervolumen:

$$V_{Zyl} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 h \quad (4)$$

$$t_s = \frac{\rho_e \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 h}{q_e} \quad (5)$$

Zur Beschreibung der Anregung wurde die Emissionsausbeute R_i eingeführt. Diese matrixunabhängige Größe beschreibt die emittierte Lichtintensität I_i pro gesputterten Atom für jede Wellenlänge und ist über Gleichung (6) definiert. Die Anzahl der gesputterten Atome wird über das Produkt aus der Konzentration des Elementes c_i und der Sputter-Rate des Elementes q_{rel} berechnet [82].

$$R_i = \frac{I_i}{c_i q_{rel}} \Leftrightarrow c_i q_{rel} = I_i R_i^{-1} \quad (6)$$

Diese Größe muss für jedes Gerät und jede Linie kalibriert werden und ist von den Sputter-Bedingungen (U, I, p) abhängig. Bengtson [84] nimmt an, dass Strom I und Spannung U bedeutender als der Einfluss des Druckes p sind. Dies wurde kontrovers diskutiert [75, 82-85], ist heute aber allgemein anerkannt. Im Weiteren wird auf der Theorie von Bengtson aufgebaut.

Bengtson et al. entwickelten eine empirische Gleichung, mit der aus den Intensitäten der Elemente im Plasma die Konzentrationen in der Probe berechnet werden können. Die Gleichung hängt von Strom und Spannung sowie von geräteabhängigen Konstanten ab [84, 85] und basiert auf Arbeiten von Boumans [66] zum Zusammenhang von Sputter-Rate und Anregungsbedingungen. Die Abhängigkeit der Emissionsausbeute R_i vom Strom ist ungefähr quadratisch, und die Abhängigkeit von der Spannung kann über ein Taylor-Polynom angenähert werden [82]. Um zu einer linearen Abhängigkeit zu gelangen, schlug Bengtson vor, Spannung und Strom bei der Kalibration konstant zu halten. So vereinfacht sich seine ursprüngliche Gleichung in die für die Anwendung oft verwendete [75, 82-86]:

$$c_i q_{rel} = k_i S_i^{-1} R_i^{-1} I_i - b_i + \sum_j d_j I_j \quad (7)$$

k_i bezeichnet eine Gerätekonstante, S_i ist der Selbstabsorptionskoeffizient und b_i eine Hintergrundkorrektur. Interferenzen mit anderen Linien I_j werden über $\sum_j d_j I_j$ einbezogen.

Zur Kalibration einer Linie des Elementes i werden die Intensitäten I_i verschiedener Kalibrationsproben mit bekannter Zusammensetzung bei konstantem Strom I und konstanter Spannung U bestimmt. Die Zusammensetzung c_i wird mit der relativen Sputter-Rate q_{rel} der jeweiligen Kalibrationsprobe multipliziert und über die gemessenen Intensitäten I_i aufgetragen. Die Datenpunkte werden durch eine Ausgleichskurve der entsprechenden Ordnung angenähert. Der Zusammenhang zwischen Intensität und korrigierter Konzentration ist meist linear, durch eine erhöhte Selbstabsorption kann dieser allerdings auch quadratisch sein. Aus dem Y-Achsenabschnitt der Ausgleichskurve ergibt sich direkt die Hintergrundkorrektur b_i und aus der Steigung $k_i S_i^{-1} R_i^{-1}$. Mit einer Datenbank können mögliche Interferenzen miteinbezogen werden. Nach dieser Kalibration können alle weitere gemessenen Intensitäten I_i der Konzentration c_i zugeordnet werden.

Die bisher beschriebenen Überlegungen zur Kalibration der Intensität wurden nur für den DC-Modus getestet und beschrieben. Prinzipiell können für die HF-Methoden dieselben Methoden angewandt werden [75], allerdings ist es messtechnisch komplizierter, die HF-Parameter zu kontrollieren. Daher wurde von Bengtson vorgeschlagen, für den gewählten HF-Modus einen DC-Modus zu finden, bei dem ähnliche Intensitäten für die gesuchten Elemente erreicht werden. Die Kalibration findet dann im DC-Modus statt, gemessen wird in HF. Hierbei kann auch die Intensität einer Argonlinie verwendet werden, da die Anregungsmechanismen ähnlich sind und diese auch bei wechselnden Matrizes z. B. in einem Tiefenprofil immer vorhanden ist. Diese Methoden werden am Schwedischen Institut für Metallforschung und am Leibniz Institut für Festkörper und Werkstoffforschung in Dresden angewandt [75, 82]. Der gepulste Modus führt bei einigen Linien zu einer erhöhten Sensitivität pro Watt [75]. Daher erweitert die gepulste Entladung das Anwendungsfeld gegenüber dem kontinuierlichen Modus [87]. Besonders zur Analyse von wärmeempfindlichen oder besonders dünnen Schichten ist eine gepulste HF- oder DC-Anregung von Vorteil. Eine Kalibration über den eben beschriebenen Weg ist möglich [78].

2.2. Eigenschaften von Molybdän, Molybdänsiliziden und Mo-Si-B-Legierungen

Molybdän (Mo, A2, *c12*) gehört zu den Nichteisenkonstruktionswerkstoffen und besitzt mit 2623 °C den zweithöchsten Schmelzpunkt in der Gruppe der Refraktärmetalle [88]. Die Duktilität und Festigkeit von Molybdän werden stark durch Fremdatome beeinflusst. Neben anderen ist insbesondere Silizium (Si, A4, *cF8*) als ein Element bekannt, das bei Zulegieren eine hohe Mischkristallverfestigung bewirkt [89-92]. Allerdings führt dies ab 0,1 Gew.-% durch Segregation an den Korngrenzen zu Versprödung. Additive zur Erhöhung der Duktilität sind Zirkonium (Zr, A3, *hP2*) und MgAl_2O_4 [91, 93], wenngleich der genaue metallphysikalische Mechanismus dazu unbekannt ist.

Mo besitzt einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine hohe thermische Leitfähigkeit [94]. Folglich verfügt es über einen guten Thermoschockwiderstand [95]. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft für Turbinenmaterialien. Nachteilig für diese Anwendung ist, dass Molybdän über 400 °C ausschließlich nicht passivierende Oxide bildet [96], somit kann Molybdän nur als Legierung oder mit Schutzschicht in oxidativer Atmosphäre genutzt werden. Die Oxidbildung hängt stark von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ab [96]. Es wurden fünf Oxidzusammensetzungen des Molybdäns zwischen 800 und 1000 °C identifiziert [97]. Die beiden bedeutsamsten sind Molybdän-dioxid (MoO_2 , C4, *mP12*) und Molybdän-tri-oxid (MoO_3 , *oP16*). MoO_2 ist das stabilste Oxid [97, 98]. Es schmilzt im Eutektikum mit Mo bei 2100 °C. Mit MoO_3 bildet MoO_2 ein niedrigschmelzendes Eutektikum bei 795 °C. Ab ca. 450 °C beginnt MoO_3 zu sublimieren [99], und ab ca. 800 °C geht es schneller in die Gasphase über, als es gebildet wird [96]. Die aus der Gasphase kristallisierenden Partikel bilden gelbliche plattenförmige Kristallite mit einer orthorhombischen Struktur [99].

Molybdän findet überwiegend Verwendung als Legierungselement für Stahl oder Nickelbasis-Superlegierungen sowie als MoSi_2 -Heizleiter (z. B. Handelsname „Kanthal Super“) [88, 100]. Die molybdänreiche Legierung Titan-Zirkon-Molybdän (TZM) findet Anwendung als Schmiedewerkzeug [101], als Substratmaterial für Röntgendrehanoden [102, 103] oder als Ofenauskleidung in reduzierenden Atmosphären. Die Oxidationsbeständigkeit dieser Legierung ist gleichfalls niedrig bzw. vergleichbar mit der von reinem Molybdän. Um eine Verbesserung in diesem Bereich zu erzielen, wird seit 1957 das Mo-Si-B-Dreiphasensystem untersucht [104]. Für die Entwicklung von Turbinenschaufeln aus einer Mo-Si-B-Basislegierung mit Schutzschicht sind die Eigenschaften der einzelnen Phasen sowie deren Wechselwirkungen ausschlaggebend. Daher werden im Folgenden ausgewählte Phasen des Mo-Si-B-Systems und der Einfluss wichtiger Legierungselemente erläutert. Im Anschluss folgt eine Beschreibung der Legierungs- sowie der Schutzschichtentwicklung.

2.2.1. Mo-Si-Verbindungen

Abbildung 2-8 zeigt das binäre Phasendiagramm von Molybdän und Silizium. In diesem System existieren drei intermetallische Verbindungen, diese sind geordnet nach absteigendem Siliziumgehalt: MoSi_2 (C11_b, *t/6*), Mo_5Si_3 (D8_m, *t/32*) und Mo_3Si (A15, *cP8*) [105-109]. Die folgenden Kapitel beschreiben im Einzelnen die Eigenschaften dieser drei Phasen.

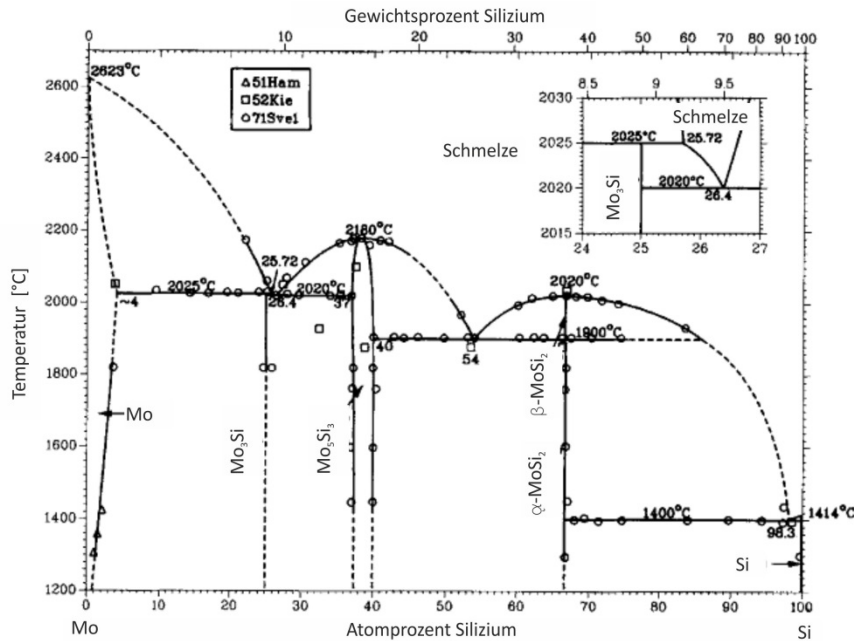
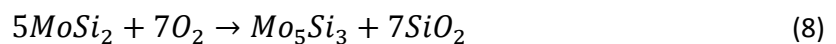


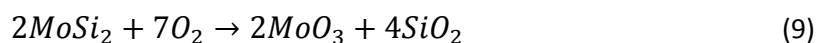
Abbildung 2-8: Binäres Phasendiagramm von Molybdän und Silizium [110]

2.2.1.1. MoSi₂

MoSi₂ besitzt das technische größte Anwendungsgebiet der Mo-Si Verbindungen. Auf Grund des niedrigen elektrischen Widerstandes [111], hohen Schmelzpunktes von 2030 °C [110-113] und der Oxidationsbeständigkeit durch Silizium-dioxid (SiO₂, hP9)-Bildung oberhalb von 1000 °C [114, 115] wird MoSi₂ als Heizleiter sowie Elektrode bei der Glasherstellung eingesetzt [100, 116]. Die geringe plastische Verformbarkeit unterhalb von 1300 °C [117, 118] begrenzt den Einsatz als Konstruktionswerkstoff. Obgleich durch die Zugabe von Si₃N₄ bzw. SiC die mechanischen Eigenschaften wie z. B. Bruchzähigkeit und Kriechbeständigkeit erhöht werden können, existieren noch keine Anwendungen von MoSi₂ in lasttragenden Bauteilen [111, 112]. Bislang dient MoSi₂ als Beschichtung zum Schutz vor katastrophaler Oxidation von Molybdän über 1000 °C [119, 120]. Die Oxidation an Luft findet dabei nach folgender Reaktion statt:



Eine große Herausforderung für Anwendungen als Oxidationsschutz bei niedrigeren Temperaturen oder unter zyklischer Temperaturbelastung ist die sogenannte Silizidpest [4, 9, 121-124]. Dies bezeichnet die katastrophale Oxidation von MoSi₂ an Luft bei Temperaturen unterhalb von 900 °C. Die Ursache ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird angenommen, dass Sauerstoff an den Korngrenzen in das Material diffundiert und dort simultan zu voluminösem Silizium- und Molybdänoxid nach Gleichung (9) reagiert [115, 125].



Dies ruft Spannungen hervor, die zum Zerfall der Probe in pulverförmige Bestandteile führt [4, 125, 126]. Daraus folgt die zweite gängige Bezeichnung Korngrenzenzerfall. Folglich müsste mit geringerer Korngröße auch die Pestung-Neigung steigen, was allerdings nicht der Fall ist [127].

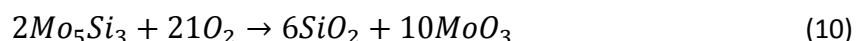
Der Korngrenzerfall kann effektiv durch die Zugabe von Aluminium (Al, A1, cF4) unterdrückt werden. So wurden aus $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ mit $0,05 \leq x \leq 0,6$ bereits oxidationsbeständige Keramiken und Beschichtungen hergestellt [128-133]. Bei Temperaturen unter 1000°C ist ein hoher Aluminiumgehalt und bei höheren Temperaturen ein niedrigerer Al-Gehalt von Vorteil [134, 135]. Die Ursache ist das gebildete Oxid. Bei tiefen Temperaturen wird eine deckende Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3 , D5₁, hR10) benötigt, um die Silizidpest zu unterdrücken. Bei erhöhter Temperatur zeigt eine siliziumreiche Oxidschicht eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit.

Durch einen zunehmenden Aluminiumgehalt verändert sich außerdem die Kristallsymmetrie von MoSi_2 bei $0,05 \leq x \leq 0,01 \text{ At.-%}$ von C11_b zu C40 [129, 135]. Geringe Aluminiumgehalte werden im MoSi_2 C11_b-Gitter gelöst, bei höheren wird Aluminium auf Siliziumgitterplätzen eingebaut [134]. Neben der Kristallstruktur variiert der thermische Ausdehnungskoeffizient mit dem Aluminiumgehalt. Der Ausdehnungskoeffizient steigt mit zunehmendem Al-Gehalt von $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für MoSi_2 auf $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für $\text{Mo}(\text{Si}_{0,4}\text{Al}_{0,6})_2$ [136].

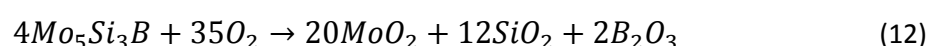
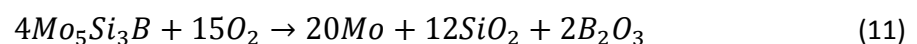
Neben Aluminium wurde der Einfluss von u. a. Ta, Ti, Zr, Y auf das Oxidationsverhalten untersucht [137, 138]. Die reaktiven Elemente Zr und Y zeigen im Gegensatz zu dem Einsatz in Ni-Basissuperlegierungen und γ -Titanaluminiden keinen positiven Effekt bei Temperaturen über 700°C [138]. Darunter ist die Zugabe von jedem Element aus Studie [138] mit einer höheren Affinität zu Sauerstoff als Mo und Si von Vorteil, da so Pesting unterdrückt wurde. Ein Beispiel ist Titan (Ti, A3, hP2), dieses senkt außerdem den Molybdängehalt im MoSi_2 . Ähnliche Studien zu dem Einfluss der Legierungselemente und der Oxidationsbeständigkeit wurden auch für die anderen Mo-Silizide durchgeführt [139, 140].

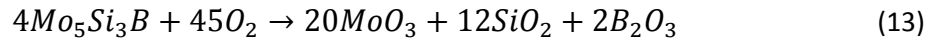
2.2.1.2. Mo_5Si_3 und Mo_5SiB_2

Mit steigendem Molybdängehalt sinkt die Oxidationsbeständigkeit. Mo_5Si_3 ist zwar kriechbeständiger als MoSi_2 [111], bildet bis zum Schmelzpunkt aber keine schützende SiO_2 -Schicht aus [141]. Das nach Reaktionsgleichung (10) entstandene SiO_2 reicht nicht aus, um eine deckende Schicht auszubilden.



In Mo_5Si_3 können maximal 2 At.-% Bor gelöst werden [142]. Eine Zugabe von Bor über dieser Grenze, aber unter 12 At.-% führt zu einer oxidationsbeständigen Mo_5Si_3 - MoSi_2 - MoB -Verbindung. Diese bildet nach einer anfänglichen Oxidation – ähnlich zu reinem Mo_5Si_3 – eine schützende Borosilikatglas-Schicht aus, die das Pesting unterdrückt [141, 143, 144]. Dies und der höchste Schmelzpunkt im Mo-Si-B-System von 2180°C [141, 143] machen die Mo_5Si_3 -Phase mit Bor zu einem aussichtsreichen Kandidaten für Schutzschichten. Die Oxidationsreaktion läuft nach Gleichung (11) bis (13) ab [145]. Am wahrscheinlichsten ist Reaktion (11) aufgrund der negativsten freien Standardbildungsenthalpie durch die Bildung von Mo. Die freie Standardbildungsenthalpie für die Bildung von MoO_2 über Reaktion (12) ist 23 % weniger negativ, für MoO_3 nimmt der Wert um 51 %, im Vergleich zur Bildung von Mo, zu.





Neben diesen positiven Eigenschaften im Hinblick auf die Entwicklung von Schutzschichten besitzt Mo_5Si_3 einen anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [146, 147], dies kann unter thermischer Belastung Spannungen auslösen und versagensauslösende Risse in Schichten verursachen. Neben Bor erhöht auch die Zugabe von Titan den Oxidationswiderstand von Mo_5Si_3 . $(\text{Mo},\text{Ti})_5\text{Si}_3$ -Materialien bilden zwischen 800 und 1300 °C eine deckende Oxidschicht. Diese besteht aus einer SiO_2 -Matrix mit Rutil (TiO_2 , C4, *tP6*)-Einschlüssen und einer äußeren TiO_2 -Schicht (Duplex-Oxidschicht) [41]. Die Oxidationsbeständigkeit von Mo_5Si_3 mit 40 At.-% Ti ist höher als die von jeweils monolithischem Ti_5Si_3 und Mo_5Si_3 [41].

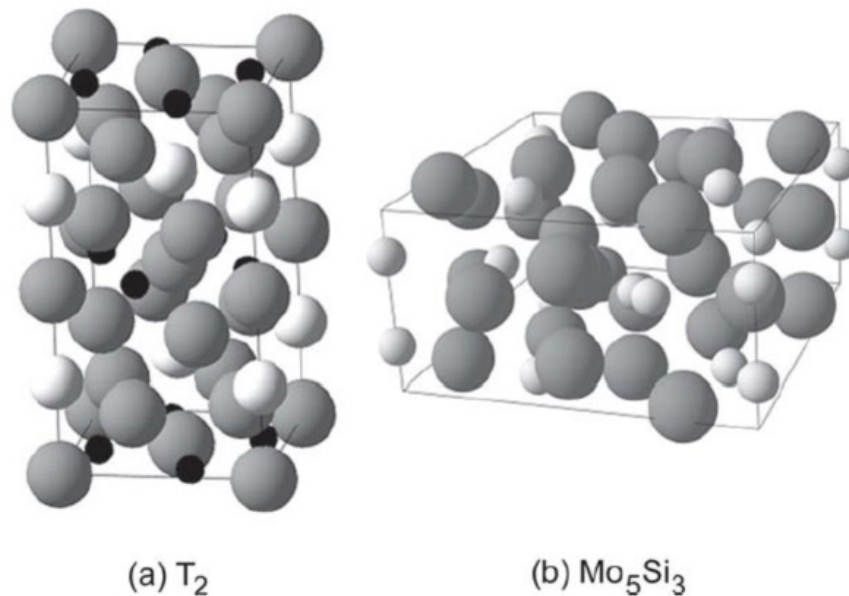


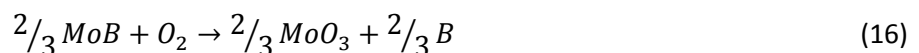
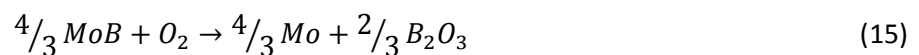
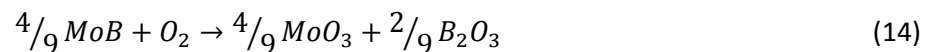
Abbildung 2-9: Anordnung der Atome in der Elementarzelle von $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_2$ und Mo_5Si_3 , Mo: weiß, Si: grau, B: schwarz [148]

Werden $2/3$ des Siliziums in Mo_5Si_3 durch Bor ersetzt, entsteht Mo_5SiB_2 (D8_1 , *t/32*). Diese Phase wird auch mit T_2 bezeichnet. Die Oxidation an Luft zwischen 700 und 1300 °C ist charakterisiert durch einen anfänglichen Massenabfall durch MoO_3 und B_2O_3 -Verdampfung gefolgt von einem stabilen Zustand, in dem eine SiO_2 -Schicht mit geringem B-Gehalt das verbliebende Substratmaterial vor weiterer MoO_3 -Verdampfung schützt [149, 150]. Über 1000 °C tritt eine schützende Borosilikatglas-Schicht auf. Die Oxidationsbeständigkeit ist geringer als die von Mo_5Si_3 mit 2 Gew.-% B, aber deutlich höher als erwartet, da der B-Gehalt in der Oxidschicht deutlich geringer als der im Substrat ist [144, 149, 151]. Im Gegensatz zu Mo_5Si_3 besitzt diese Phase keine ausgeprägte Anisotropie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten [146, 149], und die relative Packungsdichte in der Mo_5SiB_2 -Phase ist mit 75 % höher als die der Mo_5Si_3 -Phase mit nur 71 % [31, 63]. Aufgrund der hohen Packungsdichte (Abb. 2-9) zeichnet sich Mo_5SiB_2 durch einen geringen Si-Diffusionskoeffizienten aus [148]. Die Diffusivität ist mindestens 1000-mal geringer als in Mo_5Si_3 [148]. Die Aktivierungsenergie für Si-Diffusion in der T_2 -Phase liegt bei 355 kJ/mol in Mo_5Si_3 bei 210 kJ/mol und in MoSi_2 bei 130 kJ/mol [152], somit eignet sich Mo_5SiB_2 als diffusionsmindernde Schicht zwischen Oxidationsschutzschicht und Substrat. Aufgrund der hohen Stabilität wird außerdem der Mo_5SiB_2 -Phase eine hohe Bedeutung für die Legierungsentwicklung im Mo-Si-B-System zugesprochen [63].

2.2.1.3. Mo_3Si und Mo-Boride (MoB , Mo_2B)

Im ternären System Mo-Si-B steht Mo_5SiB_2 im Gleichgewicht mit Mo_3Si , der Molybdän-reichsten intermetallischen Phase von Mo und Si. Bei der Oxidation von Mo-9Si-8B-Legierungen liefert Mo_3Si Silizium, um die schützende Borosilikatglas-Schicht bei Temperaturen von über 1000 °C zu bilden und zu stabilisieren [153]. Die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht ist nur in Verbindung mit anderen Phasen, z. B. der Mo_5SiB_2 -Phase, in Mo-9Si-8B-Legierungen möglich, da Mo_3Si an Luft nicht oxidationsbeständig ist [154]. Nach anfänglicher Verdampfung von MoO_3 zerfallen Proben aus Mo_3Si durch Pesting [154]. Der geringe Si-Gehalt reicht nicht aus, um eine deckende SiO_2 -Oxidschicht zu bilden. Durch das Ersetzen eines Teils des Siliziums durch Aluminium (8–16 At.-%) können die Bruchzähigkeit [155] und die Oxidationsbeständigkeit [154] erhöht werden. $Mo_3(Si,Al)$ besitzt durch die Bildung einer SiO_2 - und Al_2O_3 -Oxidschicht eine gewisse Oxidationsbeständigkeit und zeigt keinen Korngrenzerfall bei 1000 °C [154]. Durch die Zugabe von Chrom wird das Oxidationsverhalten bei 900 °C verbessert. Dies senkt im $(Mo,Cr)_3Si$ -Mischkristall zum einen den Mo-Gehalt und führt ab 15 At.-% Cr zur Bildung einer deckenden $Cr_2(MoO_4)_3$ -Oxidschicht [140]. Eine Cr_2O_3 -Oxidschicht wird nur auf reinem Cr_3Si gebildet. Werden zu $(Mo,Cr)_3Si$ bis zu 15 At.-% Al hinzugegeben, steigt die Oxidationsbeständigkeit weiter an. Über einem Chrom-Gehalt von 15 At.-% wurde allerdings kein Einfluss von Aluminium auf die Massenänderung nach 1 h Oxidation bei 900 °C detektiert. Für eine längere Oxidationsdauer von 24 h sind mindestens 30 At.-% Cr nötig, um eine Massenabnahme zu unterbinden. Im direkten Vergleich ist der Einfluss von Cr auf die Oxidationsbeständigkeit von Mo_3Si höher als der Einfluss von Al. So wird der Masseverlust von Mo_3Si nach 1 h Oxidation bei 900 °C durch die Zugabe von 15 At.-% Cr um $1210 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ gesenkt. 10 At.-% bewirken nur eine Reduzierung des Masseverlustes um $980 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ [140].

Neben Mo_3Si finden auch die Mo-Boride (Mo_2B , MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , MoB_4 [156, 157]) als Konstruktionswerkstoffe keine Anwendung, kommen aber in Legierungen dieses Systems vor. Mo-Boride sind mit W-Boriden die Metall-Bor-Verbindungen mit den höchsten Schmelzpunkten [158]. Diese Verbindungen sind hart, wobei MoB_2 mit 31 GPa (Vickers Härte) härter als SiO_2 ist [159]. Mo_2B_5 ist durch eine äußere B_2O_3 -Glasschicht, die verhindert, dass MoO_3 vaporisiert, oxidationsbeständig bis mindestens 1200 °C [160]. So kann auch die Oxidationsbeständigkeit von Mo-Blech durch Borierung zwischen 400 und 700 °C gesteigert werden [161]. MoB (B_g , $t/16$) oxidiert nach Gleichung (14) bis (16) [162].



2.2.2. Legierungskonzepte und -eigenschaften

Die Legierungsentwicklung basiert auf den Eigenschaften der Phasen aus den vorherigen Abschnitten. In der Literatur werden hauptsächlich Legierungen im Phasenfeld Mo_{ss} - Mo_3Si - Mo_5SiB_2 (Berczik-Dreieck [163]) und Mo_3Si - Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 (Akinc-Dreieck [143]) diskutiert [164] (Abb. 2-10).

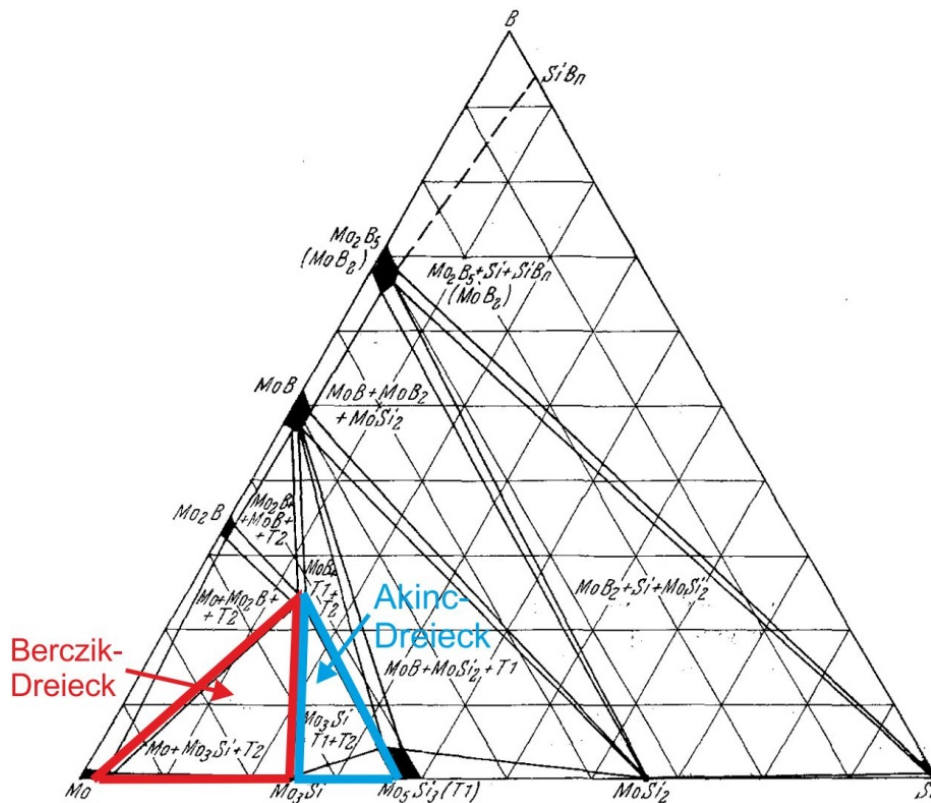


Abbildung 2-10: Isothermer Schnitt bei 1600 °C durch das ternäre Phasendiagramm Mo-Si-B [104]

Aber auch Systeme, in denen das Silizium als Oxid oder Silikat vorliegt, sind untersucht worden [165]. Eine entsprechende Legierung aus Mo-Mo₂B-Siliziumdioxid/Silikat hat den Vorteil einer hohen Raumtemperaturduktilität, da kein Silizium mehr im Mo-Mischkristall gelöst ist, sowie einer geringeren Dichte als Mo-Si-B-Legierungen mit Silizidphasen. Die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen von 1300 °C ist mit einer Massenänderung von -600 mg/cm² nach 1 h allerdings deutlich geringer als die von Mo-9Si-8B-Legierungen.

2.2.2.1. Legierungen basierend auf Mo_{ss}-Mo₃Si-Mo₅SiB₂

Die Legierungsentwicklung im Phasenfeld Mo_{ss}-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ behandelt meist Zusammensetzungen um Mo-9Si-8B [163]. Dieser Werkstoff kann sowohl über eine pulvermetallurgische [28, 166-168] als auch eine schmelzmetallurgische Prozessroute [169-172] hergestellt werden. Durch mechanisches Legieren können mehr Verunreinigungen (z. B. Sauerstoff und Kohlenstoff) [28, 168] im Vergleich zum Gießen eingetragen werden, allerdings kann durch Pulvermetallurgie die Mikrostruktur feiner eingestellt werden und ein kontinuierlicher Mo_{ss} (ss=solid Solution)-Mischkristall erreicht werden. Nachbearbeiten durch Extrudieren führt zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [28]. Die prinzipiellen Zusammenhänge zwischen den mechanischen und oxidativen Eigenschaften und der Mikrostruktur sind ähnlich, und die Herstellroute des Substrates besitzt nur eine untergeordnete Rolle bei der Schichtentwicklung, daher wird im Folgenden nicht nach Herstellrouten unterschieden.

2.2.2.1.1. Mechanische und oxidative Eigenschaften

Mit steigendem Anteil an Mo_{ss} -Mischkristall auf bis zu 50 Vol.-% nehmen die Raumtemperatur-Bruchzähigkeit sowie die maximale Biegespannung zu [169, 170]. Der Spröd- zu Duktilübergang wird durch eine kontinuierlichen Mo_{ss} -Matrix im Vergleich zu einer Legierung mit intermetallischer Matrix um ca. 200 °C auf unter 900 °C gesenkt [168, 173, 174]. Zudem ist eine kontinuierliche Mo_{ss} -Matrix als Verstärkung vorteilhaft [169]. Durch die Mo_{ss} -Ligamente (oder auch als abgegrenzte Mo_{ss} -Partikel) werden Risse überbrückt und aufgefangen [172, 175]. Die Bruchzähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden Duktilität des Mo_{ss} an [175]. Ein hoher Anteil an Mo_{ss} senkt jedoch den Kriech- und Oxidationswiderstand [169]. Ein Ansatz, den Mo_{ss} -Anteil zu minimieren, aber die Duktilität zu erhalten, ist, die Duktilität der Mo_{ss} -Phase zu erhöhen. Durch Mikrolegieren von Titan und Zirkonium werden versprödende Elemente wie Sauerstoff und Kohlenstoff dem Mo_{ss} durch die Bildung entsprechender Oxide bzw. Karbide ähnlich wie in der vorher diskutierten Legierung TZM entzogen und die Duktilität erhöht [169]. Durch eine kontinuierliche Mo_{ss} -Matrix sinkt nicht nur der Oxidationswiderstand, sondern auch der Kriechwiderstand, welcher bei abgeschlossenen Mo-Partikeln am höchsten ist [176] (Abb. 2-11). Die Kriechrate zwischen 1093 und 1200 °C sinkt mit kleiner werdender Korngröße und ist damit stark von der Synthesemethode abhängig [177].

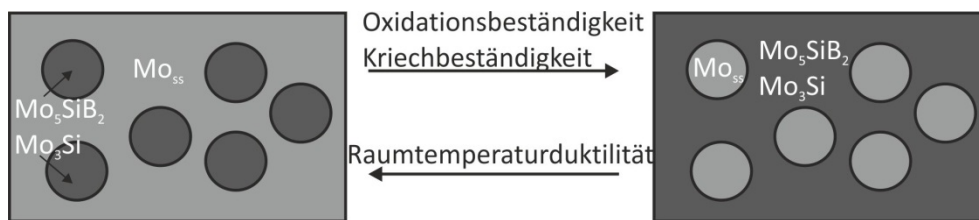


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Einflusses des Mikrostrukturdesigns an Mo-Si-B-Legierungen auf die Eigenschaften des Materials

Für eine hohe Oxidationsbeständigkeit sollte vollständig auf die Mo_{ss} -Phase verzichtet werden, da diese kein schützendes Oxid ausbildet. Experimente an verschiedenen Zusammensetzungen haben gezeigt, dass ein hoher Gehalt von Si und B sowie Phasen nahe dem Eutektikum die besten Oxidationseigenschaften besitzen [38, 153]. Diese Phasen zeigen allerdings ein sprödes Verhalten, daher ist es nicht möglich auf den Mo_{ss} -Mischkristall in der Legierung zu verzichten, wenn ein technisch-anwendbares Werkstück mit einer gewissen Fehlertoleranz/Duktilität erreicht werden soll. Der Oxidationswiderstand einer Mo_{ss} - Mo_3Si - Mo_5SiB_2 -Legierung wird vom Wechselspiel der MoO_3 -Verdampfung und der Passivierung durch eine Borosilikatglas-Schicht bestimmt [38, 153]. Für die Bildung der Borosilikat-Passivierungsschicht ist die Mo_5SiB_2 -Phase von zentraler Bedeutung, Mo_3Si ist als zusätzliche Si-Quelle vorteilhaft [153]. Die Viskosität des Borosilikat-Glases und die Kinetik der Oxidationsprozesse hängen stark von der Temperatur und Zusammensetzung ab. Im Allgemeinen zeigen dreiphasige Legierungen aus Mo_{ss} - Mo_3Si - Mo_5SiB_2 unterhalb von 600 °C eine Massenzunahme überwiegend durch die Oxidation von Molybdän [153]. Zwischen 600 und 750 °C nimmt die Oxidationskinetik durch die vermehrte Verdampfung von MoO_3 stark zu, wobei gleichzeitig ein Masseverlust diagnostiziert wird [38, 39]. Ab ca. 800 °C bildet sich ein niedrig viskoses Borosilikatglas auf der Oberfläche der Probe, welches eine Diffusion von gasförmigem MoO_3 nach außen jedoch nicht effektiv unterdrückt [39]. Der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Legierung/Oxidschicht ist so hoch, dass außerdem MoO_2 entsteht [39]. Der anfängliche Massenverlust wird durch die

partielle Benetzung der Probe durch das Borosilikatglas verlangsamt [45] und mündet in einen Bereich kontinuierlicher Massenabnahme [38, 39, 178]. Ab 1000 °C folgt auf den anfänglichen Massenverlust ein Bereich stabiler Oxidation, da eine haftende, dichte SiO₂-Schicht gebildet wird [38, 39, 178]. Die gebildete Oxidschicht ist bei 1300 °C schützend [38]. Die Viskosität des Glases sinkt zwar aufgrund der höheren Temperatur, aber die Fließhilfe Bor-Oxid verdampft mit steigender Temperatur schneller, was zu einem minimalen Massenverlust um 1150 °C führt [179]. Unter 800 °C ist demzufolge ein höheres Verhältnis von Bor zu Silizium vorteilhaft [178, 179], darüber gilt der umgekehrte Fall.

2.2.2.1.2 Mikro- und Makrolegieren

Der Einfluss der Legierungselemente Zirkonium, Titan und einiger reaktiver Elemente (z. B. Yttrium und Lanthan) auf das mechanische und oxidative Verhalten von Mo-Si-B-Legierungen wird im Folgenden beschrieben. Bis zu 1 At.-% Zirkonium entzieht dem Mo_{ss}-Mischkristall Sauerstoffverunreinigungen durch Bildung von Zirkon-dioxid (ZrO₂) [42, 43]. Das Zirkon-dioxid lagert sich überwiegend an Korngrenzen an, was den Spröd-Duktilübergang um mindestens 100 °C senkt und die Korngrenzen verstärkt [177]. Dies führt auch zu einer Verminderung der Kriechrate im Vergleich zur zirkonfreien Basislegierung um eine Größenordnung [180]. Der Oxidationswiderstand wird zwischen 1100 und 1150 °C außerdem durch feinverteiltes Zirkonium von bis zu 1 At.-% in der Legierung begünstigt, da sich das passivierende Borosilikatglas schneller bildet [42]. Hierbei werden ZrO₂-Partikel in das Glas eingelagert. Bei Temperaturen über 1200 °C vollziehen diese Partikel einen Phasenübergang der monoklinen α-ZrO₂(*mP12*)-Phase zur tetragonalen β-ZrO₂(*tP6*)-Phase verbunden mit einer Volumenabnahme [42], was zu Rissen und beschleunigtem Schichtversagen führt. Wird mehr Zirkonium von bis zu 4 At.-% zugegeben, steigen die Anzahl und Größe der Zr-haltigen Ausscheidungen. Dies senkt den Kriechwiderstand leicht ab [180].

Makrolegieren mit 29 bzw. 27,5 At.-% Titan führt zu einer Erhöhung des Kriechwiderstandes bei 1100 und 1200 °C in Mo-9Si-8B bzw. Mo-12,5Si-8,5B-Legierungen [181]. Das Makrolegieren mit Titan senkt außerdem die Dichte der Legierungen auf 7,8 bzw. 7,7 g/cm³, diese liegen somit unter der Dichte von Nickelbasissuperlegierungen wie beispielsweise CMSX4. Die Größenverhältnisse der einzelnen Phasen in der Mikrostruktur sind ähnlich zu denen der Mo-Si-B-Legierungen, daher wird angenommen, dass der höhere Kriechwiderstand auf Mischkristallverfestigung durch Titan in Mo_{ss} zurückzuführen ist [181]. In der Mikrostruktur der beiden Legierungen sind neben Mo_{ss}, Mo(Ti)₅SiB₂ und Mo(Ti)₃Si (letztere Phase tritt nur in der Mo-9Si-8B-29Ti-Legierung auf) Mo(Ti)₅Si₃ und Ti(Mo)₅Si₃ enthalten. Die Mo(Ti)₅Si₃-Phase zeigt eine parabolische Oxidationskinetik zwischen 800 und 1300 °C (vgl. Kapitel 2.2.1.2.) [41]. Daher erscheint es sinnvoll, diese Phase zur Erhöhung des Oxidationswiderstandes in die Basislegierung zu implementieren. Allerdings wurde in Oxidationsexperimenten gezeigt, dass Proben dieser beiden Legierungen im Vergleich zu Mo-9Si-8B [45] nur im Anfangsstadium der Oxidation bei 1100 °C einen verminderten Masseverlust aufweisen. Der überwiegend geringere Oxidationswiderstand der Ti-haltigen Legierungen ist auf die Bildung einer porösen Duplex-Oxidschicht zurückzuführen, diese Schicht besteht aus einer äußeren TiO₂-Schicht und darunter einer TiO₂-Matrix mit eingeschlossenen SiO₂-Partikeln. Die höhere Sauerstoffleitfähigkeit in TiO₂ im Vergleich zu SiO₂ begründet die erhöhte Oxidationskinetik der Ti-haltigen Legierungen. Neben Makrolegieren führt auch die Mikrolegierung mit 1 bzw. 1,8 At.-% Ti zu

Mo-9Si-8B auch nur zu einer geringen Erhöhung des Oxidationswiderstandes im Vergleich zur Basislegierung bei einer Temperatur, in diesem Fall 900 °C [46]. Bei den anderen Temperaturen überwiegt das schnelle Wachstum der TiO_2 -haltigen Deckschicht. Neben diesen beiden legierungstechnischen Verfahren wurden auch einige Studien zum Einfluss von reaktiven Elementen wie Yttrium, Lanthan und Lanthanoxid [46, 182] sowie von Chrom [16, 43] auf das oxidative und mechanische Verhalten von Mo-9Si-8B durchgeführt. Die Legierungen mit 0,2 At.-% La und 0,4 At.-% La_2O_3 zeigen eine geringere Massenabnahme bei Oxidation an Luft zwischen 900 und 1300 °C als die Vergleichslegierung. Die Ursache ist eine Anreicherung von La_2O_3 zwischen Borosilikat und MoO_2 -Oxidschicht und Legierung, was zu einer geringeren Sauerstoffdiffusion in das Basismaterial führt [46]. Außerdem senkt die Zugabe von La_2O_3 die Viskosität der Borosilikatglas-Schicht ab, was zu einer schnelleren Benetzung bei 820 °C führt [43]. Auch die Legierungen mit 0,2 At.-% Y zeigen eine geringere Massenabnahme bei Oxidation an Luft zwischen 800 und 1000 °C [182]. Die Mikrostruktur der Mo-9Si-8B-Legierungen mit RE bzw. RE-Oxid enthält neben Mo_{ss} , Mo_3Si und Mo_5SiB_2 fein verteilte RE-haltige Ausscheidungen. Die Vickershärte der einzelnen Phasen steigt mit den Legierungselementen im Vergleich zur Basislegierung an [183].

Ein Makrolegieren mit 5–25 At.-% Cr der Mo-9Si-8B-Legierung führte zu einer partiellen Substitution von Mo durch Cr in der Mo_5SiB_2 - und Mo_3Si -Phase [43]. Hierdurch vergrößern die intermetallischen Phasen, und der kontinuierliche Mo_{ss} verschwindet. Der Masseverlust bei Oxidation bei 720 °C an Luft nimmt mit steigendem Cr-Gehalt ab, da eine dichte $Cr_2(MoO_4)_3$ -Schicht gebildet und so eine Verdampfung von MoO_3 verhindert wird. Bei einer Temperatur von 1300 °C entstehen Cr_2O_3 -Ausscheidungen innerhalb der SiO_2 -Oxidschicht. Diese führen zu einer Verschlechterung des Oxidationsverhaltens, da Cr_2O_3 bei diesen Temperaturen verdampft und schneller oxidiert als SiO_2 .

Zusammenfassend konnten die mechanischen Eigenschaften wie Kriechbeständigkeit und Härte durch die legierungstechnischen Maßnahmen deutlich verbessert werden. So wurde bereits die für einen Einsatz nötige Kriechbeständigkeit bei 1100 °C für eine gerichtet erstarrte Mo-17,5Si-8B-Legierungen erreicht [184]. Abbildung 2-12 stellt schematisch die Temperaturbereiche dar, in denen das Oxidationsverhalten gegenüber dem unbeschichteten Mo-9Si-8B-Material verbessert wird. Allerdings zeigt keines der bisher veröffentlichten Legierungskonzepte ein parabolisches Wachstum der gebildeten Oxide bei Temperaturen im Anwendungs- und Pesting-Bereich. Eine legierungstechnische Lösung für die Oxidationsproblematik bleibt somit bisher aus. Folglich ist die Entwicklung einer Schutzschicht unabdingbar.

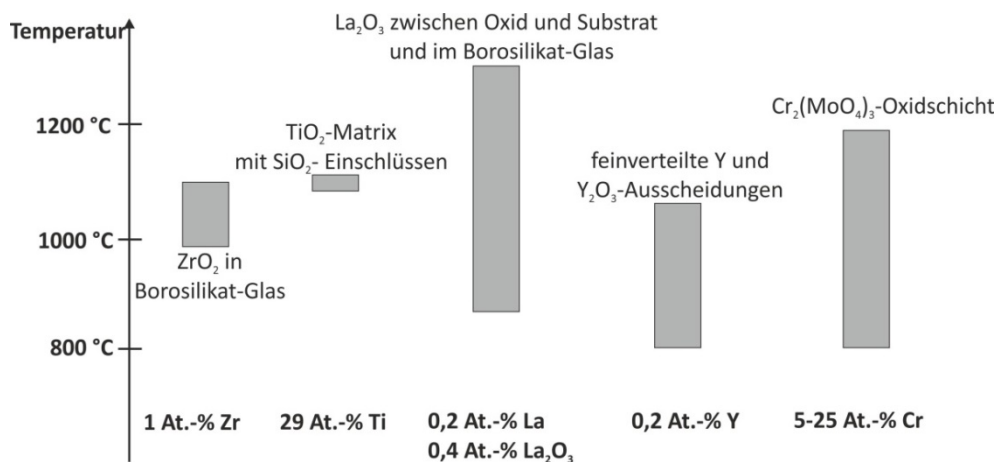


Abbildung 2-12: Darstellung der Bereiche verbesserter Oxidation im Vergleich zu unbeschichtetem Mo-9Si-8B

2.2.2.2. Legierungen basierend auf Mo_5Si_3 - MoSi_2 - MoB

Legierungen bestehend aus Mo_5Si_3 , MoSi_2 und MoB , oder anders ausgedrückt Mo_5Si_3 mit einem Bor-Gehalt über der Löslichkeitsgrenze, weisen aufgrund des höheren Gehaltes an intermetallischen Phasen eine höhere Oxidationsbeständigkeit auf als die im vorherigen Abschnitt 2.2.2.1. beschriebenen Legierungen mit einer Mo_{55} -Matrix oder Mo_{55} -Partikeln [141, 145, 151, 185]. Das Fehlen der duktilen Phase lässt darauf schließen, dass die Legierungen im Akinc-Dreieck deutlich spröder bei Raumtemperatur sind als Legierungen mit Mo_{55} -Einschlüssen oder Matrices. Ein Einsatz als Schichtwerkstoff aufgrund der höheren Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu Mo_{55} - Mo_3Si - Mo_5SiB_2 ist aussichtsreich und wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

2.2.3 Voroxidation der Mo-9Si-8B-basierten Legierungen

Durch eine Voroxidation von Mo-9Si-8B-basierten Legierungen in einem Temperaturbereich mit stabiler Oxidation ($> 1000\text{ °C}$) wird eine deckende Borosilikatglas-Schicht gebildet. Der Einfluss auf das Oxidationsverhalten in Bereichen, in denen eine intrinsische Ausbildung einer deckenden Oxidschicht nicht möglich ist ($750\text{--}820\text{ °C}$), wurde von Burk [45] untersucht. Experimente an Mo-9Si-8B-Legierungen zeigen, dass eine Voroxidation bei 1300 °C für 4–13 h die Oxidationsbeständigkeit bei niedrigeren Temperaturen von 750 und 820 °C positiv beeinflusst. So ist die in der Voroxidation gebildete Borosilikatglas-Schicht bei 750 °C für mindestens 72 h stabil. Bei 820 °C wird die katastrophale Oxidation für 10 h unterdrückt. In Legierungen mit 1 At.-% Zr sind die in der Silikatschicht eingeschlossenen ZrO_2 -Partikel für eine beschleunigte Oxidation bei Temperaturen über 1150 °C verantwortlich. Durch eine Voroxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-12} bar wird diese Bildung weitgehend unterdrückt. Eine für 100 h bei 1200 °C voroxidierte Probe aus Mo-9Si-8B-1Zr zeigt unter Laborluft eine um Größenordnungen gesteigerte Oxidationsbeständigkeit bei 1200 und 1300 °C .

Diese Ergebnisse erscheinen aussichtsreich, allerdings bleibt zu beachten, dass alle Studien nur für max. 72 h gelten [45]. Die Oxidationsschutzschichten in den folgenden Abschnitten zeigen deutlich längere Standzeiten und ein gleichmäßiges Oxidwachstum, auch kann durch eine Schicht die Art des Oxides angepasst werden.

2.3. Oxidationsschutzschichten für Mo-Si-B-Legierungen

Für Molybdän und Mo-Si-B-Legierungen wurden Schutzschichten bisher überwiegend über Packzementation (CVD) abgeschieden [19, 29-32, 34, 35, 37, 186-188]. Diese basieren häufig auf einer Anreicherung in den äußeren Bereichen der Proben an oxidschichtbildenden Elementen wie z. B. Aluminium, Silizium und/oder Bor [31, 36].

Bei der Si-Packzementation wird ausreichend Silizium eingebracht, damit sich in den äußeren Bereichen der Probe MoSi_2 bildet [29, 37, 187, 188]. Die Schichtdicken liegen ungefähr bei 10–20 μm . Diese Schicht bildet während der Oxidation bei Temperaturen von über 1000 °C an Luft eine haftende, amorphe SiO_2 -Schicht mit MoO_2 -Einschlüssen. Die Massenabnahme nach der Oxidation liegt deutlich unter der des unbeschichteten Substrates. Parallel zur Oxidbildung zersetzt sich die Schicht durch Silizium-Einwärtsdiffusion und die Bildung von Mo_5Si_3 mit dem Mo-reichen Substrat. Mo_5Si_3 entsteht außerdem unterhalb der Oxidschicht aufgrund der Verarmung der MoSi_2 -Phase an Silizium durch die Bildung von SiO_2 . Beide Effekte begrenzen die Lebensdauer der Schicht.

Um die Rissausheilungseigenschaften der Oxidschicht insbesondere bei Temperaturen unter 1000 °C zu verbessern und die Phasenbildung in der Oberfläche bei der Si-Einwärtsdiffusion zu verändern, wird Bor simultan oder konsekutiv bei der Si-Packzementation eingebracht [31-35, 186, 188, 189]. Durch diese Behandlung entstehen unterhalb der mit Bor gesättigten MoSi_2 -Schicht MoB-haltige Bereiche. Je nach Borgehalt bilden diese abgegrenzte Segmente oder eine durchgehende Schicht. Werden Proben mit Si/B-Packzementationsschichten oxidiert, entsteht eine äußere Borosilikatglas-Schicht, und bei der Einwärtsdiffusion von Si und B wird eine durchgehende Schicht aus Mo_5SiB_2 gebildet. Diese Phase besitzt, wie in Kapitel 2.2.1.2. beschrieben, einen geringen Si-Diffusionskoeffizienten, was die darüberliegende Oxidationsschutzschicht stabilisiert. Die Borosilikatglas-Schicht besitzt eine niedrigere Viskosität als eine reine Siliziumdioxidschicht; daher bildet sich gerade bei tiefen Temperaturen schneller eine deckende Oxidschicht.

In Studien [31, 37, 186] zu den Si/B-Packzementationsschichten wurde gezeigt, dass das B/Si-Verhältnis von großer Bedeutung für den Oxidationswiderstand ist. Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C ist ein hoher Borgehalt von Vorteil, da aufgrund der niedrigeren Viskosität schneller eine deckende Oxidschicht gebildet wird. Ab ca. 1000 °C beginnt B_2O_3 zu verdampfen, daher werden ab dieser Temperatur Bor-reiche Schichten schneller abgebaut als Bor-arme, somit ist ab 1000 °C eine Schicht mit einem niedrigen B/Si-Verhältnis von Vorteil. Zudem wird die Viskosität durch die steigende Temperatur gesenkt, und Boroxid wird nicht mehr als Fließhilfe benötigt.

In trockener Luft ist über 1000 °C Boroxid die einzige flüchtige Verbindung der Borosilikatglas-Schicht. In wasserdampfhaltigen Atmosphären werden zudem flüchtige Si-Hydroxide gebildet, welche in Si-Verbundwerkstoffen zu starker Korrosion führen [190-196]. Al-Verunreinigen aus dem Pack der Si-/B-Zementation verlangsamen wahrscheinlich diese Hydroxidbildung [33]. Detaillierte Untersuchungen in strömenden, wasserdampfhaltigen Atmosphären wurden noch nicht durchgeführt. Da Atmosphären in Turbinen Wasserdampf enthalten, ist diese Fragestellung für eine Anwendung von Bedeutung. Aufgrund der signifikant geringeren Abtragsrate von Al-Hydroxiden würden Aluminiumoxid-bildende Oxidationsschutzschichten in wasserdampfhaltigen Atmosphären einen verbesserten Schutz gewährleisten. Aluminium-Packzementationsschichten [31, 36] für Mo-Si-B-Legierungen wurden dafür entwickelt. Diese bilden eine äußere Schicht aus Al_8Mo_3 mit

Einschlüssen aus $\text{Mo}_3(\text{Si,Al})$. Während der Oxidation bei Temperaturen zwischen 800 und 1250 °C entsteht eine äußere deckende Al_2O_3 -Schicht. Auch in diesem System diffundiert das Schichtelement (hier Al) in das Substrat, was zu einer zusätzlichen Degradation führt und die Lebensdauer begrenzt. Alternative Al_2O_3 -bildende Schichten aus $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ wurden über Packzementation von Si und Al synthetisiert [131, 133]. Diese 24–100 µm dicken Schichten bieten einen Oxidationsschutz für die TZM-Legierung, sowohl im Pesting-Bereich zwischen 400 und 900 °C als auch bei 1300 °C, durch die Bildung einer dichten Al_2O_3 -Schicht.

Neben dem CVD-Verfahren wurden auch bereits Schutzschichten über Plasmaspritzen, ein PVD-Verfahren, abgeschieden. So wurden Schichten aus MoSi_2 mit Einschlüssen von Mo_5Si_3 [197] sowie dreiphasige Schichten aus MoSi_2 , Mo_5Si_3 und MoB aufgebracht [198-201]. Letztere Schichten sind 100–1500 µm dick und schützen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C durch die Bildung einer Borosilikatglas-Schicht. Im Pesting-Bereich von 800 °C zeigen diese porösen Schichten einen linearen Massenverlust [198]. Im Gegensatz zur CVD-Schicht sind durch Plasmaspritzen abgeschiedene Schichten deutlich poröser, was eine erhöhte Sauerstoffeinwärtsdiffusion begünstigt und zu einer beschleunigten Schichtdegradation führt.

Ähnliche Schichten aus Silizium, Bor und Kohlenstoff, welche über Tauchen und Spritzen abgeschieden werden können, sind seit 1999 unter dem Namen SIBOR© [120, 202, 203] patentiert und werden als Schutzschicht für Mo-Elektroden in Glasschmelzen eingesetzt. Ebenso existiert SIBONICA© [204], eine durch Sputtern hergestellte silizium- und borhaltige Schicht, welche den Verschleiß von Schneidwerkzeugen verringert. Bisher wurden in der zugänglichen Literatur noch keine gesputterten Schichten als Oxidationsschutz auf Mo-basierten Legierungen beschrieben.

2.4. Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion und der Oxidationsschutzschichtentwicklung

Metalle sind in Luft nicht thermodynamisch stabil. Bei Raumtemperatur hat dies bei den meisten technischen Anwendungen kaum negative Auswirkungen, da die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist. Rein optische Veränderungen wie die Bildung von braunen bis grünen Kupferverbindungen (umgangssprachlich Grünspan) auf Kupferdächern und Denkmälern besitzen nur einen geringen Einfluss auf den Einsatz, da die gebildete Patina eine weitere Korrosion hemmt. Ein Gegenbeispiel ist die Korrosion von Eisen mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasser. Dieser auch als Rosten bezeichnete Vorgang führt jährlich weltweit zu Schäden in Milliardenhöhen. Für viele andere metallische Konstruktionswerkstoffe wird die thermodynamische Instabilität erst bei erhöhten Temperaturen mit Einsetzen der Hochtemperaturkorrosion kritisch [9].

2.4.1. Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion

Als Hochtemperaturkorrosion wird jede Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, ausgenommen mit wässrigen Elektrolyten, bezeichnet [4, 9]. Die für die vorliegende Arbeit wichtigste Art ist die Oxidation. In diesem Zusammenhang wird als Oxidation die Reaktion (17) von einem Metall mit Sauerstoff aus der Umgebung bezeichnet.



Das Oxid ist stabiler als die Edukte, und die Reaktion läuft ab, wenn die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 von Reaktion (17) negativ ist. Um Oxidationsreaktionen verschiedener Metalle in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes/Standardreaktionsenthalpie und Temperatur vergleichen zu können, werden Ellingham-Richardson Diagramme verwendet. Diese Diagramme sind von großer praktischer Bedeutung, da abgelesen werden kann, welche Legierungskomponente bei gegebenen Umgebungsbedingungen zuerst oxidieren wird. Abbildung 2-13 zeigt das Ellingham-Richardson-Diagramm der für diese Arbeit wichtigen Oxide.

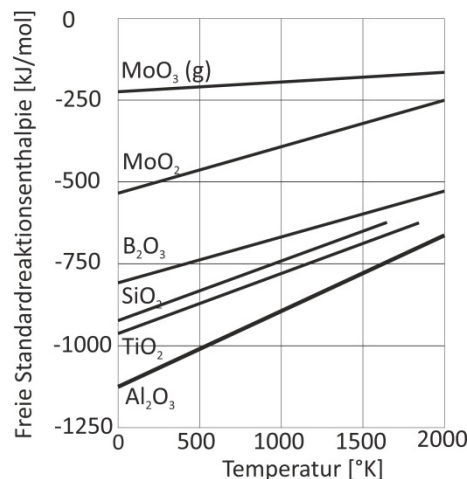


Abbildung 2-13:

Ellingham-Richardson-Diagramm von Mo-, Si-, Al-, B-, Ti-Oxiden [4, 205]

Die Bildung der Oxide wird zusätzlich durch kinetische Effekte beeinflusst. Die Oxidationskinetik eines Materials wird durch die Aufnahme der Massenänderung bei Oxidation an Luft über die Zeit bestimmt; dies kann entweder kontinuierlich in einer Thermowaage oder diskontinuierlich unter zyklischen Oxidationsbedingungen geschehen. Die Zusammenhänge zwischen Massenänderung Δm pro Probenoberfläche O und Zeit t können logarithmisch, linear und parabolisch sein. Aus diesen Zusammenhängen kann auf Reaktionsmechanismen der Oxidation geschlossen werden. Die Oxidationskonstanten k_l für lineare (18) bzw. k_p für parabolische Zeitgesetze (19) sind ein Maß für die Oxidationsgeschwindigkeit.

Linear:
$$\frac{\Delta m}{O} = k_l * t \quad (18)$$

Parabolisch:
$$\left(\frac{\Delta m}{O}\right)^2 = k_p * t \quad (19)$$

Ein Beispiel für eine lineare Oxidationskinetik ist die katastrophale Oxidation von Molybdän durch die Verdampfung von MoO_3 oberhalb von $450\text{ }^\circ\text{C}$ [99]. MoSi_2 bildet demgegenüber eine deckende SiO_2 -Schicht mit parabolischer Massenzunahme bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Die Kinetik dieser Reaktion wird durch die Volumendiffusion von Sauerstoff durch die amorphe SiO_2 -Oxidschicht bestimmt [9]. Das älteste Modell für ein parabolisches Oxidschichtwachstum in Ionenverbindungen geht auf C. Wagner (1933) zurück [4, 9]. Hierbei wird angenommen, dass im Anfangsstadium der Oxidation eine rissfreie, perfekt haftende Oxidschicht gebildet wird. Die freie Standardreaktionsenthalpie des Oxides ist die treibende Kraft für das weitere Schichtwachstum. Hierzu müssen Sauerstoff-, Metallionen und Elektronen durch die Schicht diffundieren. Das Oxidschichtwachstum geht von der Grenzfläche Metall/Oxid oder Oxid/Luft aus, je nachdem, ob die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoff(O)- bzw. Metallionen(M) höher ist (Abb. 2-14). Das Wachstum in diesem Modell ist parabolisch und die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend.

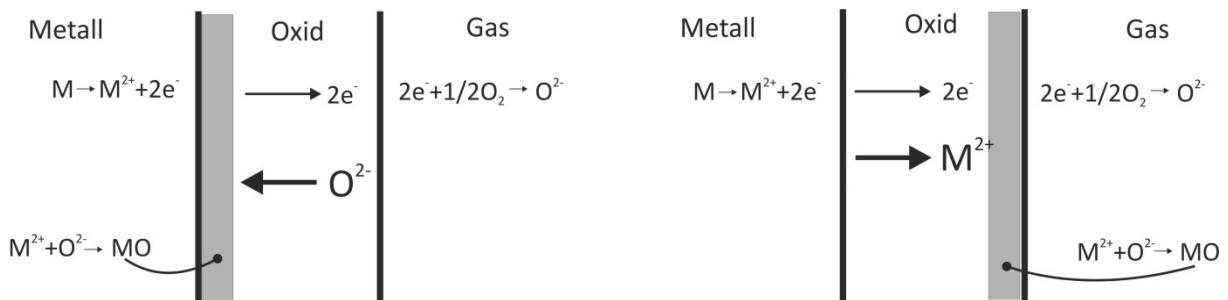


Abbildung 2-14: Oxidschichtwachstum nach dem Wagner-Modell am Beispiel von MO

Die Volumendiffusion findet über Defekte im Gitter wie z. B. Leerstellen statt, daneben kann auch eine „Kurzschluss“-Diffusion stattfinden. Diese läuft entlang von Korngrenzen, Poren oder Rissen und ist in der Regel deutlich schneller. Daher sollte diese Diffusion von Sauerstoff und somit eine schnelle Oxidation verhindert werden. Metalle können möglichst effektiv vor Hochtemperaturoxidation durch eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff auf der Metalloberfläche geschützt werden. Dies ist z. B. ein dichtes, haftendes und langsam wachsendes Oxid. Einige Metalle bilden diese selbsttätig, z. B. Aluminium. Ist dies nicht der Fall, können für den Einsatz Legierungselemente hinzugefügt werden, die das Wachstum eines dichten Oxides begünstigen. Generell gewünschte Oxide sind Aluminium-, Silizium- und Chromoxid, weil diese eine nahezu parabolische Oxidationskinetik besitzen. Die Einsatzbereiche unterscheiden sich u. a. durch die unterschiedliche Bildungskinetik in Abhängigkeit von der Temperatur und Reaktionen mit der Umgebungsatmosphäre: Unterhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$

zeichnen sich α -Aluminiumoxid und Chromoxid durch eine niedrige parabolische Oxidationskonstante aus (Abb. 2-15). Über ca. 1200 °C ist die Konstante von SiO_2 geringer als die von α -Aluminiumoxid. Eine Cr_2O_3 -Schicht beginnt sich bei diesen Temperaturen durch CrO_3 -Verdampfung bereits zu zersetzen. Folglich ist bei Temperaturen von über 1200 °C SiO_2 das bevorzugte Oxid. Diese Betrachtung gilt allerdings nur in trockener Luft. Denn Siliziumdioxid zeigt in wasserdampfhaltiger Atmosphäre eine erhöhte Regression durch die Bildung flüchtiger Si-Hydroxide [192]. Oft muss ein Kompromiss in der Anwendung gefunden werden.

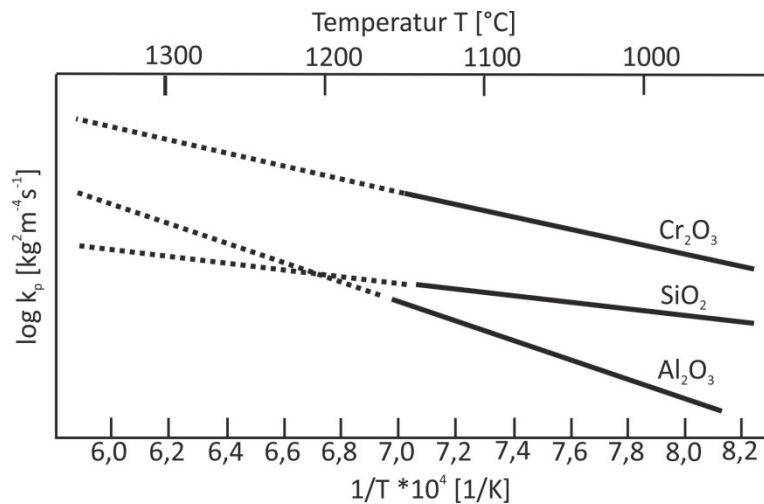


Abbildung 2-15: Arrhenius-Darstellung der parabolischen Wachstumskonstanten von Al_2O_3 , SiO_2 und Cr_2O_3 . Die Werte geben die Größenordnungen an [4, 206], und die gestrichelten Bereiche wurden extrapoliert.

2.4.2. Grundlagen der Entwicklung von Oxidationsschutzschichten für Hochtemperaturlegierungen

Bei der Entwicklung von Hochtemperaturlegierungen muss zwischen einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und einer Erhöhung des Oxidationswiderstandes abgewogen werden, da diese beiden Eigenschaften oft durch die Zugabe von Legierungselementen gegenläufig beeinflusst werden. Durch die Verwendung einer Schutzschicht kann dieses Dilemma teilweise gelöst werden. Indem eine – zwar oft sprödere – Phase außen auf die Hochtemperaturlegierung aufgebracht wird, welche einen effektiven Oxidationsschutz liefert. Die mechanischen Eigenschaften werden demgegenüber durch den Volumenwerkstoff, in diesem Fall die Hochtemperaturlegierung, bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass durch eine spröde Schicht die Rissinitiierung erleichtert werden kann, was den Ermüdungswiderstand herabsenkt. Außerdem muss auch der Volumenwerkstoff eine gewisse Fähigkeit aufweisen, schützende Oxide auszubilden (Notlaufeigenschaften), um zu verhindern, dass Schichtabplatzungen innerhalb kürzester Zeit zu Bauteilversagen führen.

Oxidationsschutzschichten werden nach Diffusions- und Auflageschichten unterschieden. Diffusionschichten werden durch Eindiffusion von Elementen hergestellt [4, 7]. Ein Beispiel ist die PtAl-Schicht aus der Packzementation. Auflageschichten werden oft durch PVD-Verfahren wie Plasmaspritzen und EB-PVD erzeugt. Nach der Abscheidung werden diese Schichten geätzt, um eine gewisse Diffusion und so Haftung mit dem Grundwerkstoff zu gewährleisten. Weitere Beispiele zu derzeit gängigen

Schutzschichten wurden bereits in der Einleitung Kapitel 1.1. beschrieben. Für jede Schutzschicht ist eine ausreichende Haftung zwischen Substrat und Schicht unerlässlich. Ebenso muss der thermische Ausdehnungskoeffizient ähnlich sein, sodass die Schichten während der Auslagerung keine Risse oder Ablätzungen bilden. Abbildung 2-16 stellt schematisch die Entwicklung von thermisch induzierten Spannungen beim Abkühlen von T_0 auf $T_1 < T_0$ eines Substrat-Schichtverbundes mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht $\alpha_{th,S}$ und Basismaterial $\alpha_{th,B}$ dar. Für die Betrachtung wird angenommen, dass $\alpha_S > \alpha_B$ und der Schichtverbund bei T_0 im spannungsfreien Zustand sind. Abbildung 2-16 zeigt schematisch den Schichtverbund in einer Richtung x: (a) im spannungsfreien Zustand, (b) den gedachten Fall der durch die Temperatur hervorgerufenen Verformung ohne Verbindung zwischen Schicht und Substrat sowie (c) den realen Fall mit Verformungsbehinderung $\sigma \neq 0$.

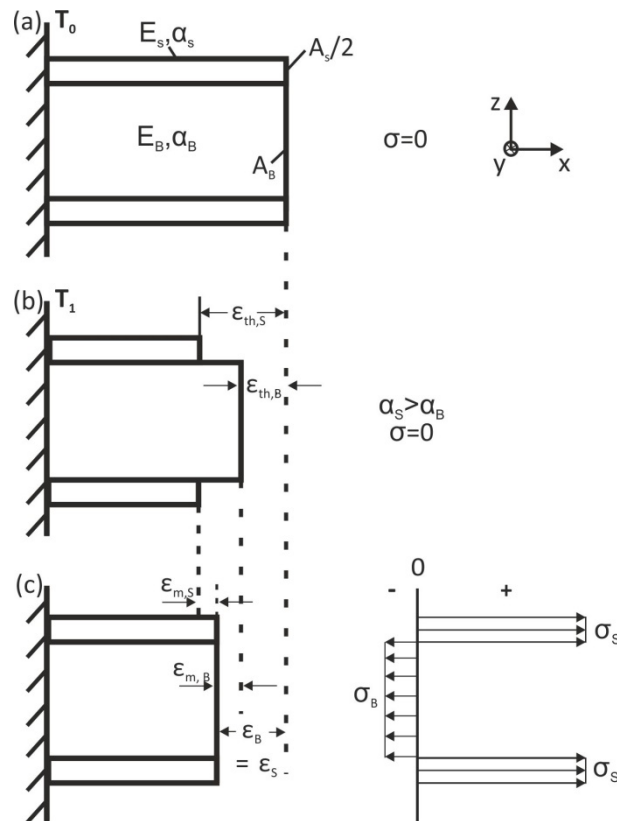


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Dehnungen beim Abkühlen einer Probe mit Beschichtung in einer Richtung im (a) spannungsfreien Zustand bei hoher Temperatur T_0 . (b) Darstellung des gedachten Falles der unbehinderten thermischen Schrumpfung auf T_1 ohne Kraftübertragung (c). Realer Fall mit gegenseitiger Verformungsbehinderung und idealisierter Spannungsverlauf über den Querschnitt, wobei $\epsilon_{m,S}$ und $\epsilon_{m,B}$ die mechanischen Dehnungsanteile der Schicht sind. [4]

Die makroskopische Dehnung der Schicht bzw. des Basismaterials $\epsilon_{S/B}$ ist über die thermische Dehnung $\epsilon_{th,S/B}$ und die mechanische Verformung $\epsilon_{m,S/B}$ gegeben.

$$\epsilon_{S/B} = \epsilon_{th,S/B} + \epsilon_{m,S/B} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{th,S/B} = \alpha_{S/B}(T_1 - T_0) \quad (20)$$

Durch die Kontraktion $\epsilon_{S/B}$ in Richtung x entstehen nach der Poisson-Bedingung Dehnungen in die Richtungen y, z. Die Dehnungskomponenten wurden in den drei Richtungen x, y und z aufsummiert und ergeben eine resultierende Dehnung nach Gleichung (21) für Schicht und Basismaterial $\epsilon_{S/B}$. Das Bauteil in Abbildung 2-16 kann sich in z-Richtung frei ausdehnen, daher sind diese Spannungen

vernachlässigbar, $\sigma_z \approx 0$. Für den Grundwerkstoff und die Schicht werden ein elastisches und quasiisotropes Verhalten angenommen, somit ist $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ bzw. $\sigma_x = \sigma_y$.

$$\varepsilon_{S/B} = \alpha_{S/B}(T_1 - T_0) + \frac{\sigma_{S/B}}{E_{S/B}} - \vartheta_{S/B} \frac{\sigma_{S/B}}{E_{S/B}} \quad (21)$$

$E_{S/B}$ ist der E-Modul der Schicht bzw. des Basiswerkstoffes. $\vartheta_{S/B}$ bezeichnet den Poisson-Koeffizienten der Schicht bzw. des Basiswerkstoffes.

Um die Spannungen im Schicht-Substrat-Verbund zu berechnen wurden die Randbedingungen aus dem Kräftegleichgewicht (Gl. 22) und der Verformungsbedingung (23) aufgestellt.

$$\sigma_B A_B + 2\sigma_S \frac{A_S}{2} = 0 \quad (22)$$

$$\varepsilon_S = \varepsilon_B \quad (23)$$

Wobei σ_B die Spannung im Basismaterial und σ_S die Spannungen in der Schicht bezeichnet. A_B und A_S stehen für die Querschnittsfläche von Basismaterial und Schicht.

Durch Einsetzen der Dehnung in Schicht und Basismaterial $\varepsilon_{S/B}$ aus Gleichung (21) in die Verformungsbedingung (23) ergeben sich die Spannungen in Schicht σ_S und Basismaterial σ_B .

$$\sigma_S = \frac{(T_1 - T_0) \cdot E_B (\alpha_B - \alpha_S)}{\frac{E_B}{E_S} (1 - \vartheta_S) + \frac{A_S}{A_B} (1 - \vartheta_B)} \quad \text{und} \quad \sigma_B = \frac{(T_1 - T_0) \cdot E_S (\alpha_S - \alpha_B)}{\frac{E_S}{E_B} (1 - \vartheta_B) + \frac{A_B}{A_S} (1 - \vartheta_S)} \quad (24)$$

Im vorliegenden System (Abb. 2-16) gilt $A_B \gg A_S$ und somit $A_S/A_B \approx 0$. Daraus folgt, dass die Spannung im Substrat aufgrund der Schichtverformung vernachlässigbar gering ist, $\sigma_B \approx 0$, und σ_S wird vereinfacht zu [4]:

$$\sigma_S = \frac{(T_1 - T_0) \cdot E_S (\alpha_B - \alpha_S)}{1 - \vartheta_S} \quad (25)$$

Neben Schichtversagen durch Abplatzung treten zwei weitere Arten auf:

- a. durch Reaktion mit der Umgebung (Oxidation),
- b. durch Diffusion zwischen Substrat und Schicht.

Die Oxidation (a.) läuft nach denselben Gesetzmäßigkeiten wie in Kapitel 2.4.1. beschrieben ab. Um Punkt (b.) entgegenzuwirken, werden Diffusionsbarrierschichten entwickelt und zwischen Schicht und Substrat aufgebracht. Außerdem sollen sich durch Interdiffusion keine schnell oxidierenden oder sehr spröden Phasen bilden. Für den Einsatz sind darüber hinaus eine gewisse Reparaturfähigkeit, lange Laufzeit und eine kostengünstige Herstellmethode von großer Bedeutung [4, 7, 9].

In der Literatur zu Schutzschichten wird beschrieben, dass dickere Schichten prinzipiell zu längeren Lebensdauern führen, weil das Reservoir an schichtbildenden Elementen größer ist [7]. Dies ist im Prinzip richtig, allerdings sollte ergänzt werden, dass auch die Reinheit, Zusammensetzung und Dichtheit der Schutzschicht von großer Bedeutung für die Lebensdauer sind.

3. Experimentelles

3.1. Herstellung von Oxidationsschutzschichten auf Mo-Si-B-Substraten mittels Magnetronspütern und Aufbau des Oxidationsprüfstandes

3.1.1. Substratmaterial, Probenvorbereitung und Probengeometrie

Das Substratmaterial für die Oxidationsproben bestand aus Molybdänsilizid-Legierungen. Der überwiegende Teil waren Proben aus mechanisch-legiertem Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-0,1Y₂O₃. Dieses Material wurde von Plansee SE (Reutte, Österreich) zur Verfügung gestellt [28]. Ein Einfluss der Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten wurde nicht festgestellt, daher werden diese Legierungen im Folgenden nicht mehr unterschieden und als Mo-9Si-8B bezeichnet. Die Mikrostruktur besteht, wie nach dem Zustandsdiagramm, Abb. 2-10, erwartet, aus den drei Phasen Mo₅Si, Mo₃Si und Mo₅SiB₂, wobei der Mo₅Si-Mischkristall ca. 50 Vol.-% ausmacht. Darüber hinaus sind SiO₂-Einschlüsse aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes von ca. 2000 ppm im Gefüge enthalten. Zum Vergleich der Schichthaftung und des Oxidationsverhaltens wurden ferner Substrate aus Mo-9Si-8B-1Zr verwendet. Dieses Material wurde durch „Field Assisted Sintering“ am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) hergestellt. Als Vorproben zum Einstellen der Sputter-Bedingungen und Zusammensetzung wurden Stahl-Substrate (Werkstoffnummer 1.4016) verwendet. Zur Analyse der Phasenbildung mittels Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction XRD) nach der Kristallisation wurde Mo-Blech als Substrat verwendet. Zum einen kommt es so zu keiner Diffusion mit weiteren Elementen, und eine Überlagerung von Reflexen der Mo₅SiB₂- und Mo₃Si-Phasen aus dem Mo-9Si-8B-Substrat wird ausgeschlossen. Zum anderen fluoresziert Molybdän im Gegensatz zu Eisen nicht unter Cu K_α-Strahlung, hierdurch können auch Reflexe geringerer Intensität aufgelöst werden.

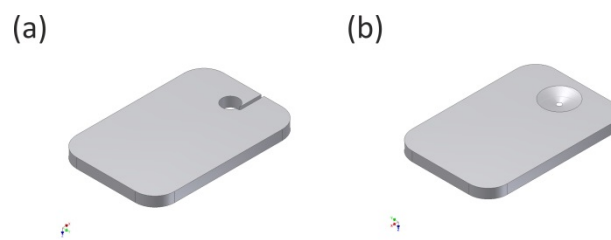


Abbildung 3-1: Geometrie der Oxidationsproben (a) Bohrung mit festem Durchmesser und (b) konisch zulaufende Bohrung

Aus den jeweiligen Volumenmaterialien wurden Proben über Drahterosion mit den Maßen 15 x 10 x 2 mm³ oder 15 x 10 x 1 mm³ hergestellt. Die Abmessungen wurden an die Probegeometrie, welche in der Dissertation von Steffen Burk [45] beschrieben ist, angepasst. Um die Proben in der Beschichtungskammer zu befestigen, benötigen diese eine Bohrung. Hierfür wurden zwei Geometrien gewählt: Die erste, mit 1,7 mm Durchmesser, wurde bei der Drahterosion direkt mit eingebracht (Abb. 3.1.a). Zur Befestigung wurde ein 1 mm dicker Stahldraht benutzt. Aufgrund dieser Geometrie wurde in der Bohrung deutlich weniger Oxidationsschutzschicht abgeschieden. In den Oxidationsexperimenten verhalten sich unbeschichtete und beschichtete Bereiche unterschiedlich, insbesondere beeinflusst das Substrat aufgrund seines unterschiedlichen Oxidationsverhaltens im Vergleich zur Schutzschicht die Massenänderung der Proben. Um diesen Einfluss zu minimieren,

wurde die Geometrie der Bohrung verändert. Durch einen Hartstoffbohrer wurde diese von beiden Seiten mit konisch-zulaufendem Durchmesser eingebracht (Abb. 3-1b). Diese Proben waren an einem 0,05 mm dünnen Stahldraht in der Beschichtungskammer befestigt. Durch dieses Verfahren konnte die Probe vollständig und relativ gleichmäßig beschichtet werden und folglich die Massenänderung durch Oxidation der Schicht weitestgehend ohne störende Einflüsse des Substrates analysiert werden.

Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mit 500, 800, 1200 und 2500 grit SiC-Schleifpapier behandelt. Im Anschluss wurden diese mit Aceton abgewischt und im Ultraschall mit Ethanol sowie anschließend in destilliertem Wasser jeweils für 5 min gereinigt. Abschließend wurden die Proben in strömender 70 °C warmer Luft getrocknet.

3.1.2. Beschichtungen mittels Magnetronspütern

Alle Schichten wurden in einer Vakuumbeschichtungsanlage IMPAX 1000 HT von SVS Vacuum Technologies GmbH (Karlstadt, Deutschland) hergestellt. Diese verfügt über vier Kathoden, Kathodenblenden und ein Planetengetriebe mit dreifacher Rotation. Alle Kathoden können mit DC und gepulstem DC über eine Pinnacle™-Spannungsquelle von Advanced Energy Industries GmbH (Metzingen, Deutschland) angesteuert werden. Die Kammer kann auf bis zu 400 °C geheizt werden, und es kann eine Substrat-Bias-Spannung zwischen +/- 800 V angelegt werden.

Tabelle 3-1: Beschichtungsdetails der IMPAX 1000 HT sowie Schichtraten (fl. = floatend). „Floatend“ bedeutet, dass der Probenhalter mit keinem anderen Bauteil der Kammer leitend verbunden ist.

Ist-Zusammensetzung	Target-Parameter							Kammer-Temperatur	Bias-Spg.	Schicht-Rate	
	[At.-%]	Mo	Al	Ti	Si	Si	SiB ₂				B
Mo-77Al		1,1 kW	3,5 kW						128	fl.	2,2
Mo-73Si		0,2 kW			1,05 kW	1,05 kW			122	fl.	1,5
Mo-73Si		0,2 kW			1,05 kW	1,05 kW			380	fl.	1,5
Mo-48Si-26Al		0,5 kW	0,4 kW		0,7 kW	0,7 kW			200	fl.	1
Mo-48Si-26Al		0,5 kW	0,4 kW		0,7 kW	0,7 kW			300	fl.	1
Mo-48Si-26Al		0,5 kW	0,4 kW		0,7 kW	0,7 kW			400	fl.	1
Mo-61Si-8Al		0,95 A	0,45 A		0,85 kW	0,85 kW			130	fl.	1,14
Mo-65Si-5Al		0,95 A	0,34 A		0,95 kW	0,95 kW			150	fl.	1,14
Mo-54Si-14Al		1,9 A	0,28 A		0,8 kW	0,8 kW			144	fl.	1,14
Mo-12Si-25B		0,5 kW					1		110	0	0,42
Mo-12Si-25B		0,55 kW					1		108	-30	0,42
Mo-12Si-25B		0,55 kW					1		111	-100	0,42
Mo-55Si-10B		0,2 kW			1 kW		1	630 V	127	fl.	0,65
Mo-45Si-25B		0,2 kW			1 kW		1 kW	1,1 kW	170	fl.	0,77
Mo-29Si-15B		0,65 kW			1 kW		0,8 kW	610 V	122	fl.	0,75
Mo-70Si-21Ti		0,52 A		0,62 kW	1 kW	0,9 kW			135	fl.	1,2
Mo-65Si-18Ti		0,65 A		0,5 kW	1 kW	0,9 kW			136	fl.	1,2

Vor der Schichtabscheidung durch Magnetronsputtern wurden die Proben bei 300 W mittels HF-Ionenätzen in der Beschichtungskammer gereinigt. Als Target-Materialien wurden Molybdän, Aluminium, Titan, Silizium, Siliziumdiborid und Bor verwendet. Die metallischen Mo-, Al- und Ti-Targets wurden jeweils mit DC-Anregung abgetragen. Aufgrund der geringeren Leitfähigkeit der Si-, SiB₂- und B-Targets wurde bei diesen eine gepulste DC-Spannungsquelle verwendet. Die jeweiligen Target-Leistungen, Kammertemperaturen und Substrat-Bias-Spannungen für die einzelnen Schichtsysteme sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Der Arbeitsdruck betrug $5,2 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einem Argonfluss von 300 ml/min. Die Proben rotierten während der Beschichtung um drei Achsen mit 20 Umdrehungen pro Minute.

Die „Triode Sputtering“-Schichten wurden im Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales ONERA (Palaiseau, Paris, Frankreich) durch Herrn Stéphane Landais in einem Eigenbau der ONERA von einem Molybdän-disilizid-Target abgeschieden. Die Details der Beschichtungen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Als Substrat diente Mo-9Si-8B.

Tabelle 3-2: Beschichtungsdetails der „Labor-Triode-Sputtering-Anlage“

Ist-Zusammensetzung	Target-Leistung	Substrat-Temperatur
[At.-%]	[W/cm ²]	[°C]
Mo-65Si	3,1	380
Mo-65Si	3,1	250
Mo-65Si	1,55	180

3.1.3. Vorauslagerung im Vakuum und quasi-isotherme Oxidationsversuche

Alle Schichten waren nach der Beschichtung röntgen-amorph. Um kristalline Phasen auszubilden, wurden die Proben unter stark vermindertem Druck von $1-2 \cdot 10^{-5}$ mbar oder in einer Argon-Wasserstoffatmosphäre (5 Vol.-% H₂) geglüht. Hierzu wurde ein Hochvakuumofen MOV241T der Firma PVA Löt- und Werkstofftechnik GmbH (Wettenberg, Deutschland) verwandt. Die Aufheizrate betrug bei jeder Glühung 3 K/min. Der Ofen kühlte im Austausch mit der Umgebung über Nacht wieder auf Raumtemperatur ab. Die Haltezeiten lagen zwischen 2 und 40 h und die Temperaturen zwischen 725 und 1300 °C. Genaue Angaben sind im Kapitel 4 und 5 vermerkt.

Die Oxidationsversuche wurden in einem Kammerofen LM-412.27 Linn High Therm GmbH (Bad Frankenberg, Deutschland) mit aktiver Abluft oder einem LV9/11 P330 der Nabetherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) mit passivier Abluft durchgeführt. Die Abluft wurde genutzt, um die MoO₃-Dämpfe abzuführen. Zunächst wurde der Ofen innerhalb von 2 h auf 800 °C vorgeheizt, dann wurden die Proben, welche in einem Al₂O₃-Schiffchen lagen, in die vorgeheizte Ofenkammer gestellt. Mit einer Aufheizrate von 12 K/min heizte der Ofen auf die gewünschte Testtemperatur hoch. Die Proben wurden entweder bei 800, 1000 oder 1300 °C ausgelagert. Die Haltezeit lag jeweils bei 10 h. Danach kühlte der Ofen über Nacht wieder auf Raumtemperatur ab, und die Proben wurden zum Wiegen entnommen (Abb. 3-2). Hierauf folgte der zweite Zyklus nach dem gleichen Ablauf. Die Proben wurden so maximal 10 Zyklen (100 h Oxidationszeit) getestet. Nach 20 und 60 h wurde jeweils eine Probe entnommen.

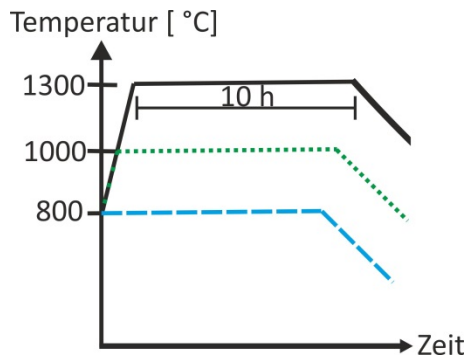


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes der Oxidationsexperimente bei 800, 1000 und 1300 °C

3.2. Schichtcharakterisierungen

Die beschichteten Mo-Si-B-Substrate wurden nach der Beschichtung mit einem Messschieber vermessen, mit einer Feinwaage vor und nach der Oxidation gewogen und zu verschiedenen Zeitpunkten fotografiert. Alle weiteren Analysemethoden werden im Folgenden erläutert.

3.2.1. Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Alle GD-OES-Messungen wurden an Geräten der Firma Spectruma Analytik GmbH (Hof, Deutschland) mit einem Anodendurchmesser von 2,5 mm durchgeführt. Am Institut für Werkstoff-Forschung (DLR, Köln) stand ein Gerät vom Typ GDA650 mit vier CCD-Detektoren zu Verfügung. Auf dem ersten CCD-Chip wird aufgrund der spektralen Empfindlichkeit nur eine geringe Intensität gemessen. Auf diesem liegt die einzige zur Verfügung stehende Sauerstoff-Linie (130 nm). Aufgrund der milden Anregungsbedingungen, welche zur Analyse dünner Schichten nötig sind, ist die Intensität des Sauerstoffes in den Oxidschichten für eine Detektion zu gering. Daher wurde der überwiegende Teil der Schichten ohne Sauerstoff im Tiefenprofil analysiert. Um die Zusammensetzung der Oxidschicht genauer zu untersuchen, wurden an ausgewählten Proben Tiefenprofilanalysen mit einem Gerät vom Typ GDA 750 mit Photomultiplier(PMT)-Detektoren am Institut für Komplexe Materialien (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden) durchgeführt.

3.2.1.1. Anpassung der Anregungsbedingungen

Vor der Analyse wurden die Sputter-Parameter an das Mo-9Si-8B-Substrat und die Schichtmaterialien angepasst. Hierzu wurden Spannung, Strom, Druck und Pulsparameter in einer HF-Anregung im Hinblick auf Intensität der interessierenden Elemente (außer Sauerstoff) und auf das Kraterprofil variiert. Die Sputter-Krater wurden mit einem optischen Profilometer MicroProf (Fries Research and Technology GmbH, Bergisch-Gladbach, Deutschland) mit chromatischem Weißlichtsensor vermessen. Die Messgenauigkeit in der Tiefe betrug ca. 20 nm. Einzelheiten zur Entwicklung der

Anregungsparameter sind in Kapitel 4.4.1. beschrieben. Die Parameter der einzelnen Methoden sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Die Abkürzungen (I)-(IV) werden im Folgenden für die Anregungsbedingungen verwendet.

Tabelle 3-3: Übersicht der Anregungsbedingungen an der GDA650 und GDA750 zur Analyse und Kalibration

Modus	Gerät	Spannung	Strom	Druck	Pulsparameter
I. Gepulst HF	GDA650	650 V		2,5 hPa	500 Hz, 40 % Tastgrad
II. Kontinuierlich HF	GDA650	650 V		2,5 hPa	
III. Kontinuierlich DC	GDA650	675 V	8,5 mA		
IV. Kontinuierlich HF	GDA750	500 V		2,5 hPa	
V. Kontinuierlich DC	GDA750	785 V	10,2 mA		

3.2.1.2. Kalibration der GD-OES

Zur Kalibration der Geräte mit HF-Methoden wurden zwei verschiedene Ansätze verwandt:

- a. Kalibration über externe Standards,
- b. Kalibration über interne Standards.

Zu Beginn der Arbeit wurde die GDA650 mit CCD-Detektor über externe Standards (Anhang C) kalibriert. Hiermit wurden alle Schichten entwickelt und über die gesamte Arbeit mit der gepulsten Methode (I) analysiert. Die gepulste Methode liefert eine geringere Sputter-Rate, dies bedeutet für den verhältnismäßig trägeren CCD-Detektor mehr Auslesezeit. Um den Sauerstoff an einigen ausgewählten Proben messen zu können, wurden die borhaltigen, doppelagigen Schichtsysteme am Institut für Komplexe Materialien mit der GDA750 analysiert. Dieses Gerät wurde über interne Standards (Anhang C) unter Verwendung von (V) kalibriert und aufgrund des schnelleren PMT-Detektors mit kontinuierlichen HF- Bedingungen (IV) die Schichten vermessen. Um eine Vergleichbarkeit der verwendeten Methoden zu erhalten, wurde daraufhin auch die Methode an der GDA650 am Institut für Werkstoff-Forschung über interne Standards mit den Bedingungen (III) kalibriert. In beiden Fällen wurden dieselben Kalibrationsproben verwandt. Im Folgenden wird der Ablauf der beiden Kalibrationsansätze erläutert.

3.2.1.2.1. Ansatz a.: Kalibration über externe Standards

Als Grundlage der Quantifizierung an der GDA650 dient die Kalibration des Gerätes durch die Firma Spectrum Analytik GmbH (Dezember 2007) mit Kalibrationsbedingungen von 800 V und 12 mA sowie Anregungsbedingungen von 750 V und 2,5 hPa. Daraus wurde eine modifizierte Methode für Mo-Si-B-Materialien durch die Anpassung der Ergebnisse an eine Mo-9Si-8B-Substratprobe (externer Standard) erstellt. Zusätzlich zur Mo-9Si-8B Probe wurde auch reines Molybdän als Standard hinzugefügt, indem diese Proben nachträglich mit 750 V und 2,5 hPa eingemessen wurden. Eine Liste aller verwendeten Standards findet sich in Anhang C.

Durch die fortwährende Verunreinigung des Linsensystems aufgrund der durchzuführenden Messungen ist in bestimmten Abständen eine Rekalibration notwendig. Bei der Rekalibration wird die gemessene Intensität in eine „wahre“ Intensität umgewandelt, welche dann durch das Kalibrationspolynom in die Konzentration umgerechnet wird. Eine Rekalibration macht es somit auch möglich, die Anregungsparameter zu verändern, wenn mit diesen rekalibriert wurde. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um die Kalibration auf die modifizierten Anregungsparameter (I und II) zu übertragen.

3.2.1.2.2. Ansatz b.: Kalibration über interne Standards

Die Theorie zur Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mittels GD-OES wurde für DC-Entladungen erarbeitet [84, 85]. Daher sollen Kalibrationsproben (interne Standards) mit DC-Bedienungen eingemessen werden. Wird die eigentliche Messung, wie im vorliegenden Fall, unter HF-Bedienungen durchgeführt, schlagen Bengtson et al. [85] vor, ähnliche DC-Anregungsparameter für die Kalibration zu wählen. Dies heißt, dass die Intensität von Argon oder/und dem Analyten in der HF-Anregung bestimmt wird. Danach wird über Variation von Strom und Spannung eine ähnliche Intensität für die gewählten Linien im DC-Modus gefunden. Mit diesen Bedingungen werden dann die Kalibrationsproben eingemessen.

In diesem Fall wurden die Linien von Si und Ar gewählt, Werte ermittelt und mit den entsprechenden DC-Parametern (III bzw. V) die Kalibrationsproben mit Ti oder Fe-Matrix eingemessen. Alle Kalibrationsproben wurden 50 s vorgespüttet und dann innerhalb von 30 s das Signal aufgezeichnet. Diese Werte wurden durch eine Abbauratenkorrektur [207] matrixunabhängig berechnet. Bei der HF-Anregung (II bzw. IV) wurden die Spannung und der Druck und bei DC der Strom konstant gehalten und die Spannung entsprechend geregelt.

3.2.1.2.3. Abbauratenfaktor (ARF)

Bei beiden Methoden wurde die Mo-9Si-8B-Substratprobe als Kalibrationsprobe hinzugefügt. Hierzu wurde die Zusammensetzung nasschemisch vom Revierlabor Bochum (Anhang D) und die inverse relative Sputter-Rate q_e bzw. der Abbauratenfaktor (ARF) über Gleichung (26) bestimmt. Dieser Wert muss für die Analyse verwendet werden, da die Software der Firma Spectruma Analytik GmbH damit arbeitet.

$$ARF = \frac{m_{Standard}}{m_{Probe}} \quad (26)$$

Als Standard diente unlegierter Stahl mit einer Dichte ρ_e von 7,85 g/cm³ [208]. Die Mo-9Si-8B-Probe hat eine Dichte von 9,37 g/cm³. Beide Proben wurden für $t_s = 5 \text{ min}$ in einer DC-Anregung mit 785 V und 10,2 mA gesputtert. Im Anschluss wurde die Kratertiefe h mit Hilfe des Profilometers zu 16 μm für Stahl und 21 μm für die Mo-Legierungen bestimmt. Zur Berechnung der abgesputterten Massen m wurde ein zylindrischer Krater angenommen. Dessen Volumen V_{Zyl} wurde über Gleichung (4)

errechnet. Über die Dichteformel Gleichung (5) wurden die abgesputterten Massen m_{Standard} und m_{Probe} bestimmt. d entspricht dem Kraterdurchmesser (2,5 cm).

3.2.1.2.4. Berechnung der Abweichungen

Um die Abweichungen zwischen den verwendeten Geräten ϵ (*Gerät*) und zwischen den Kalibrationsmethoden ϵ (*Methode*) bewerten zu können, wurden die mittleren Abweichungen ϵ nach Gleichung (27) und (28) bestimmt. Hierzu wurden vier Schichten $M1 - 4$ mit unterschiedlichen Gehalten an Mo, Si und B auf Stahlsubstraten sowie das Substratmaterial $M5$ unter den jeweiligen Bedingungen gemessen. Aus den jeweiligen Tiefenprofilen wurde für jede analysierte Wellenlänge $E1$ für Mo386, $E2$ für S288 und $E3$ für B209 der Mittelwert $x(\text{Material}, \text{Element})_{\text{Gerät}}^{\text{Kalibration}}$ berechnet, so dass pro Gerät und Kalibrationsmethode $n = 15$ Werte miteinbezogen wurden.

$$\epsilon(\text{Gerät}) = \frac{1}{n} \sum_{M,E=1}^{M=5, E=3} |x(M, E)_{GDA650}^b - x(M, E)_{GDA750}^b| \quad (27)$$

$$\epsilon(\text{Methode}) = \frac{1}{n} \sum_{M,E=1}^{M=5, E=3} |x(M, E)_a^{GDA650} - x(M, E)_b^{GDA650}| \quad (28)$$

3.2.2. Analysen mit der Mikrosonde

Als ergänzende Methode zur Quantifizierung von Bor mit höheren lateralen Auflösungen wurden Querschliffe in einer Mikrosonde JXA-8100 (Jeol Germany GmbH, Eching, Deutschland) und einer Mikrosonde JXA-8530F (Jeol Mexiko SA, Mexiko City, Mexiko) untersucht. Allerdings konnten die Peaks von Molybdän M_{ζ} und Bor K_{α} im Spektrum des LDE2-Kristalls (Abb. 3-3) nicht getrennt werden, da der Abstand der Peak-Maxima zu gering ist.

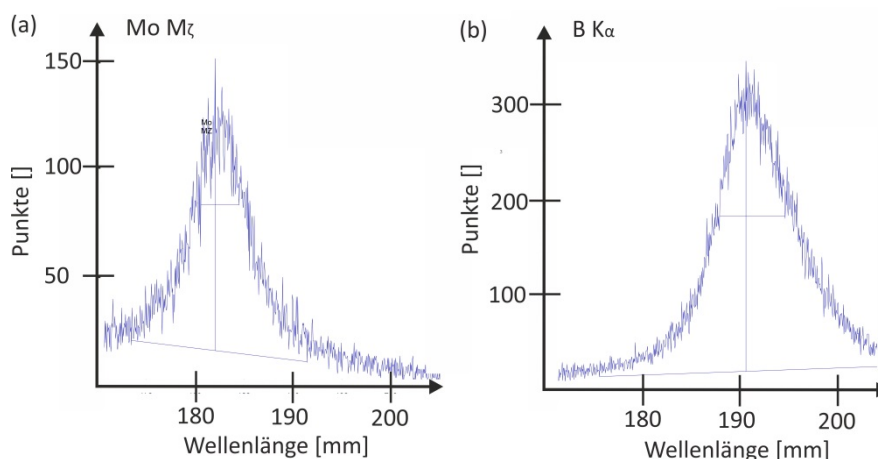


Abbildung 3-3: Spektrum des LDE2-Kristalls bei Messungen (a) des Mo-Standards und (b) des B-Standards mit jeweils 15 kV am JXA-8530F zur Verdeutlichung der Überlagerung

Daher wurde zunächst ein Spektrum über den interessanten Bereich aufgenommen, danach das Gerät mit dichten Elementstandards kalibriert, die eigentliche Messung durchgeführt und die absoluten Werte der Elementgehalte bis auf Bor bestimmt. Der fehlende Teil zu 100 % wurde Bor

zugerechnet. War kein Molybdän in dem interessanten Bereich vorhanden, konnte Bor direkt quantifiziert werden. Die Proben wurden wie für die rasterelektronenmikroskopische Analyse (Kapitel 3.2.4. Probenpräparation und Rasterelektronenmikroskopie) vorbereitet, allerdings nicht mit Platin beschichtet. Alle Messungen wurden bei 15 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt.

3.2.3. Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD)

Röntgenfeinstrukturanalysen wurden in einem Diffraktometer D5000 von Siemens (München, Deutschland) durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie. Hierbei ist die Eindringtiefe des Röntgenstrahls beugungswinkelabhängig, was bei der Schichtanalyse zu Abweichungen von den Intensitätsverhältnissen im Vergleich zu Pulvermessungen und somit zu den Pattern der Datenbank führt. Bei der Auswertung mit DiffracPlus EVA (Bruker Cooperation, USA) und Datenbanken (PDF, COD) wurden daher die Intensitätsverhältnisse nicht mitberücksichtigt, sondern nur die Reflexlagen. Auch eine Quantifizierung der Phasenanteile durch eine Rietveld-Analyse war daher nicht möglich.

3.2.4. Probenpräparation und Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Je nach Zustand wurden die Proben unterschiedlich stabilisiert, bevor sie für die REM-Untersuchung vorbereitet wurden. Proben nach der Beschichtung wurden mit einer Diamanttrennscheibe in der Mitte durchgesägt und im Anschluss mit Gold oder Platin besputtert, um die Oberfläche für die anschließende galvanische Beschichtung mit Kupfer vorzubereiten. Es wurden ca. 10–30 µm Kupfer abgeschieden, um die Schicht während des Einbettens gegen Kantenabbrüche zu schützen. Bereits oxidierte Proben wurden ohne Trennvorgang besputtert und verkupfert. Proben mit stark poröser Oxidschicht wurden mittels Epoxidharz stabilisiert und dann gesägt.

Im Anschluss an die Schichtstabilisierung wurden die Proben warm in ein leitfähiges Harz eingebettet und bis 2500 grit SiC-Schleifpapier geschliffen. Darauf folgte die automatische Politur mit 3 µm Diamant-Suspension (Struers GmbH, Willich, Deutschland) und einer wässrigen 0,04 µm SiO₂-Suspension (OP-S, Struers GmbH, Willich, Deutschland) bei einem Anpressdruck von jeweils 30 N für 2 min. Danach wurden die Proben mit herkömmlicher Flüssigseife und Wasser für 15 min auf einem sauberen Polierruch gereinigt. Die Schliffe wurden getrocknet und mit Platin bedampft, um eine Analyse ohne Aufladung zu ermöglichen.

Alle Analysen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop D5000 (Zeiss, Jena, Deutschland) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Kontraste und Informationstiefen wurden verschiedene Detektoren und Einstellungen für die einzelnen Fragestellungen benutzt. Im Einzelnen standen zwei Sekundärelektronen(SE)-Detektoren zur Verfügung (SE1 (InLense) und SE2) sowie zwei Detektoren zur Analyse der rückgestreuten Elektronen (Angle Selective Backscatter (ASB)- und Energy and Angle Selective Backscatter (ESB)- Detektor). Der jeweilige Detektortyp wird in den Bildbeschriftungen in Kapitel 4 und 5 mit SE für Sekundärelektronen und BSE für Rückstreuerelektronen gekennzeichnet. Die Eindringtiefe nach Kanaya und Okayma [209] liegt für

eine Beschleunigungsspannung von 5 kV zwischen 0,14 und 0,47 μm bzw. für 15 kV zwischen 0,85 und 2,91 μm . Angenommen wurden Massen von Mo für die untere und Si für die obere Schranke. Tabelle 3-4 gibt einen Überblick der Einstellungen. Neben den Detektoren zur Bildaufnahme war ein energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-Detektor (INCA PentaFETx3, Oxford Instruments, Oxfordshire, Groß Britannien) mit einem ultra-dünnen Beryllium-Fenster vorhanden. Mit diesem konnte quantitativ mit der Software INCA 4.12 die Zusammensetzung der Schichten und einzelner Phasen bestimmt werden. Bor und Sauerstoff konnten nicht zuverlässig quantifiziert werden. Die Reflexlage wurde vor der Messung mit einem Co-Standard angepasst.

Tabelle 3-4: Übersicht der Messparameter und Detektoren am REM

Detektor	Arbeitsabstand [mm]	Beschleunigungs- spannung [kV]	Kontrast
SE 1 (InLens)	3–4	5	Topographie
SE 2	10	5	Topographie
ASB	8–10	15	Element
ESB	3–4	5	Element
EDX	10	15	

3.2.5. Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und TEM-Analyse

Zur Analyse feiner Ausscheidungen in den Oxidationsschutzschichten der Zusammensetzung Mo-55Si-10B auf Mo-9Si-8B-Substraten wurde mittels „Focused Ion Beam (FIB)“-Technik am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen eine ca. 10 μm lange, 5 μm breite und wenige Nanometer dicke Lamelle aus dem metallographisch präparierten Querschliff der entsprechenden Probe entnommen. Zur Analyse wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vom Typ Tecnai F30 TEM/STEM der Firma FEI (Hillsboro, USA) verwendet. Die Beugungsbilder wurden mittels Feinbereichsbeugung (selected area diffraction SAD) erzeugt und mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Zur Auswertung der Beugungsbilder wurden die Software Digital Micrograph und Image J verwendet. Für Elementanalysen stand ein fensterloser EDX-Detektor zur Verfügung.

4. Ergebnisse und Diskussion der Schichtabscheidung und GD-OES-Analyse

Die Kapitel 4 und 5 beinhalten die gesamten Ergebnisse und deren Diskussion. Kapitel 4 befasst sich zum einen mit Vorstudien zu den Abscheideparametern der Oxidationsschutzschichten und deren Kristallisation. Zum anderen wird die Methodenentwicklung an der GD-OES und deren Einfluss auf die Quantifizierung der borhaltigen Schichten betrachtet. Auf die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse wird in Kapitel 5 aufgebaut.

4.1. Einfluss der Sputter-Parameter auf die Schichtmorphologie

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den Untersuchungen der Oxidationseigenschaften von beschichteten Mo-9Si-8B-Proben. Um Schichten möglichst hoher Güte mittels Magnetronspütern herstellen zu können, ist ein Grundverständnis der Schichtabscheidung nötig. Hierzu wurde an ausgewählten Schichten der Einfluss der Sputter-Parameter analysiert und die hieraus gewonnenen Erkenntnisse auf die anderen Schichtsysteme übertragen. Als Basissystem wurde MoSi₂ ausgewählt, da diese Phase in den meisten Oxidationsschutzschichten, welche in dieser Arbeit analysiert wurden, vorkommt. Als Legierungselemente wurden Aluminium und Bor ausgewählt. Analysiert wurden der Zusammenhang zwischen Abscheideparametern (Kammertemperatur und Bias-Spannung) und Schichtmorphologie sowie der Einfluss der Schichtzusammensetzung auf die Morphologie der Schicht. Um die Auswirkungen eines alternativen Sputter-Verfahrens auf die Morphologie bewerten zu können, wurde auch eine MoSi₂-Schicht mittels „Triode-Sputtering“ abgeschieden.

4.1.1. Einfluss der Temperatur und des Abscheideverfahrens auf die Schichtmorphologie

Eine erhöhte Substrat-/Kammertemperatur steigert die Adatommobilität der gesputterten Targetatome auf den Substraten, was dichtere Schichten erzeugt [53, 54]. Um diesen Zusammenhang für die mittels Magnetronspütern hergestellten Schichten zu überprüfen, wurden 5 µm dicke Schichten bei Kammertemperaturen zwischen ca. 120 °C (Temperatur ohne Kammerheizung) und 400 °C (maximale Kammertemperatur) in der IMPAX 1000 HT hergestellt. Die Zusammensetzungen der beiden hergestellten Schichten nach der Abscheidung sind gemäß EDX-Analyse Mo-73Si und Mo-48Si-26Al. Zur Synthese wurden elementare Targets verwendet. Abbildung 4-1 zeigt die Mo-73Si-Schicht nach Abscheidung bei 122 und bei 380 °C. Die Morphologie ist in beiden Fällen kolumnar, wobei die Kolumnenbreite mit zunehmender Temperatur steigt. Qualitativ sind die Schichten dicht, da keine Poren oder Risse zwischen den Kolumnen entstanden sind. Laut XRD-Analyse sind die Schichten nach der Abscheidung amorph.

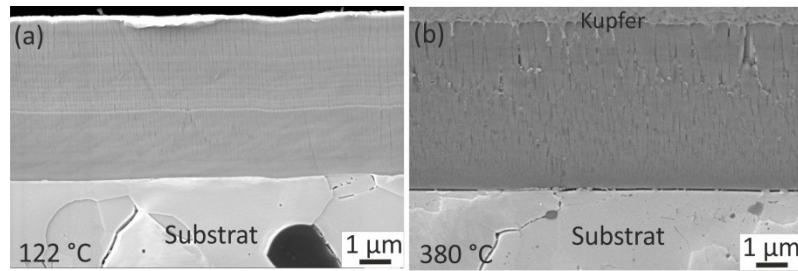


Abbildung 4-1: SE-Aufnahmen der Mo-73Si-Schichten auf Mo-9Si-8B bei einer Kammertemperatur von (a) 122 °C und (b) 380 °C hergestellt durch Magnetronspütern

Der Einfluss des Legierungselementes Aluminium wird in Abbildung 4-2 deutlich: Die Kolonnen werden auch hier mit erhöhter Temperatur breiter, und die kegelige Form nimmt zu. Bei einer Kammertemperatur von 400 °C sind die Kegel deutlich ausgeprägt, sodass die interkolumnaren Zwischenräume größer sind und die Schichtdicke steigt. Anhand von EDX-Punktanalysen wurde in jeder Mo-48Si-26Al-Schicht eine homogene Zusammensetzung gemessen. Mittels der Schichtabscheidung durch Magnetronspütern war es nicht möglich, durch eine Erhöhung der Temperatur bis auf die anlagenspezifische Maximaltemperatur kolonnenfreie, dichte Schichten aus Mo-73Si und Mo-48Si-26Al auf Mo-9Si-8B abzuscheiden.

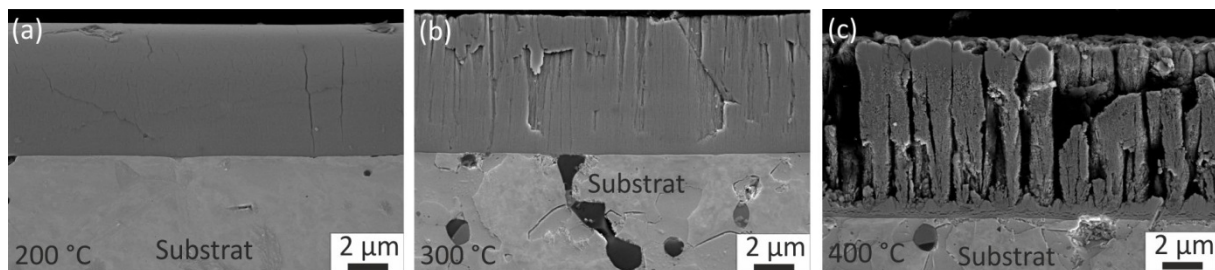


Abbildung 4-2: SE-Aufnahmen der Mo-48Si-26Al-Schichten auf Mo-9Si-8B, die bei einer Kammertemperatur von (a) 200 °C, (b) 300 °C und (c) 400 °C durch Magnetronspütern hergestellt wurden

Eine Weiterentwicklung dieses Abscheideverfahrens ist das „Triode-Sputtering“. Mit diesem Verfahren wird die Ionendichte der gesputterten Targetatome im Vergleich zum Magnetronspütern gesteigert. Dies erhöht neben der Temperatur zusätzlich die Adatommobilität [62] (siehe auch Kapitel 2.1.1.2.). Anhand einer Vergleichsstudie mit MoSi₂-Schichten wurde der Einfluss dieser Methode auf die Schichtmorphologie untersucht. Hierzu wurden 5 µm dicke Mo-67Si-Schichten (laut EDX-Analyse) bei Substrattemperaturen zwischen 180 und 380 °C mittels „Triode-Sputtering“ abgeschieden. Abbildung 4-3 zeigt die Morphologie der Schichten nach Abscheidung bei 250 und 380 °C sowie die Röntgen-Diffraktogramme dieser Schichten. Die Morphologie der bei 180 und 250 °C abgeschiedenen Schichten ist identisch, daher wird in Abbildung 4-3 nur die Mikrostruktur der Schicht bei 250 °C gezeigt.

Alle Mo-67Si-Schichten sind dicht und kolonnenfrei. Die XRD-Analyse der Schichten zeigt, dass bei einer Abscheidetemperatur von 380 °C die MoSi₂-Schichten im kristallinen Zustand aufwachsen. Im Diffraktogramm sind außerdem die Reflexe von Mo₅S und Mo₅SiB₂ des Substrates zu erkennen.

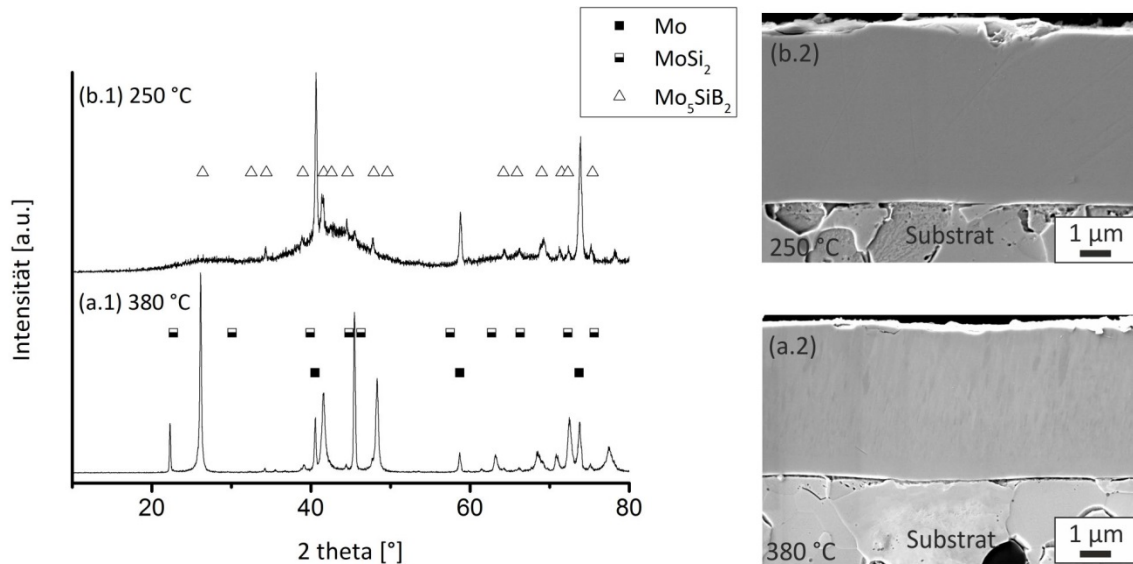


Abbildung 4-3: Diffraktogramm und SE-Aufnahmen der Mo-67Si-Schichten auf Mo-9Si-8B-Substraten, die durch „Triode-Sputtering“ bei (a) 380 °C und (b) 250 °C abgeschieden wurden

4.1.2. Einfluss der Bias-Spannung und des „Bias-Randes“

Eine weitere Möglichkeit, dichtere Schichten mittels Magnetronsputtern herzustellen, ist das Anlegen einer negativen Bias-Spannung an die Substrate [23, 51]. Auf diese Weise wird das Bombardement durch Ar-Ionen erhöht, was wiederum die Adatommobilität steigert. Da, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eine Temperaturerhöhung nicht zu dichteren Schichten geführt hat, wurde versucht, die Morphologie der Mo_5SiB_2 -Diffusionsbarrierschichten mittels erhöhter Bias-Spannung zu verbessern. Dieses System wurde ausgewählt, da nur durch dichte Schichten eine effektive Diffusionsbarriere erzielt werden kann. Die Mo-12Si-25B-Schichten wurden bei einer Bias-Spannung von 0 V und -30 V abgeschieden. Laut GD-OES-Analyse wird die Zusammensetzung der Schicht nicht von der Bias-Spannung beeinflusst. Auch das Diffraktogramm zeigt in beiden Fällen amorphe Schichten. Der Einfluss der Bias-Spannung wird allerdings in REM-Querschliffen in Abbildung 4-4 deutlich. Die 500 nm dicken Schichten sind bei einer Bias-Spannung von 0 V von Wachstumsfehlern durchzogen. Durch Anlegen eines negativen Potentials an die Substrate von -30 V verschwinden diese Fehler, und eine dichte Schicht entsteht. Mit zunehmender Schichtdicke auf 2 µm tritt auch mit einer Bias-Spannung von -30 V die stängelige Struktur wieder auf.

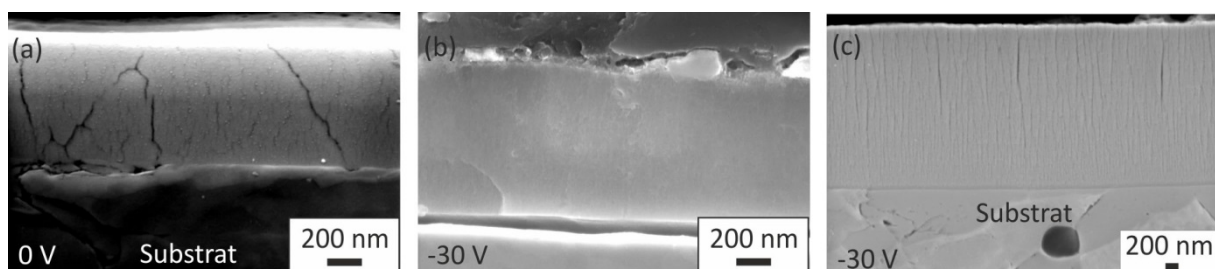


Abbildung 4-4: SE-Aufnahmen der Mo_5SiB_2 -Schichten, die bei angelegten Bias-Spannungen von (a) 0 V sowie (b und c) -30 V hergestellt wurden.

Eine höhere Bias-Spannung wäre zwar mit der Sputter-Anlage möglich, wurde allerdings nicht getestet, da nach Untersuchungen von TiAlCr-Schichten auf γ -TiAl-Substraten durch Re-Sputtering bei einer negativeren Bias-Spannung als -30 V die Zusammensetzung der Schichten so stark beeinflusst wurde, dass der Oxidationswiderstand der Schichten signifikant sank [23, 25]. Als Re-Sputtering wird das Abspalten von Atomen der Schicht auf dem Substrat durch den Beschuss mit Ar-Ionen bezeichnet, dies ist besonders ausgeprägt bei leichten Elementen [23], in vorliegendem Fall Bor und Silizium. Aufgrund der Probengeometrie ist das elektrische Feld vor allem bei hängenden Substraten ungleichmäßig über die Proben verteilt, was das Re-Sputtering vor allem an den Rändern erhöht [23]. Ein elektrisches Feld kann auch ohne Anliegen einer Bias-Spannung durch den Beschuss mit Ionen während des Sputter-Prozesses entstehen, wenn die Ladungen der Ionen von den Proben aufgrund mangelnder Leitfähigkeit nicht abfließen können. Derartige Aufladungseffekte wurden indirekt an Proben mit den Schichten aus Mo, Si und B beobachtet. Abbildung 4-5 zeigt eine lichtoptische Aufnahme der Probenoberfläche einer Schicht mit 20 At.-% Bor nach der Abscheidung, auf der deutliche Unterschiede in der Schicht in der Probenmitte und am Rand zu erkennen sind. Mit zunehmendem Borgehalt wurde die Ausprägung des Randes deutlicher.

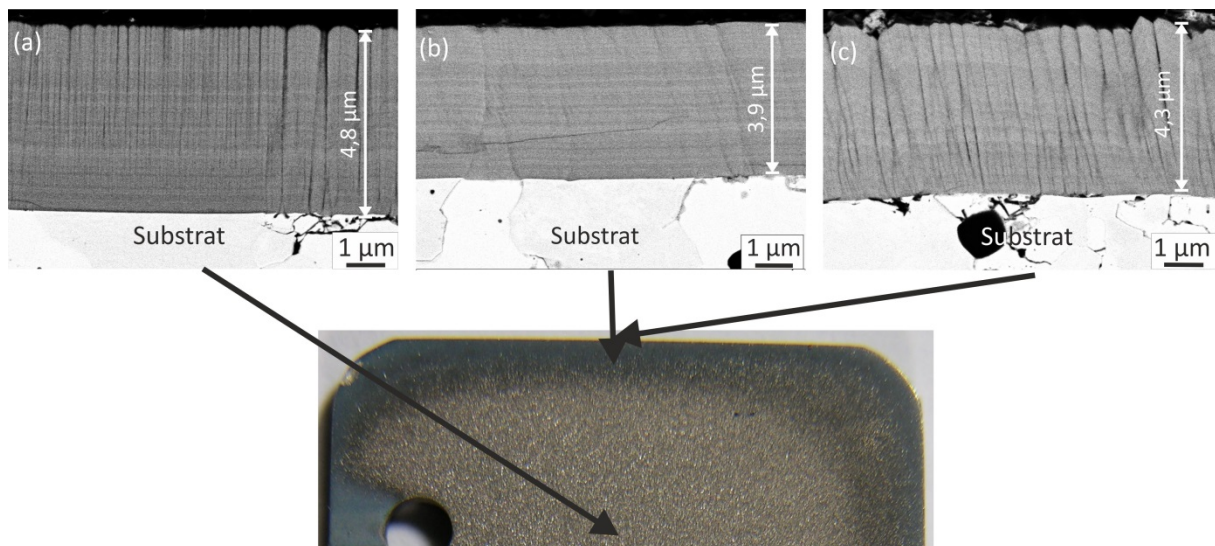


Abbildung 4-5: Lichtoptische Aufnahme des Mo-9Si-8B-Substrates mit Mo-Si-25B-Schicht nach der Abscheidung sowie drei BSE-Aufnahmen der Schicht (a) in der Mitte der Probe, (b) in der Nähe des Randes und (c) an der schmalen Seite

Die Querschliffe (Abb. 4-5) in der Mitte der Probe (a), an der Ecke (b) und der Mitte der schmalen Seite (c) zeigen außerdem einen deutlichen Unterschied in der Schichtdicke und -morphologie. An Position (b) ist die Schicht deutlich dichter und die Schichtdicke geringer. In diesem Bereich ist das Bombardement durch Ar-Ionen besonders hoch. In der Mitte der Probe (Position (a)) besteht die Schicht aus gleichmäßigen Kolumnen und besitzt die höchste Schichtdicke. An der schmalen Seite (Position (c)) sind die Kolumnen der Schicht breiter und ungleichmäßiger. Laut EDX-Analyse variieren die Mo- und Si-Gehalte je nach Bereich bzw. Mikrostruktur um maximal 5 At.-%. Für eine GD-OES-Analyse sind die Bereiche zu klein.

4.1.3. Diskussion der Schichtmorphologie nach der Abscheidung

Zur Diskussion der Schichtmorphologien wurden die Modelle von Thornton bzw. Kelly et al. verwendet (siehe Kapitel 2.2.1.1.). Das Thornton-Modell beschreibt die Morphologie von Sputterschichten in Abhängigkeit von Argondruck und homologer Temperatur. Kelly et al. erweiterten dieses Modell auf Beschichtungsverfahren mit höherem Ionisationsgrad am Beispiel von CFUBMS. Da der Argondruck bei alle Beschichtungen konstant war, werden die Schichten in Abhängigkeit von der homologen Temperatur T_h unterschieden. Die Werte wurden nach Gleichung (1) berechnet und in Tabelle 4-1 den beiden Modellen zugeordnet. Zur Berechnung der homologen Temperatur wurden 2030 °C als Schmelzpunkt von MoSi₂ [110] angenommen.

Tabelle 4-1: Homologe Temperaturen der MoSi₂-Schichten aus Kapitel 4.1 und Einteilung in die Zonen Modelle von Thornton bzw. Kelly

T [°C]	T/T _m [K/K]	Thornton [53]	Kelly [20]
122	0,19	1	2
180	0,22	1	2
250	0,26	1	2
380	0,32	2	2

In beiden Modellen sind die Schichten in Zone 1 kolumnar, porös, in Zone 2 kolumnar, dicht und in Zone 3 dicht. Das Thornton-Modell beschreibt die MoSi₂-Schichten, welche mit Magnetronspütern abgeschieden wurden. Auf die „Triode-Sputtering-Schichten“ ist es allerdings nicht anwendbar. Auch das Modell von Kelly et al. schätzt die Schichtstruktur mit Zone 2 zu pessimistisch ein. Die „Triode-Sputter-Schichten“ besitzen eine Zone-3-Morphologie (dicht und kolumnenfrei). Dies ist nicht verwunderlich, da diese Methode einen höheren Ionisationsgrad im Plasma bewirkt als CFUBMS, was von Kelly et al. untersucht wurde. Mit zunehmendem Ionisationsgrad wird die Grenze zwischen Zone 2 und 3 zu tieferen Temperaturen verschoben. Nur mit „Triode-Sputtering“ konnten dichte MoSi₂-Schichten abgeschieden werden. Dies ist in Einklang mit der Aussage von Kelly et al., dass für dichte Schichten aus Refraktärmetallen mindestens eine Methode mit dem Ionisationsgrad von CFUBMS nötig ist [57]. Eine Erhöhung der Kammer Temperatur alleine reicht nicht aus, da Magnetron-Sputter-Anlagen aufgrund der Kammerauskleidung mit Stahl diese Temperaturen nicht aushalten können. Für dichte, mittels Magnetronspütern hergestellte MoSi₂-Schichten wären Temperaturen von 1600 °C nach dem Thornton-Modell nötig.

Der Einfluss von Aluminium erscheint bei einer Betrachtung der Schichtstruktur zunächst unverständlich, da dieses Element den Schmelzpunkt gegenüber reinem MoSi₂ senkt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass zur Abscheidung keine Mo(Si,Al)₂-Targets, sondern Elementtargets verwendet wurden. Die Kammer Temperatur von 400 °C beträgt ca. 60 % der Schmelztemperatur von Aluminium. Dies ist im Vergleich zu den anderen verwendeten Targets hoch, daher kann ein Temperatureinfluss auf das Sputter-Verhalten nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluss der Target-Temperatur auf die Sputter-Rate ist nur mit hoher Messgenauigkeit bestimmbar. Daher existieren widersprüchliche Angaben in der Literatur. Die meisten Arbeitsgruppen gehen aber von einem geringen bis gar keinem Einfluss aus [210-212]. Da die Zusammensetzung in diesem Fall auch bei erhöhter Target-Temperatur erhalten bleibt, stimmen die Ergebnisse mit dieser These überein. Der Einfluss auf die Morphologie der abgeschiedenen Schicht wurde in diesen Arbeiten [210-212] nicht untersucht.

Die Energieverteilung und der Radius der abgeschiedenen Teilchen weiten mit steigender Kristalltemperatur bei Bestrahlung mit energiereichen Ionen auf [213]. Der Grund hierfür ist, dass die Atome beim Stoß mit stärker schwingenden Atomen mehr Energie verlieren. Eine denkbare Hypothese für die Ursache der poröseren Morphologie ist daher, dass die Al-Sputter-Atome mit einer geringeren Energie auf dem Substrat ankommen. Die geringere Energie von ankommenden Atomen senkt die Adatommobilität und führt so zu poröseren Schichtstrukturen. Durch Verwendung eines Mo(Si,Al)₂-Verbundtargets mit höherem Schmelzpunkt könnte diese Hypothese überprüft werden.

Der Schmelzpunkt des B- und SiB₂-Targets liegt deutlich höher als der von Aluminium, daher zeigt Bor keinen deutlichen Einfluss auf die Schichtmorphologie. Der Einfluss der -30 V-Bias-Spannung ist gering. Eine Erhöhung wäre anlagentechnisch möglich, erscheint aber nicht sinnvoll, da das Re-Sputtering beschleunigt wird, wodurch die Schicht ungleichmäßiger wird.

4.2. Einfluss der Glühparameter auf die Schichteigenschaften

Jede Schicht dieser Arbeit wurde durch Magnetronspütern im amorphen Zustand abgeschieden. Um das Oxidationsverhalten einzelnen kristallinen Phasen zuordnen zu können, wurden alle Schichten vor der Oxidationsprüfung unter reduziertem Druck gegläht. Außerdem wird durch diese Wärmebehandlung eine Interdiffusion zwischen Substrat und Schichten angeregt, die in der Regel die Haftung verbessert [4]. Die Entwicklung im Reflexmuster wurde in Abhängigkeit der Glühzeit, -temperatur und Zusammensetzung untersucht. Im Folgenden wird das Verhalten der aluminiumreichen Schicht Mo-70Al, das der siliziumreichen Mo-45Si-25B und der borreichen Mo-12Si-25B beschrieben. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst und werden in den folgenden Absätzen erläutert:

Tabelle 4-2: Übersicht der Glühexperimente

Schicht	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Kristallinität	Ergebnisse
Mo-70Al	725	0,5	teilweise	Die Al ₈ Mo ₃ Phase ist bereits nach der Abscheidung teilweise kristallin, durch die Glühungen werden die Reflexe schmaler. Ab 10 h bei 725 °C sind keine Änderungen mehr zu erkennen.
	725	2	ja	
	725	10	ja	
	900	0,5	ja	
	900	2	ja	
Mo-45Si-25B	900	2	ja	Die Reflexe der MoSi ₂ - und MoB-Phasen treten erst ab 900 °C auf. Durch längere Glühzeiten treten keine weiteren Reflexe auf, und die Reflexbreite nimmt nicht signifikant ab (vgl. auch Mo-66Si in Tab. 4-3 für höhere Temperaturen).
	900	10	ja	
	900	20	ja	
	900	40	ja	
Mo-12Si-25B	725	2	nein	Die Mo ₅ SiB ₂ -Phase tritt auch erst nach Glühung bei 900 °C für 2 h auf. Weder eine höhere Temperatur noch längere Glühdauern verändern das Reflexmuster deutlich.
	900	2	ja	
	1075	2	ja	
	1300	2	ja	
	1300	10	ja	

Die Substrate wurden so gewählt, dass möglichst wenig Interdiffusion und thermische Spannungen auftreten. Erste Al_8Mo_3 -Schichten wurden auf Stahlsubstraten abgeschieden. Diese zeigten bereits nach 2 h bei 725 °C eine deutliche Diffusion von Eisen in die Schicht, welches zur Bildung neuer Phasen wie FeAl oder nach längerer Glühdauer Fe_3Al führte. Neben dieser Vermischung tritt ein erhöhter Untergrund durch Röntgenfluoreszenz von Eisen unter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung auf. Um dies auszuschließen und auch Reflexe geringerer Intensität analysieren zu können, wurden die Kristallisationsstudien auf geschliffenen Mo- oder Mo-9Si-8B-Substraten durchgeführt. Als untere Temperatur wurden 725 °C gewählt, da diese bereits in anderen Arbeiten zu mechanisch-legiertem MoSi_2 als Kristallisationstemperatur ausreichend war [118].

Abbildung 4-6 zeigt die Diffraktogramme der Mo-70Al-Schicht auf einem Mo-9Si-8B-Substrat nach der Beschichtung (a) sowie nach der Vakuumlüftung bei 725 °C für 2 (b) bzw. 10 h (c).

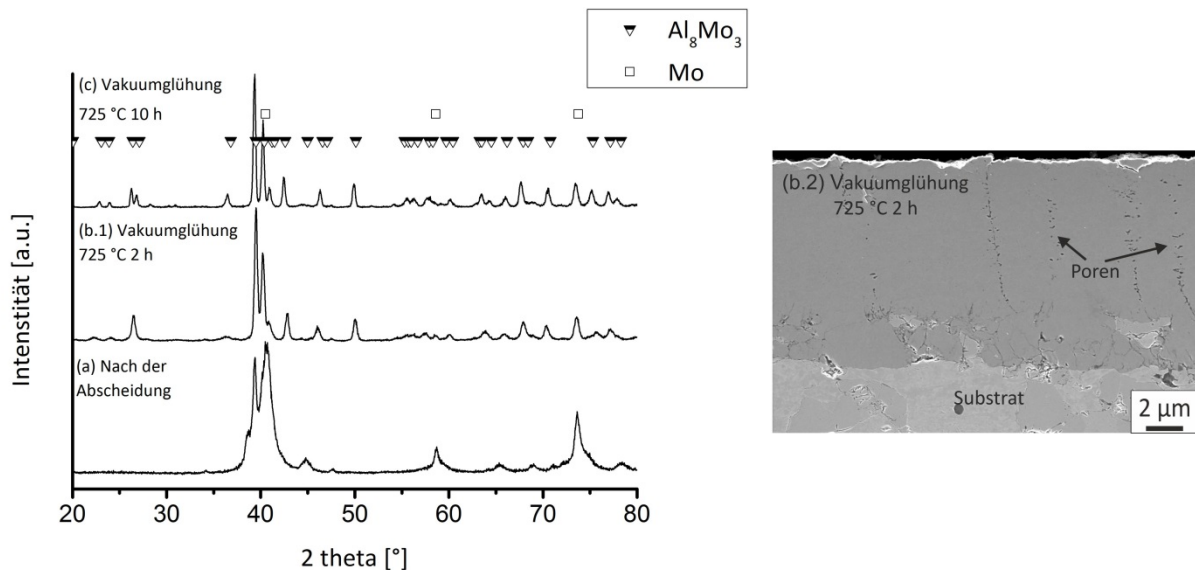


Abbildung 4-6: Diffraktogramme der Mo-70Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach (a) der Abscheidung sowie der Glühungen bei 725 °C für (b.1) 2 und (c) 10 h und die SE-Aufnahme der Schicht nach 2 h Glühdauer bei 725 °C (b.2)

Nach der Abscheidung sind die Reflexe des Substrates und breite Reflexe der Al_8Mo_3 -Schicht zu erkennen. Nach der zweistündigen Glühdauer werden letztgenannte schärfer, und unter 30 ° treten die Reflexe von $(-2\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ 1)$, $(-2\ 0\ 2)$, $(1\ 1\ 0)$ und $(0\ 0\ 3)$ hervor. Nach 10 h sind alle Reflexe der Al_8Mo_3 -Phase vorhanden.

Nach diesen Untersuchungen erscheint eine längere Glühdauer bei höherer Temperatur prinzipiell von Vorteil. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass eine längere Hochtemperaturauslagerung durch erhöhte Interdiffusion zu einer Schichtdegradation führen kann. Dies ist ein bekanntes Problem von Auftragschichten [9]. Um den Einfluss der Vakuumlüftung auf die Schichtdegradation zu analysieren, wurden auch Aufnahmen im Querschliff angefertigt. Hierzu eignen sich Si-reiche Schichten, da diese eine besonders ausgeprägte Interdiffusion zeigen. Abbildung 4-7 stellt die Mikrostruktur von Mo-45Si-25B nach einer Vakuumlüftung bei 900 °C für 2, 10, 20, 40 h dar. Die XRD-Analyse zeigt hierbei keine signifikanten Änderungen. Die Schichten haben zwei Lagen ausgebildet: eine äußere, poröse Schicht und einen Interdiffusionsbereich darunter. Die Ausmaße des porösen Bereiches bleiben erhalten, dieser löst sich mit längerer Wärmebehandlung von der Oberfläche. Der Interdiffusionsbereich wird mit zunehmender Glühdauer dicker und verändert seine

Mikrostruktur. In Kapitel 5 werden die einzelnen Teile und Phasen der Schicht detailliert beschrieben.

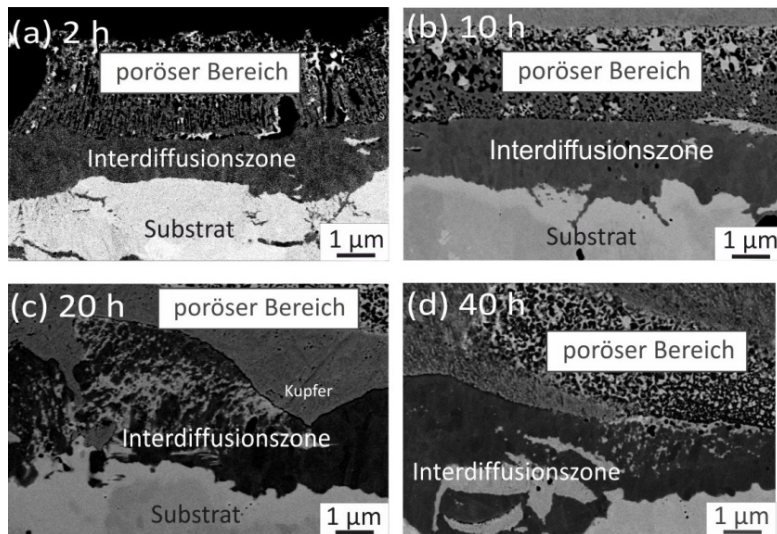


Abbildung 4-7: Mo-54Si-25B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Glühungen bei 900 °C für 2 (a), 10 (b), 20 (c) und 40 h (d) bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar

Um auszuschließen, dass im äußeren porösen Bereich MoO_3 abgedampft ist, wurden die Experimente bei 900 °C in reduzierender Atmosphäre (Ar mit 5 Vol.-% H_2) wiederholt. Auch hierbei entstand die zweilagige Schichtstruktur mit dem äußeren porösen Bereich. Ein Einfluss des Restsauerstoffes auf die Ausbildung des porösen Bereiches durch Abdampfen von MoO_3 kann somit ausgeschlossen werden.

Neben einer deutlichen Interdiffusion treten außerdem Schrumpfungsrisse und Porenbildung in den Schichten während der Kristallisation auf. Vor allem in den Mo_5SiB_2 -reichen Schichten wurden Risse gefunden. Abbildung 4-8 zeigt die Risse in der Mo_5SiB_2 - und Porosität in den Oxidationsschutzschichten nach der Glühung bei 900 °C für 2 h.

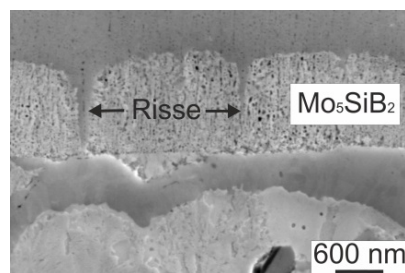


Abbildung 4-8: SE-Aufnahme der Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht zwischen Mo-9Si-8B-Substrat unten und Mo-45Si-25B-Schicht oben nach der Glühung der Zwischenschicht bei 900 °C und erneuter Wärmebehandlung des Doppellagenschichtsystems bei 900 °C für 2 h

Durch eine Wärmebehandlung bei 1300 °C wurde versucht, durch Sinterprozesse die Schichtstruktur der Mo_5SiB_2 -Schichten zu verdichten und so die Barrierewirkung gegen Si-Interdiffusion zwischen Oxidationsschutzschicht und Substrat zu erhöhen. Als Test wurden 2 µm dünne Mo-12Si-25B-Schichten aufgebracht, bei 900 oder 1300 °C gegläht. Danach wurde eine 5 µm dünne Mo-45Si-25B-Schicht abgeschieden und der Schichtverbund bei 900 °C für 10 h gegläht. Abbildung 4-9 zeigt die rasterelektronischen Aufnahmen der Schichten nach der zweiten Glühbehandlung.

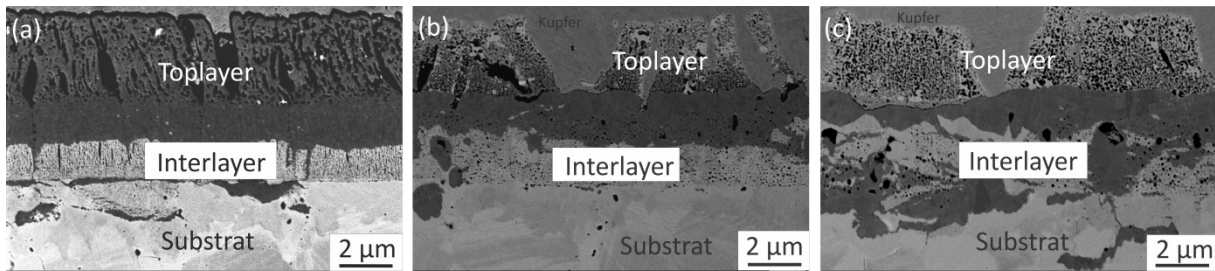


Abbildung 4-9: BSE-Aufnahmen zweilagiger Schichten aus Mo-12Si-25B (Interlayer) und Mo-45Si-25B (Toplayer) auf Mo-9Si-8B. Auf allen Proben wurde zunächst der 2 µm dicke Interlayer abgeschieden und (a) für 2 h bei 900 °C, (b) für 2 h bei 1300 °C und (c) für 10 h bei 1300 °C gegläht. Danach erfolgten die Abscheidung des 5 µm dicken Toplayers und die Glühung des Schichtverbundes bei 900 °C für 10 h.

Nach den drei Wärmebehandlungen entstand eine mehrlagige Struktur. Der Toplayer bildete einen äußeren porösen Bereich und einen inneren dichten Bereich. Dies ist vergleichbar zu den Strukturen der Mo-45Si-25B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Kristallisationsglühung (Abb. 4-7a und b). Der Interlayer enthält Risse und Poren (Abb. 4-9a-c). Die Größe der Poren nimmt durch Glühung bei 1300 °C im Vergleich zu 900 °C zu. Die Interdiffusion von Si der Oxidationsschutzschicht in das Substrat wird durch die dunklen Si-reichen Bereiche unter dem Interlayer in den BSE-Aufnahmen deutlich. Diese dunklen Bereiche sind nach der Glühung bei 1300 °C für 10 h am größten (Abb. 4-9c). Die Si-reichen Zonen unterhalb des Interlayers nach den anderen beiden Wärmebehandlungen besitzen eine ähnliche Größe. Allerdings ist der Toplayer homogener nach der Glühung des Interlayers bei 900 °C (Abb. 4-9a). Daher wurden die Mo₅SiB₂-Schichten alle für 2 h bei 900 °C wärmebehandelt.

Neben den beschriebenen drei Schichten wurden außerdem folgende Zusammensetzungen an Oxidationsschutzschichten untersucht: Mo-66Si, Mo-48Si-26Al, Mo-55Si-10B, Mo-29Si-15B und Mo-70Si-21Ti. Die Ergebnisse dieser Experimente bestätigen die bereits erläuterten Tendenzen, daher wurde von einer detaillierten Beschreibung abgesehen, und die Ergebnisse in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Glühexperimenten an Schichten mit den restlichen Zusammensetzungen zur Kontrolle

Schicht	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Kristallinität	Ergebnisse
Mo-66Si	725	0,5	nein	MoSi ₂ entsteht nicht bei den Glühungen bei 725 °C. Bei 900 °C sind die Reflexe nach 2 h hinreichend schmal.
	725	2	nein	
	725	20	nein	
	900	0,5	ja	
	900	2	ja	
Mo-48Si-26Al	725	2	nein	Mo(Si,Al) ₂ wurde ab 900 °C gebildet.
	900	2	ja	
Mo-55Si-10B	900	2	ja	Diese Glühungen wurden als Kontrolle durchgeführt und bestätigen die gewählten Parameter von 900 °C für 2 h.
Mo-29Si-15B	900	2	ja	
Mo-70Si-21Ti	900	2	ja	

Zum Vergleich zwischen magnetrongesputterten und „Triode-Sputtering“-Schichten wurden letztere auch bei 900 °C für 2 h gegläht. Die Kristallisation der Schichten nach Abscheidung bei 250 und 180 °C wird durch diese Wärmebehandlung hervorgerufen. Es bilden sich helle Ausscheidungen, welche wahrscheinlich aus Mo_5Si_3 bestehen (Abb. 4-9). Diese Phase tritt neben MoSi_2 und den Substratphasen im Diffraktogramm auf. Die Interdiffusionszone ist im Vergleich zu Magnetronsputter-Schichten deutlich geringer. Die Schichten, welche bei 250 °C und 180 °C abgeschieden wurden, zeigen an den Rändern der Proben eine deutliche Schichtabplatzung nach der Glühung.

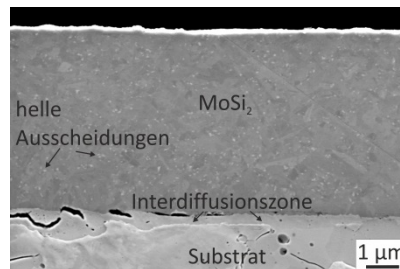


Abbildung 4-10: SE-Aufnahme MoSi_2 -Schicht, welche bei 180 °C durch „Triode-Sputtering“ hergestellt wurde, nach der Vakuumglühung bei 900 °C für 2 h.

4.3. Diskussion der Schichtmorphologie nach der Kristallisationsglühung

Zur Kristallisation der Al_8Mo_3 -Schicht reicht eine Glühtemperatur von 725 °C aus. Alle Schichten auf Basis der MoSi_2 -Phase müssen demgegenüber bei mindestens 900 °C gegläht werden. Die Elemente Aluminium, Titan und Bor beeinflussen dieses Verhalten im Rahmen dieser Experimente nicht. Auch führt die Bildung der Mo_5SiB_2 -Phase zu keiner höheren Kristallisationstemperatur. Die Kristallisationstemperaturen der untersuchten Si-haltigen Phasen (MoSi_2 , Mo_5Si_3 und Mo_5SiB_2) aus einer Schmelze liegen relativ nahe beieinander (2030 und 2200 °C [110, 172]). Der Schmelzpunkt von Al_8Mo_3 ist mit 1545 °C [214] um ca. 500 °C geringer. Folglich ist bei der Kristallisation aus der amorphen Schicht eine ähnliche Tendenz wie bei der Erstarrung aus der Schmelze zu erkennen. Allerdings liegen die Temperaturen deutlich geringer. Eine denkbare Ursache ist, dass die Nahordnung der Atome in der amorphen Phase bereits höher ist als in der schmelzflüssigen Phase und somit eine geringere Aktivierungsenergie nötig ist, um den kristallinen Zustand hervorzurufen. Für genauere Analysen könnte das Kristallisationsverhalten der Schichten durch eine kalorimetrische Messung untersucht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden derartige Experimente nicht durchgeführt, da keine geeignete Analyseeinheit zugänglich war. Für die Synthese der Oxidationsschutzschichten wurde aus den Kristallisationsglühungen abgeleitet, dass die Al-reichen Schichten bei 725 und die Si-reichen bei 900 °C für jeweils 2 h gegläht werden müssen. Eine höhere Temperatur ist aufgrund der beschleunigten Interdiffusion, welche zu Schichtdegradation führt, nicht sinnvoll. Dies gilt auch für längere Glühzeiten als 2 h.

Die Interdiffusion ist bei den Si-reichen Schichten besonders ausgeprägt, obwohl der Gradient im thermodynamischen Potenzial zwischen Schicht und Mo-9Si-8B-Substrat für die Al-reichen Schichten deutlich höher ist. Die Bildung der MoSi_2 -Phase ist allerdings mit einem Gewinn an freier Bildungsenthalpie von 129 kJ/mol verbunden [113, 215]. Dieser Wert liegt im Vergleich zu Al_8Mo_3 hoch. Daher kann MoSi_2 z. B. auch durch Mahlen von Si und Mo-Pulver hergestellt werden [216]. Die

Bildung von MoSi_2 aus Si und Mo tritt auch bei gesputterten Multilagen schnell auf [217]. In einem ähnlichen System aus Al-Mo-Schichten wurde eine Bildungsenthalpie für Al_8Mo_3 von 49 kJ/mol bestimmt. Diese ist am höchsten unter den Al-Mo-Verbindungen, beträgt aber nur ungefähr 40 % des Wertes von MoSi_2 [218]. Der Unterschied der Standardbildungsenthalpie von MoSi_2 und Al_8Mo_3 ist daher die Ursache für die verstärkte Interdiffusion von Silizium im Vergleich zu Aluminium zwischen magnetrongesputterter Schicht und Substrat.

Im Vergleich zu den magnetrongesputterten Schichten mit 45 At.-% – 66 At.-% Si findet zwischen Mo-66Si-„Triode-Sputtering-Schicht“ und Mo-9Si-8B kaum Interdiffusion während der Kristallisationsglühung bei 900 °C statt (Abb. 4-7 und Abb. 4-10). In den durch Magnetronspütern hergestellten kolumnaren Schichten (Zone 1) ist die Leerstellendichte höher als in den durch „Triode-Sputtering“ abgeschiedenen Schichten in Zone 2 und 3 [54]. Die Aktivierungsenergie für Diffusion ist geringer in Materialien mit hoher Leerstellendichte; dies ist vermutlich die Ursache für die verstärkte Si-Interdiffusion in den Magnetronspütern-Schichten im Vergleich zu den „Triode-Sputtering-Schichten“.

Die Komponenten der Mo_5SiB_2 -bildenden Schicht mit 12 At.-% Si diffundieren kaum ins Substrat, obwohl sie über Magnetronspütern abgeschieden wurden und die Schicht eine Zone-1-Morphologie besitzt. Bei der Kristallisation treten vor allem Schrumpfungsriffe auf. Eine denkbare Ursache ist die hohe Packungsdichte dieser Phase im Vergleich zu MoSi_2 [148, 219]. Diese begünstigt eine höhere Schrumpfung während der Kristallisation im Vergleich zu den MoSi_2 -Schichten und behindern die Si-Interdiffusion mit dem Substrat [148, 152, 220]. Werte der Bildungsenthalpie für die Mo_5SiB_2 -Phase waren nicht verfügbar. Die Kristallisation der amorphen Schichtphasen wird zusammenfassend durch die Diffusionskoeffizienten, die Bildungsenthalpie und die Packungsdichte der Phasen sowie die Leerstellendichte der Schichten beeinflusst.

4.4. Methodenentwicklung und Kalibration der GD-OES

4.4.1. Methodenentwicklung

Zur Analyse der gesputterten Oxidationsschutzschichten wurde eine gepulste HF-Methode als Ausgangspunkt gewählt. Eine HF-Anregung ist nötig, da die oxidierten Proben nicht leitfähig sind. Durch Anwendung des gepulsten Modus wird die Sputter-Rate gesenkt. So können auch dünne Schichten mit dem verhältnismäßig trägen CCD-Detektor an der GDA650 analysiert werden. Die Anpassung der Plasmaparameter Spannung, Druck, Pulslänge, Tastgrad und Integrationszeit erfolgte ausgehend von der im Institut für Werkstoff-Forschung (DLR, Köln) gängigen HF-Methode mit 750 V und 3,5 hPa. Um die veränderten Parameter beurteilen zu können, wurden die Sputter-Rate, das Kraterprofil und die Intensitäten im Spektrum bestimmt. Zur Untersuchung wurden 2–10 µm dünne Schichten aus Molybdän, Aluminium und Silizium in verschiedenen Zusammensetzungen und das Mo-9Si-8B-Substrat benutzt.

Die Auswahl der Wellenlängen der zu analysierenden Elemente fand am Spektrum der Schichten statt. Hierbei wurde auf eine möglichst hohe Intensität geachtet. Zudem wurden auf Basis der theoretischen Spektren Interferenzen mit anderen Elementen ausgeschlossen [221]. Dies ergab Mo386, Si288, B209, Al396, Ti399. Die Zahl hinter dem Elementsymbol bezeichnet die Wellenlänge der Linie in nm.

Um den Einfluss auf die Intensität einschätzen zu können, wurde zunächst die kontinuierliche Methode (primär spannungskonstant und druckgeregelt) bei 750 V und 3,5 hPa mit einer gepulsten Methode mit 10 kHz und 20 % Tastgrad verglichen. Die Intensität der Mo-, Si-, B-Linien nimmt um den Faktor 3 ab. Ausgehend von der gepulsten Methode wurde der Druck zwischen 1,5 und 5,5 hPa in 1-hPa-Schritten variiert. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität zu, allerdings schwankt diese bei 4,5 und 5,5 hPa deutlich. Ein konstantes Signal mit einer verhältnismäßig hohen Intensität liegt bei 2,5 hPa vor. Auch eine Erhöhung der Spannung steigert die Intensität. Dies wurde zwischen 750 und 1250 V in 100-V-Schritten bei konstantem Druck von 2,5 hPa, Tastgrad von 20 % sowie bei 1 und 2 kHz analysiert. Mit steigender Intensität nimmt allerdings auch die Sputter-Rate von 0,025 µm/s (bei 850 V) bis auf 0,160 µm/s (bei 1250 V) zu. Ein Kompromiss zwischen hoher Intensität und geringer Sputter-Rate wurde bei mittlerer Spannung gefunden. Die Variation des Tastgrades von 80, 60, 40 und 20 % bei 850 V, 2,5 hPa und 2 kHz ergab, dass bei 80 und 60 % die Intensität fast genauso hoch wie bei 950 V Anregungsspannung lag. Auch bei 40 % kommt es nur zu einem geringen Abfall. Deutlich stärker ist dieser bei 20 %. Da bei einem erhöhten Tastgrad auch die Sputter-Rate wieder zunimmt, wurden 40 % ausgewählt.

Ausgehend von der Intensitäts-Studie wurden Sputter-Kratermessungen bei 850 V, 40 %, 2,5 hPa mit 4,2,1 und 0,5 kHz durchgeführt. Mit fallender Frequenz steigt die Intensität, und alle Krater sind konkav. Durch Herabsetzen der Spannung auf 650 V wurde ein planer Kraterboden erhalten. Somit standen die Anregungsbedingungen (I, siehe Tab. 3-3) mit 650 V, 2,5 hPa, 40 % und 0,5 kHz fest. Die Integrationszeit wurde beim Standardwert von 200 ms belassen, da dieser Wert eine ausreichende Auflösung im Tiefenprofil ergibt. Abbildung 4-11 zeigt ein Tiefenprofil derselben Schicht aus Mo, Si und B vor und nach der Anpassung der Sputter-Parameter.

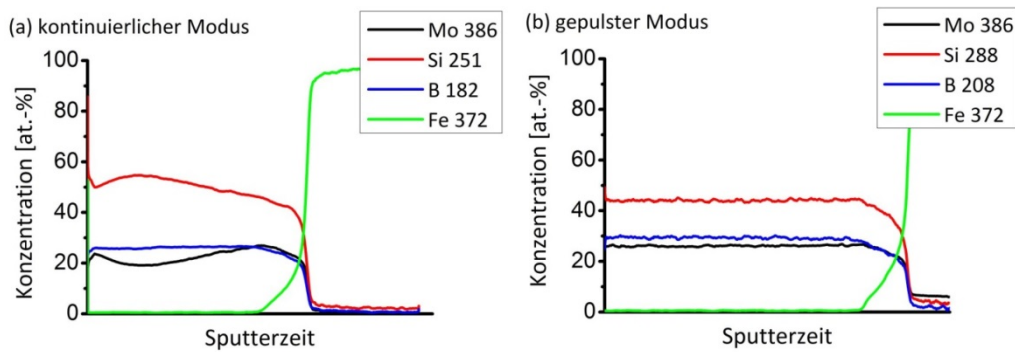


Abbildung 4-11: Tiefenprofile einer Mo-Si-B-Schicht auf Stahl mit den ursprünglichen Anregungsbedingungen (a) und den angepassten Bedingungen (b)

4.4.2. Analyse des Kraterbodens

Nach einer Sputter-Zeit von 20 und 200 s wurde der Sputter-Kraterboden auf Mo-9Si-8B-Proben im REM analysiert. Es wurde mit dem gepulsten (I) und dem ungepulsten (II) Modus gearbeitet. Selektives Sputtern einzelner Phasen ist nicht zu erkennen (Abb. 4-12). Der Kraterboden ist in beiden Fällen gleichmäßig. Die Korngrenzen sind hervorgehoben, da diese leichter abgetragen werden. Das Erstarrungsmuster der Mo-Phase ist deutlich zu erkennen. Nach Beaufschlagung der Probe mit dem ungepulsten Modus treten Risse im Substrat auf. Die dunklen Löcher sind keine Artefakte aus dem Sputter-Prozess, sondern Poren, welche bereits bei der Herstellung der Legierung entstanden sind.

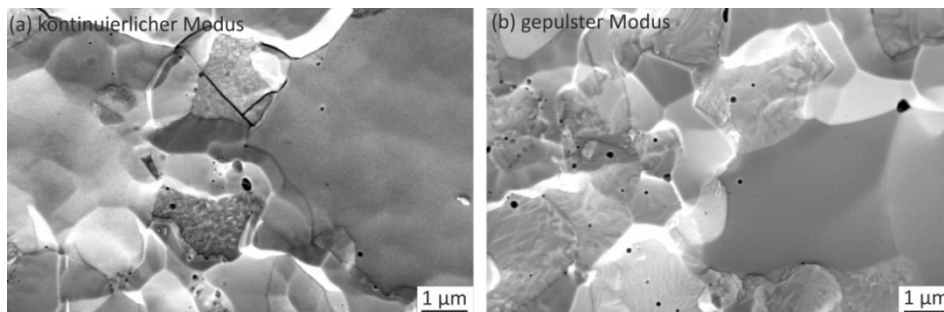


Abbildung 4-12: Sputter-Krater des Mo-9Si-8B-Substrates nach 200 s Sputter-Zeit mit kontinuierlicher Anregung (a) und gepulster Anregung (b)

4.4.3. Diskussion der Sputter-Parameter

Im Rahmen der gewählten Grenzen nimmt die Intensität mit steigendem Druck und steigender Spannung zu. Ein steigender Druck führt bei konstanter Spannung zu mehr Stößen zwischen Argon-Ionen und gesputterten Atomen und somit zu einem erhöhten Strom. Dies steigert die Leistung, was die höhere Emissionsausbeute und Sputter-Rate hervorruft. Diese beiden Zusammenhänge wurden bereits in den grundlegenden Arbeiten zu diesem Thema von Bengtson und Boumans beschrieben sowie in neueren Untersuchungen von verschiedenen Arbeitsgruppen bestätigt [66, 78, 82, 84].

Ebenso konnte die Form des Sputter-Kraters zu einem hinreichend planen anhand der Theorie in der Literatur angepasst werden [68, 69, 78]. Als legierungsspezifische Besonderheit zeigen die Bilder des

Kraterbodens im Mo-9Si-8B-Substrat kein bevorzugtes Sputtern einzelner Phasen. Dies begünstigt ein aussagekräftiges Messergebnis.

Allerdings treten im Sputter-Krater des ungepulsten Modus (II) einzelne Risse auf. Diese können aufgrund der niedrigeren Temperaturbelastung in gepulsten Plasmen unterbunden werden [78, 79]. Durch den niedrigeren Tastgrad (Quotient aus Pulslänge und Periodenlänge) bei konstanter Frequenz (reziproke Pulslänge) steigt die Auszeit des Plasmas. Hierdurch sinkt die Temperatur auf der Probenoberfläche. Allerdings steigt damit auch der Strom leicht an [78], was die erhöhte Intensität im vorliegenden Fall erklärt. Im gepulsten Modus sinkt die Intensität im direkten Vergleich zum kontinuierlichen Modus, da das Plasma nicht über den gesamten Messzeitraum leuchtet.

Alle hier gefundenen Tendenzen verhalten sich analog zur einschlägigen Literatur. Allerdings macht dies eine genaue Analyse der Parameter nicht überflüssig, da lediglich die Tendenzen ähnlich sind, aber die Sputter-Parameter stark vom System abhängen. Mit den geeigneten Parametern kann die Kalibration der GD-OES-Geräte über externe Standards vorgenommen werden.

4.4.4. Kalibration

Im Vorfeld der Kalibration wurde der Abbauratenfaktor (ARF) des Mo-9Si-8B-Substrates nach Gleichung (26) zu 0,625 bestimmt. Dieser Wert sowie die Zusammensetzung aus der nasschemischen Analyse machten es möglich, diese Probe in die Kalibration mit aufzunehmen. Dies ist sinnvoll, da so noch eine Mo-reiche Kalibrationsprobe vorhanden ist, womit auch getestet werden kann, ob die matrixunabhängige Kalibration für die Mo-Legierungen funktioniert. Einzelheiten zum Ablauf der Kalibration und den Bedingungen sind in Kapitel 2.3.1.2. zusammengefasst.

Alle Spektren der aluminium- und titanhaltigen Schichten wurden nicht quantifiziert, sondern die Gehalte über EDX-Analysen bestimmt, da hierfür keine Standardproben zur Verfügung standen. Daher zeigt Abbildung 4-13 nur die Kalibrationsgeraden für die Linien Mo386, Si288 und B209 aus der Messung der externen Standards (Methode b. und Bedingungen III) an der GDA650. Die Streuung um die Ausgleichskurve ist nach Matrixkorrektur niedrig, auch die Mo-9Si-8B-Substratprobe liegt bei den drei Wellenlängen nahe an der Ausgleichskurve. Die Kalibrationsmessungen an der GDA750 ergaben bei der Si288-Linie eine Abweichung der Mo-9Si-8B-Probe. Dies konnte allerdings durch eine längere Vorsputter-Zeit von 200 s behoben werden. Allerdings wurde dies erst nach dem Messaufenthalt am Institut für Komplexe Materialien (Dresden) behoben, sodass die Tiefenprofile der Proben mit oxidierten, zweilagigen Mo-Si-B-Schichtsystemen eine mittlere Abweichung von ca. 1 At-% zeigen.

Nach der Kalibration durch externe Standards wurde die Zusammensetzung der Mo-9Si-8B-Probe bestimmt und die Werte mit der nasschemischen Analyse verglichen. Die maximale, relative Abweichung lag bei 1 At.-%. Um die Abweichungen zwischen den Geräten zu bestimmen, wurden Schichten mit unterschiedlichen Gehalten an Mo, Si und B an beiden Geräten gemessen. Zwischen den Geräten und der Kalibration über externe Standards (Methode b.) ergibt sich nach Gleichung (27) eine mittlere Abweichung von nur 3 At.-%. Die Abweichung zwischen den Kalibrationsmethoden an der GDA650 über externe und interne Standards beträgt hingegen 8 At.-% nach Gleichung (28).

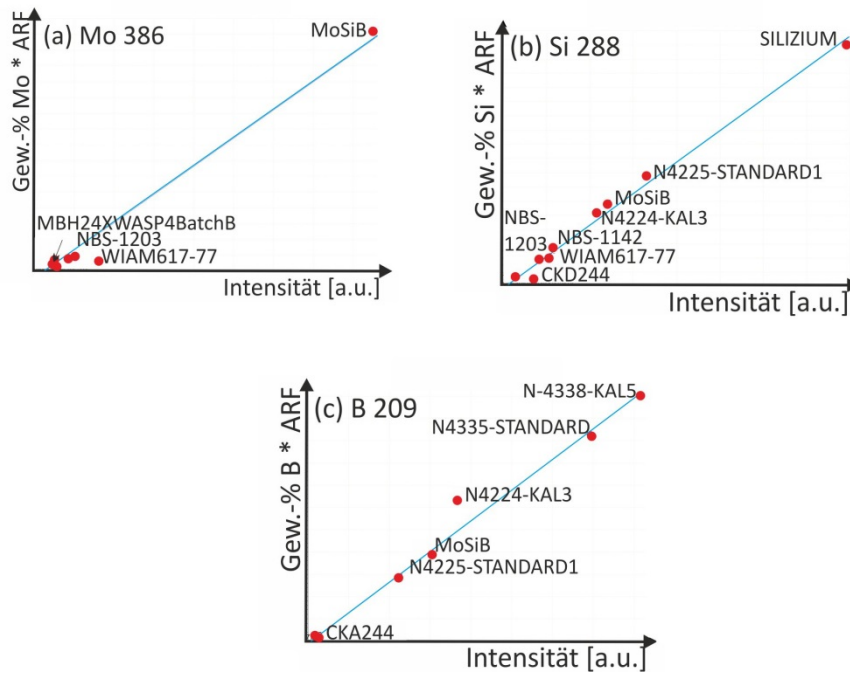


Abbildung 4-13: Kalibrationsdiagramme über externe Standards (Methode b. und Bedingungen III) an der GDA650 für die Linien (a) Mo386, (b) Si288 und (c) B209

4.4.5. Diskussion der GD-OES-Quantifizierung

Die Abweichung zwischen den GD-OES-Messungen und der nasschemischen Analyse der Mo-9Si-8B-Probe ist mit 1 At.-% im Vergleich zu EDX-Analysen niedrig. Im Verhältnis zur anderen GD-OES-Anwendungen, in denen dieses Verfahren zur Spurenanalyse dient, ist 1 At.-% allerdings hoch. Die Ursache liegt vermutlich an der geringen Anzahl an Kalibrationsproben, den unterschiedlichen Matrices und der Anwendung des HF-Modus. Mit weiteren Proben einer Mo-Matrix könnte zudem getestet werden, ob die Mo-Linie bei hohen Gehalten in eine Sättigung läuft. Sollte dies der Fall sein, muss eine quadratische Ausgleichskurve gewählt werden, diese hat auch Auswirkungen auf Analysen bei geringen Mo-Gehalten. Die Abweichung zwischen den Geräten steigt auf 3 At.-% vermutlich aufgrund der Analyse von Sauerstoff nur an der GDA750.

Die Abweichungen zwischen den beiden Kalibrationsmethoden an der GDA650 sind mit 8 At.-% deutlich höher. Auch hier wurden überwiegend Standards ohne Mo-Matrix verwendet, allerdings erklärt das nicht diese hohen Abweichungen. Hierfür ist ein Fehler im nachträglichen Einmessen der Mo-9Si-8B- und Mo-Proben verantwortlich. Diese wurden nicht in den zur Kalibration des Gerätes verwendeten DC-Bedingungen (spannungskonstant und strom geregelt bei $U = 800 \text{ °C}$ und $i = 12 \text{ mA}$), sondern in den HF-Messparametern (spannungskonstant und druck geregelt bei 750 V und $p = 3,5 \text{ hPa}$) eingemessen. Dies führt zu anderen Intensitäten und so zu einer Abweichung in der Kalibration. Nur diese Kalibration stand für den Zeitraum der Schichtentwicklung zur Verfügung. Daher wird im folgenden Kapitel eine mittlere Abweichung von 8 At.-% in den Zusammensetzungen von Mo-Si-B-Schichten angenommen, es sei denn, diese wurden an der GDA750 gemessen. Alle Ti- und Al-haltigen Schichten mit Ti und Al wurden mittels EDX quantifiziert. Hierfür wird eine mittlere Abweichung von 5 At.-% angenommen [222].

5. Ergebnisse und Diskussionen der Oxidationsversuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 800, 1000 und 1300 °C des Mo-9Si-8B-Substrates sowie aller Schichten auf Mo-9Si-8B(-1Zr)-Substraten beschrieben und diskutiert. Die Basis für die Schichtentwicklung bilden die Studien zur Schichtabscheidung und der Quantifizierung von Bor durch die GD-OES. Hierbei ist zu beachten, dass ein mittlerer Fehler von 8 At.-% angenommen wird. Die mittleren Fehler der EDX-Analysen betragen 5 At.-% [222]. Einleitend wird in Unterkapitel 5.1. und 5.2 das Oxidationsverhalten des unbeschichteten Mo-9Si-8B-Substrates beschrieben und diskutiert. Darauf folgend werden die Ergebnisse der Oxidationstests der beschichteten Substrate erläutert und diskutiert, als Überblick fasst Abbildung 5-1 alle analysierten Schichtzusammensetzungen zusammen. Als erstes System werden drei borhaltige einlagige Schichten (B I–III) in Unterkapitel 5.3. beschrieben. Zwei beinhalten die Phasen MoSi_2 und MoB mit einem Si/B-Verhältnis von 0,6 (B II) bzw. 0,2 (B III). Der Einfluss dieser Verhältnisse sowie der Mo_5Si_3 -Phase (B I) auf das Oxidationsverhalten wird untersucht. Daran schließt sich die Analyse von drei Schichtsystemen (Z I–Z III) mit vergleichbaren Oxidationsschutzschichten im Vergleich zu B I–B III mit einer zusätzlichen 2 μm dicken Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht, welche die Oxidationsschutzschichten stabilisieren soll, an. Der Einfluss einer dünneren Mo_5SiB_2 -Schicht wird anhand von Experimenten mit einem Schichtsystem aus Mo-55Si-10B mit 0,5 μm Mo-12Si-23B analysiert (Z IIIa).

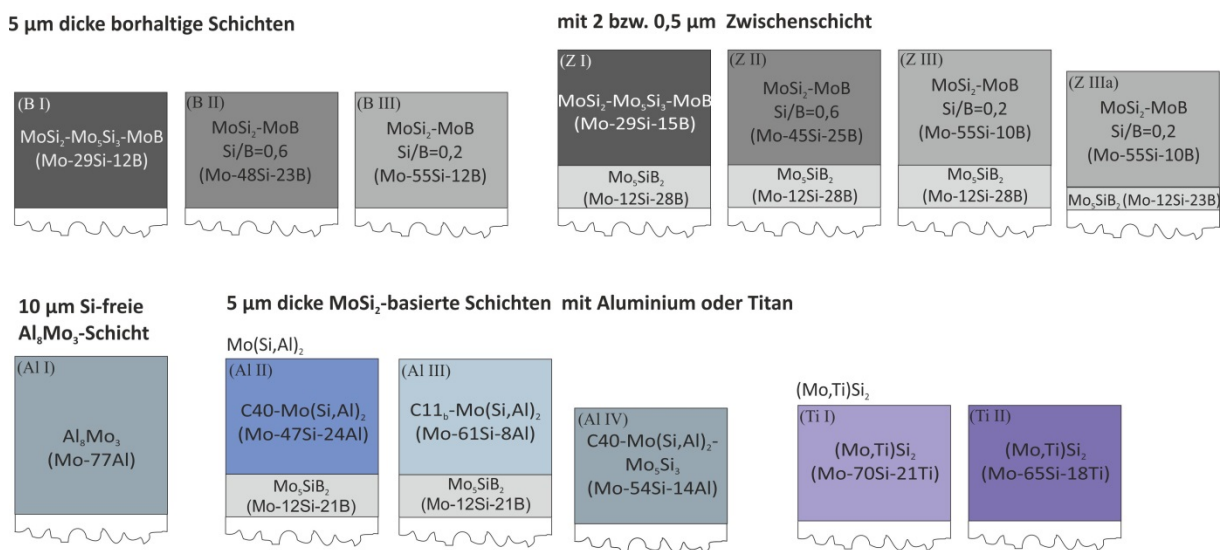


Abbildung 5-1: Übersicht der analysierten Schichtzusammensetzungen auf Mo-9Si-8B-Substraten

Die bisher beschriebenen Schichtsysteme bilden alle während der Oxidation eine Borosilikatglas-Schicht. Zum Vergleich wurde anhand der Schichtzusammensetzungen Al I–IV untersucht, welchen Einfluss eine Al_2O_3 -Schicht auf das Oxidationsverhalten besitzt. Hierzu wurde eine 10 μm dicke Si-freie Al_8Mo_3 -Schicht auf Oxidationsbeständigkeit getestet. Daran schließt sich die Analyse von zwei jeweils 5 μm dicken $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ -Schichten in der C40- bzw. C11_b-Struktur an. Da die MoSi_2 -Phase eine ausgeprägte Neigung zur Interdiffusion besitzt (siehe Kapitel 4.2. und 4.3.), wurden die Schichten Al II und Al III durch eine 2 μm dicken Mo_5SiB_2 -Schicht stabilisiert. Als Alternative wurde versucht, durch Mo_5Si_3 in der C40- $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ (Al IV) die Al-haltigen Schichten gegen Interdiffusion zu stabilisieren. Zum Abschluss wurde der Einfluss von Ti auf die Oxidationseigenschaften der MoSi_2 -Phase in Schichten auf Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten untersucht (Ti I und Ti II). Diese

Analyse soll vor allem einem Vergleich zu Oxidationsuntersuchungen an $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ und Mo-Si-B-Ti-Legierungen dienen [41, 181].

5.1. Oxidationsverhalten des Mo-9Si-8B-Substrates

Als Basis der Entwicklungen und zum Vergleich mit beschichteten Proben wurde das Oxidationsverhalten des Substrates anhand von jeweils drei Proben bei 800, 1000 und 1300 °C untersucht. Abbildung 5-2 zeigt die Massenänderungskurven und Fotos der Proben nach Beendigung der Tests.

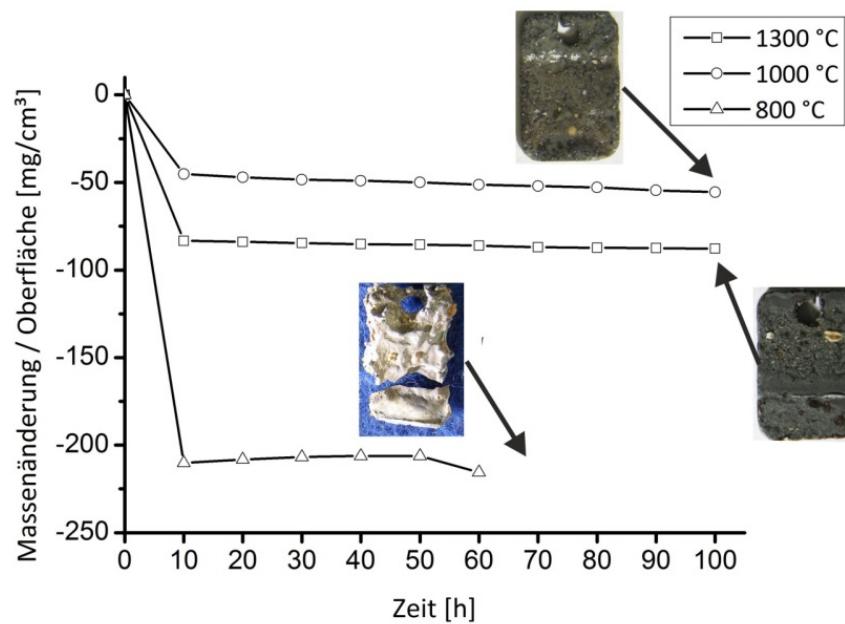


Abbildung 5-2: Massenänderung pro Zeit der unbeschichteten Mo-9Si-8B-Proben nach zyklischer Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C und Fotos der Proben nach Beendigung der Experimente

Bei allen drei Temperaturen zeigen die Proben nach 10 h einen deutlichen Masseverlust. Daran schließt sich ein stabiler Bereich mit einer deutlich geringeren Massenänderung an. Der höchste Masseverlust mit -210 mg/cm^2 nach 10 h wird bei 800 °C beobachtet. Zwischen 10 bis 50 h steigt die Masse der Proben leicht an, bevor diese nach 60 h abfällt. Nach 70 h Oxidation bei 800 °C lag die Probe zerbrochen im Ofen. Daher wurde die Oxidation mit dieser Probe beendet. Die Probe, welche bei der nächsthöheren Temperatur von 1000 °C getestet wurde, zeigt den geringsten Massenverlust mit -45 mg/cm^2 nach 10 h. Zwischen 10 und 100 h nimmt die Masse kontinuierlich leicht ab. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei 1300 °C mit einer höheren Massenabnahme von -83 mg/cm^2 innerhalb der ersten 10 h.

Die Proben nach der Oxidation bei 1000 und 1300 °C erscheinen blau-schwarz glänzend mit einigen hellen Einschlüssen (Abb. 5-3). Die hellen Bereiche stammen wahrscheinlich vom Aluminiumoxid-tiegel, an dem diese Proben nach zunehmender Oxidationsdauer fest gesintert waren und sich bei der Entnahme der Proben zum Wiegen vom Tiegel etwas Material gelöst hat. Daher sind diese Bereiche auch nur dort zu finden, wo die Proben auf der Kante des Tiegels auflagen. Die dunkle Färbung geht auf die Bildung einer Borosilikatglas-Schicht auf der Oberfläche zurück. Die Farbe

wurde auch bereits beschrieben, und die XRD-Messungen bestätigen das Vorhandensein von teilweise amorphem SiO_2 . Neben Cristobalit (SiO_2 , C9, cF24) wurde nach Oxidation bei 1000 °C für 100 h außerdem MoO_2 im Diffraktogramm identifiziert. An Messungen der Proben nach 1300 °C wurde zudem Mo aus dem Substrat indiziert. Eine XRD-Analyse der gekrümmten Probe aus den Oxidationsexperimenten bei 800 °C war nicht möglich.

Die Untersuchung der Querschliffe im REM ergab die Anordnung und Morphologie dieser einzelnen Phasen (Abb. 5-3). Die Aufnahmen der Proben nach der Oxidation bei 800 °C zeigen nach 20 h eine $246\text{ }\mu\text{m}$ dicke Borosilikatglas-Schicht mit runden Poren (Abb. 5-3a). In diesen sind Molybdänoxidkristalle zu finden. Zwischen Oxidschicht und Substrat ist eine $93\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht aus überwiegend MoO_2 -Kristallen zu erkennen. Nach weiterer Oxidation von 70 h verbleibt nur noch ein $628\text{ }\mu\text{m}$ dicker Streifen Borosilikat mit Poren, in denen Mo-Oxid eingeschlossen ist (Abb. 5-3b), von der anfänglich ca. 2 mm dicken Probe übrig.

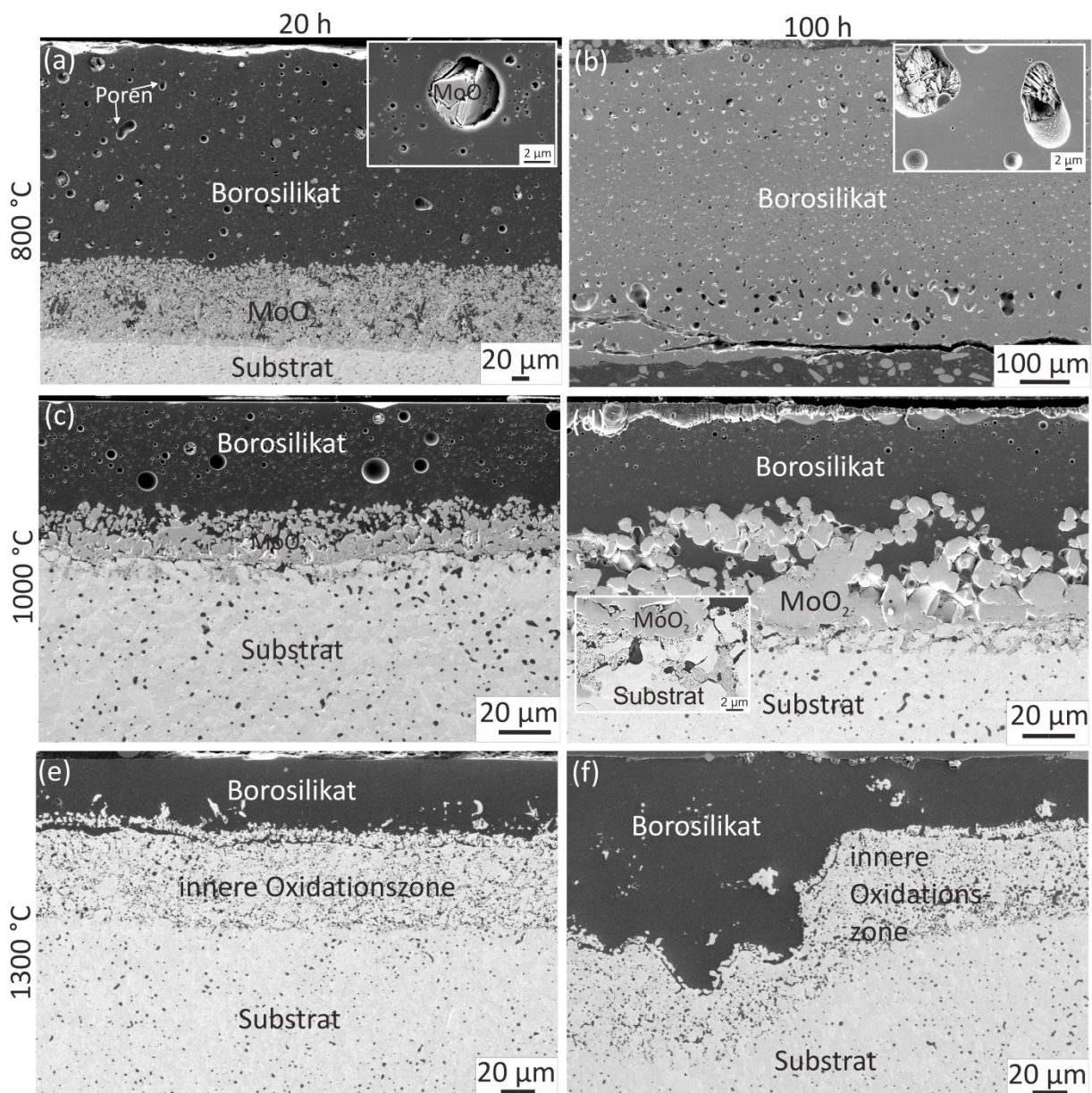


Abbildung 5-3: SE-Aufnahmen der Querschliffe der unbeschichteten Mo-9Si-8B-Substrate nach Oxidation bei 800 , 1000 und 1300 °C nach 20 und 100 h bzw. Aufnahme (b) nach 70 h

Nach 20 h Oxidation bei 1000 °C entsteht eine 43 µm dicke Borosilikatglas-Schicht mit großen runden Poren (Abb. 5-3c, d). Darunter befindet sich eine 11 µm dicke Schicht aus Molybdändioxid, was zusammen einem oxidierten Bereich von 54 µm auf dem Substrat entspricht. Nach 100 h ist dieser Bereich auf 82 µm angewachsen. Im Grenzbereich zwischen Mo-Oxid und Substrat ist der lamellare Korngrenzerfall bei einigen Mo-Körnern erkennbar.

Die Auslagerung an Luft bei 1300 °C führt nach 20 h zu einer 42 µm dicken Oxidschicht, in der nicht oxidierte intermetallische Partikel eingeschlossen sind. Darunter befindet sich ein 47 µm dicker Bereich, in dem eine innere Oxidation auftritt (Abb. 5-3e). Diese insgesamt 89 µm dicke Zone wächst ungleichmäßig weiter, wie in der Aufnahme nach 100 h Oxidation bei 1300 °C erkennbar ist (Abb. 5-3f).

5.2. Vergleich des Oxidationsverhaltens des unbeschichteten Substrates mit Ergebnissen aus der Literatur

Der prinzipielle Verlauf der Oxidation zwischen 800 und 1300 °C, eingeteilt in einen anfänglichen Massenverlust gefolgt von einer kontinuierlichen langsamen Massenabnahme, wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [38, 39, 45, 153]. Auch das Sintern des Aluminiumoxidtiegels an das Substrat sowie der Zerfall einer Probe mit kontinuierlichem Mo₅₅-Mischkristall bei 800 °C in ein Pulver wurden bereits von Supatarawanich et al. [153] beobachtet.

Für einen quantitativen Vergleich wurden die Analysen aus der Dissertation von Steffen Burk [45] herangezogen. Er untersuchte bei ähnlichen Temperaturen Substrate derselben Zusammensetzung, was für den Massenverlust von besonderer Bedeutung ist [38, 153]. Der anfängliche Massenverlust bei 800 °C bzw. 820 °C, 1000 und 1300 °C ist deutlich geringer als derjenige der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben. Zum Vergleich der Oxidationskinetik wurden die Oxidationskonstanten in Anlehnung an Burk [45] sowie Parthasarathy und Mendiratta [38, 39] berechnet und in Tabelle 5-1 gegenübergestellt. Bei 800 bzw. 820 °C wurde daher ein lineares und bei 1000 und 1300 °C ein parabolisches Zeitgesetz angenommen.

Tabelle 5-1: Vergleich der Oxidationskonstanten des unbeschichteten Mo-9Si-8B-Substrates mit den Ergebnissen von Burk [45]

Temperatur [Einheit der Oxidationskonstanten]	Burk [45]	Vorliegende Arbeit
800 °C [mg·cm ⁻² ·h ⁻¹]	-0,5	-0,05
1000 °C [kg ² ·m ⁻⁴ ·s ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁹	3,03·10 ⁻⁷
1300 °C [kg ² ·m ⁻⁴ ·s ⁻¹]	1,1·10 ⁻⁷	2,43·10 ⁻⁷

Beim Vergleich der Mikrostrukturen der beiden Substrate fällt auf, dass das in der vorliegenden Arbeit benutzte Substrat deutlich mehr Risse und SiO₂-Einschlüsse enthält sowie eine gröbere Mikrostruktur besitzt als das von Burk oxidierte und Hassomeris analysierte Material [223]. Das gröbere Gefüge mit größeren Mo₅₅-Körnern und die vermehrten Risse sind vermutlich die Ursache für die beschleunigte Oxidation im anfänglichen Stadium. Auch die erhöhte Oxidationskinetik bei 1000 und 1300 °C ist damit erklärbar. Die Ursache für die niedrigere Oxidationskonstante bei 800 °C ist wahrscheinlich das fortgeschrittene Oxidationsstadium, in dem

kaum noch Mo-reiches Substrat vorhanden ist. Somit ist auch die Verdampfungsrate von MoO_3 abgefallen. Eine Analyse in diesem Stadium wurde von Burk nicht durchgeführt.

Die Mikrostrukturen in den Anfangsstadien der Oxidation von $\text{Mo}_{55}\text{-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $1300\text{ }^\circ\text{C}$ sind identisch zu den Ausführungen in der Literatur [38, 39, 42, 45, 153]. Mikrostrukturaufnahmen bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sind nicht verfügbar, die am ehesten vergleichbaren bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen keine MoO_2 -Schicht mehr [42]. Ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ steigt der Dampfdruck von B_2O_3 stark an [144, 145, 185, 224], dies führt zu einer dichteren Silikatschicht, unter der Mo stabil ist. Somit wird geschlossen, dass die Oxidationsmechanismen des verwendeten Materials identisch zu den bereits in der Literatur beschriebenen sind.

5.3. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Schutzschichten aus Mo, Si und B auf Mo-9Si-8B-Substraten

Wie in Kapitel 2.3. erläutert, bauen die meisten bisher entwickelten CVD-Schutzschichten für MoSiB-Legierungen auf der Molybdän-disilizid-Phase auf [19, 29-32, 34, 35, 37, 186]. Diese zeichnet sich durch einen hohen Oxidationswiderstand bei erhöhter Temperatur aus, zeigt allerdings Korngrenzerfall unter $900\text{ }^\circ\text{C}$. Um dies zu unterbinden, wurde in diesen Arbeiten Bor zugegeben. Als Ausgangsuntersuchungen wurden Schichten mit ähnlicher Zusammensetzung durch Magnetron-sputtern abgeschieden. Hierzu wurden zunächst drei Konzentrationen gewählt: zwei MoSi₂-reiche Schichten, deren Bor-Gehalte in Anlehnung an das SIBOR®-Patent zwischen 1-14 Gew.-% liegen (B II und B III) [120, 202], sowie eine dritte Zusammensetzung, welche Mo₅Si₃ enthält (B I), in Anlehnung an die Arbeiten von Akinc und Meyer et al. [143, 151]. Die drei Zusammensetzungen Mo-29Si-15B (B I), Mo-48Si-23B (B II) und Mo-55Si-12B (B III) (alle in At.-%) sind im ternären Phasendiagramm in Abbildung 5-4 im Vergleich zur Mo-reichen Substrat-Legierung dargestellt. Die mittleren Fehler der GD-OES-Messungen an der GDA 650 sind in Form der Kreise in der Abbildung angegeben.

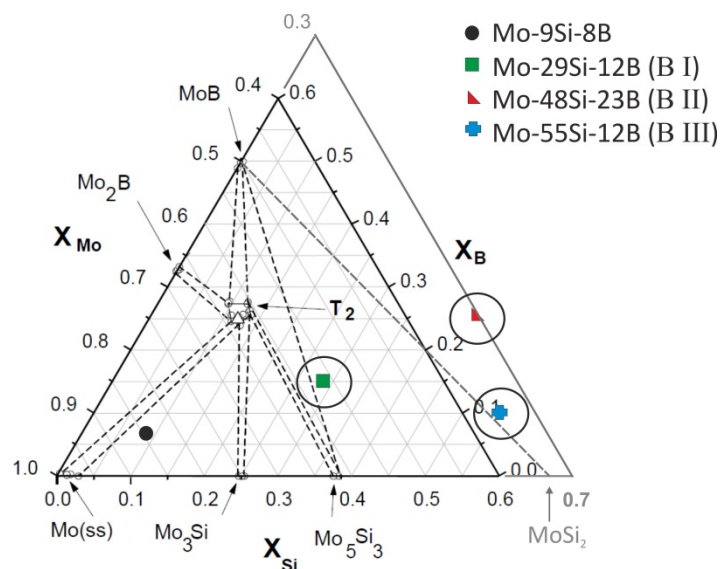


Abbildung 5-4: Phasendiagramm nach Perepezko [219] mit eingezeichneter Zusammensetzung des Substrates und der drei Schichten sowie den mittleren Fehlern aus der GD-OES-Messung an der GDA 650

Nach der Abscheidung sind die ca. 5 μm dicken Schichten mit drei unterschiedlichen Zusammensetzungen stängelig, aber dicht (Abb. 5-5). Das Diffraktogramm zeigt neben den Substratphasen keine weiteren Reflexe, wie bereits bei den Schichten in Kapitel 4.1. exemplarisch beschrieben wurde. Die Haftung zwischen Schicht und geschliffenem Substrat ist nach der Abscheidung in allen Fällen gut.

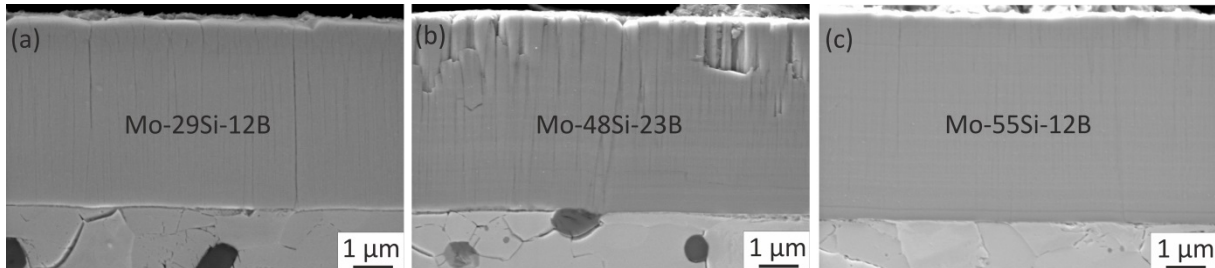


Abbildung 5-5: SE-Aufnahmen der Schichten aus (a) Mo-29Si-12B, (b) Mo-48Si-23B und (c) Mo-55Si-12B nach der Abscheidung auf Mo-9Si-8B

Bei höherer Vergrößerung wird neben dem Stängelwachstum aus Zone 1 nach Thornton eine dünne Lagenstruktur erkennbar (Abb. 5-6a). Letztere stammt von der Rotation der Proben vor den unterschiedlichen Targets. Die Aufsicht (Abb. 5-6b) zeigt die dichten Kolumnen der Mo-48Si-23B-Schicht nach der Abscheidung.

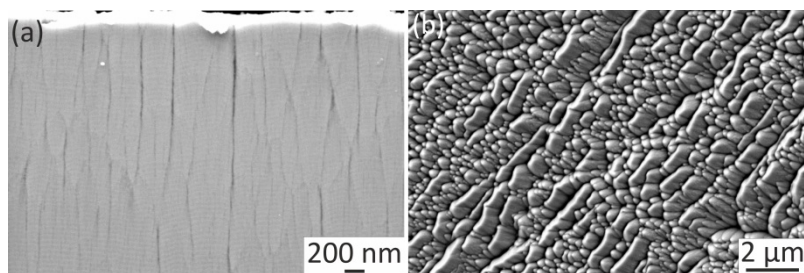


Abbildung 5-6: SE-Aufnahmen der Mo-48Si-23B-Schicht nach der Abscheidung bei höherer Vergrößerung (a) im Querschliff und (b) als Aufsicht

Im folgenden Teilkapitel wird das Verhalten der Mo-29Si-15B-Schicht (B I) nach der Vakuumglühung und der Oxidation beschrieben. Daran anschließend wird das Verhalten der MoSi₂-reichen Schichten (B II und B III) in Kapitel 5.3.2. erläutert. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit den borhaltigen, zweilagigen Schichtsystemen (Z I–IIIa) im Kapitel 5.5.

5.3.1. Gefüge nach Vakuumglühung und Oxidation der Mo-29Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substrat

Nach der Vakuumglühung bei 900 °C für 2 h wurden in der Mo-29Si-12B-Schicht (B I) laut Diffraktogramm MoB, MoSi₂ und Mo₅Si₃ gebildet (Abb. 5-7a). Diese Phasen entsprechen für die gegebene Zusammensetzung dem im Phasendiagramm in Abbildung 5-4 eingezeichneten Dreiphasengebiet. In der BSE-Aufnahme (Abb. 5-7b) ist die hellere Mo-reichere Mo₅Si₃-Phase von der Mo-ärmeren dunkleren MoSi₂-Phase eindeutig unterscheidbar. Die beiden Phasen sind homogen verteilt. Die MoB-Phase ist im BSE-Bild nicht eindeutig erkennbar. Diese hat sich entweder im dünnen Interdiffusionsbereich gebildet (SE-Ausschnitt in Abb. 5-7a) oder innerhalb der Schicht, wo sie

während der Präparation der Schiffe herausgewaschen wurde, was auch die kleinen Poren erklären würde (SE-Ausschnitt Abb. 5-7b). Die erhöhte Reflexbreite des intensivsten MoB-Reflexes bei 33° unterstützt die These einer geringen MoB-Kristallitgröße. Eine Phasengehaltanalyse mit der Rietveld-Methode ist aufgrund der Überlagerung mit den Substratphasen sowie der winkelabhängigen Eindringtiefe in die Schicht und das Substrat nicht möglich.

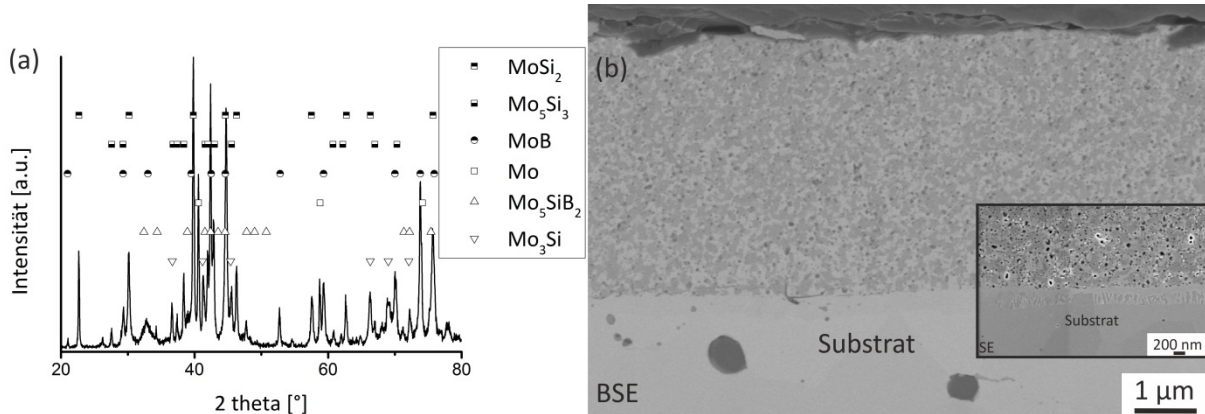


Abbildung 5-7: (a) Diffraktogramm und (b) BSE-Aufnahme der Mo-29Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung [225]

Während der Oxidation bei 800 und 1000 °C bildet sich eine äußere Borosilikatglas-Schicht mit Molybdänoxid-Einschlüssen. Diese ist in der SE-Aufnahme (Abb. 5-8) als dunkle Schicht mit hellen Einschlüssen zu erkennen. Laut GD-OES-Tiefenprofil enthält die Oxidschicht überwiegend Silizium mit einem geringen Anteil an Bor und Molybdän. Der Mo-Gehalt steigt beim Übergang zur Schicht und zum Substrat jeweils sprunghaft an, der Si-Gehalt nimmt entsprechend ab. Da die Messungen mit der GDA650 durchgeführt wurden, konnte Sauerstoff nicht detektiert werden. Auch durch eine EDX-Analyse konnte dieses Element nur qualitativ bestimmt werden. Daher wird in diesem Kapitel auf quantitative Aussagen zur Oxidschichtzusammensetzung verzichtet, stattdessen wird die Schicht aufgrund der qualitativen Ergebnisse als Borosilikat angenommen. An den oxidierten zweilagigen Schichten wurden Messungen mit der GDA750 durchgeführt, somit können quantitative Aussagen getroffen werden. Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzungen der Oxidationsschutzschichten in den jeweiligen ein- und zweilagigen Systemen wird angenommen, dass auch die Zusammensetzungen der Oxidschichten ähnlich sind. Details dazu werden im folgenden Kapitel anhand der quantitativen GD-OES-Messungen beschrieben.

Die BSE-Aufnahme in Abbildung 5-8 zeigt die homogene Verteilung der Mo₅Si₃- und MoSi₂-Phasen, beide Phasen sind auch im Diffraktogramm erkennbar. Die MoB-Reflexe verschwinden im XRD nach Oxidation bei 800 und 1000 °C für 100 h. Dagegen tritt Mo₂B nach Oxidation bei 1000 °C für 100 h sowie nach Auslagerung bei 1300 °C auf. Mit zunehmender Oxidationsdauer und Zeit nimmt die Reflexintensität von MoSi₂ immer weiter ab. Nicht mehr nachweisbar ist diese Phase aus dem Diffraktogramm bei 1000 °C für 100 und 1300 °C für ca. 1 h. Das molybdänreichere Silizid Mo₅Si₃ ist bei 1300 °C nach einer Stunde noch detektierbar, die dazugehörigen Reflexe sind allerdings auch bei längerer Auslagerung von 100 h im Diffraktogramm nicht mehr aufgetreten. Die Oxide SiO₂ und MoO₃, aber keine weiteren, sind bei jeder Oxidationstemperatur und Dauer im XRD zu erkennen.

Mit zunehmender Oxidationsdauer steigt die Dicke der Oxidschicht gleichmäßig an. So zeigt Abbildung 5-8 die Mikrostruktur nach 100 h Oxidation. Die Querschnittsanalyse nach Auslagerung bei 1000 °C zeigt, dass die Oxidationsschutzschicht vollständig durchoxidiert ist. Die runden Poren sind

wahrscheinlich durch das Abdampfen vom MoO_3 durch eine niedrig viskose Borosilikatglas-Schicht entstanden. Darunter befindet sich eine dünne, helle Interdiffusionszone; diese ist laut GD-OES mit Bor angereichert und könnte der Mo_2B -Phase aus dem Diffraktogramm entsprechen.

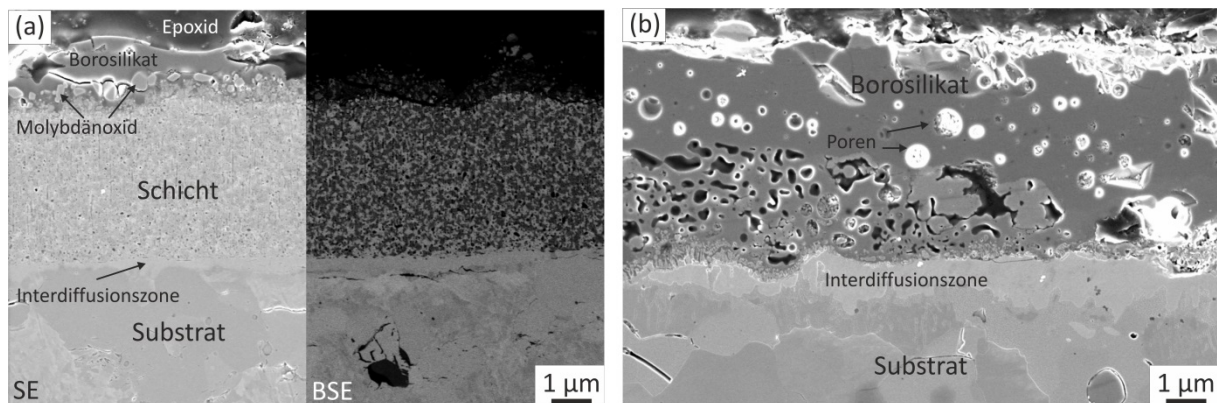


Abbildung 5-8: REM-Aufnahmen der Mo-29Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach 100 h Oxidation bei (a) 800 und (b) 1000 °C

Nach Auslagerung bei 1300 °C für 1 h ist im Querschliff zu erkennen (Abb. 5-9), dass die Schicht eine dünne äußere Oxidschicht gebildet hat; allerdings beginnt sie, auch im Inneren zu oxidieren. Abbildung 5-9 (b) zeigt diesen Bereich bei höherer Vergrößerung. Anhand der XRD-Auswertung kann geschlossen werden, dass die Schicht aus Mo_5Si_3 und SiO_2 besteht. EDX-Messungen in der Schicht bis zu einer Tiefe von 6 µm darunter ergeben Zusammensetzungen von 65–70 At.-% Mo und 35–30 At.-% Si (Abb. 5-9b). Ab einer Tiefe von 6 µm steigt der Mo-Gehalt bis zur Substratzusammensetzung an (ca. 89 At.-% Mo). Sauerstoff wurde bei diesen Messungen nicht mit quantifiziert. Diese EDX-Werte bestätigen ungefähr die Mengenanteile der Elemente der Mo_5Si_3 -Phase (Abb. 5-9b), sind jedoch ohne die XRD-Analyse wenig aussagekräftig, da die gemessenen Bereiche verhältnismäßig klein sind und der Sauerstoffgehalt nicht berücksichtigt wurde. Neben der inhomogen oxidierten Schicht fallen auch Aufwölbungen der Schicht auf. Diese werden als „Buckle“ bezeichnet. Die Aufnahme vom Inneren der Aufwölbung zeigt, dass die SiO_2 -Phase während des Ablöses viskos geflossen ist und die zweite, wahrscheinlich Mo_5Si_3 -Phase, interkristallin gebrochen ist. Diese Aufwölbungen sind auch nach 20 h Oxidation (zwei Zyklen) noch vorhanden, allerdings sind auch Bereiche mit Schichtabplatzungen im REM zu erkennen, dort hat die Oxidation des ungeschützten Substrates eingesetzt.

Zusammenfassend wird geschlossen, dass die Mo-29Si-12B-Schicht bei 800 °C und 1000 °C für mindestens 100 h schützt. Bei 1300 °C versagt sie ungleichmäßig durch „Buckling“. Massenänderungsdaten sind nicht angegeben, da diese Schichten auf Proben mit einer durchgehenden Bohrung abgeschieden wurden. Daher überlagern sich hierbei die Massenänderungen des unbeschichteten Substrates in der Bohrung mit dem der Schicht, sodass eine Aussage bzgl. der Oxidationskinetik schwierig ist. Die beiden MoSi_2 -reichen (B II und B III) Schichten im nächsten Kapitel wurden auf Substraten mit konischen Bohrungen abgeschieden, womit eine gleichmäßige Beschichtung erreicht werden konnte, sodass diese auch in der Massenänderung untereinander verglichen werden können. Die Daten der Massenänderung auf Substraten mit durchgehender Bohrung, auf denen die verschiedenen borhaltigen, einlagigen Schichten abgeschieden wurden, sind in [225] angegeben.

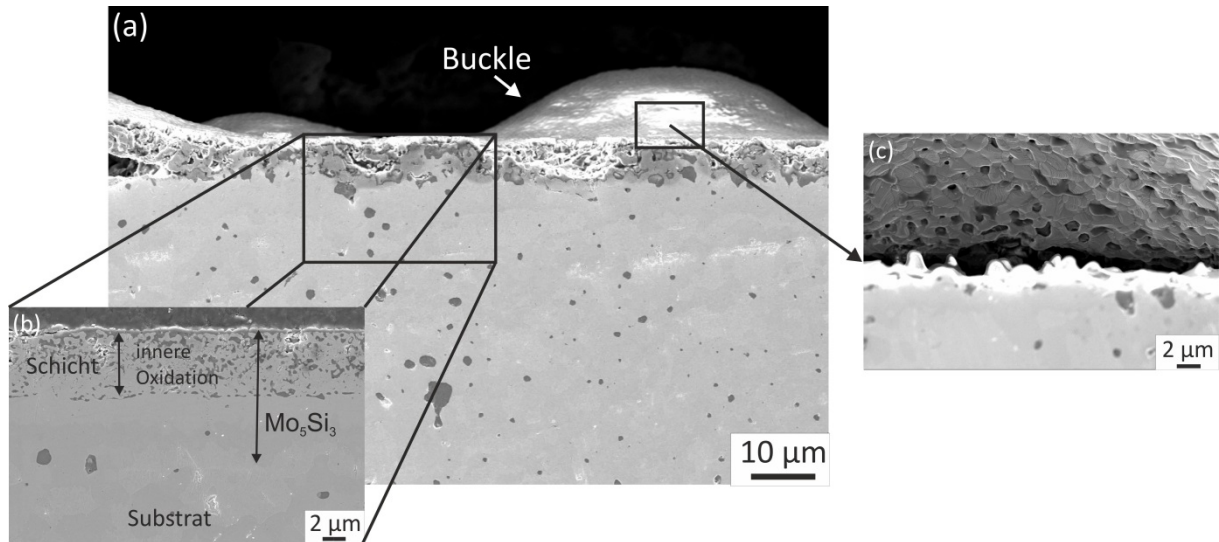


Abbildung 5-9: (a) SE-Aufnahmen der Mo-29Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach 1 h Oxidation bei 1300 °C und Ausschnitte bei höherer Vergrößerung von (b) der Schicht und (c) der Innenseite des „Buckles“

5.3.2. Gefüge nach Vakuumglühung und Oxidation der Mo-48Si-23B- und Mo-55Si-12B-Schichten auf Mo-9Si-8B-Substraten

Die Proben mit den Schichten aus Mo-48Si-23B (B II) und Mo-55Si-12B (B III) wurden nach der Abscheidung bei 900 °C für 2 h unter vermindertem Druck gegläht. Hierbei setzten die Kristallisation und Interdiffusion ein. Abbildung 5-10 zeigt die Diffraktogramme der beiden Proben sowie deren Mikrostruktur nach der Glühung.

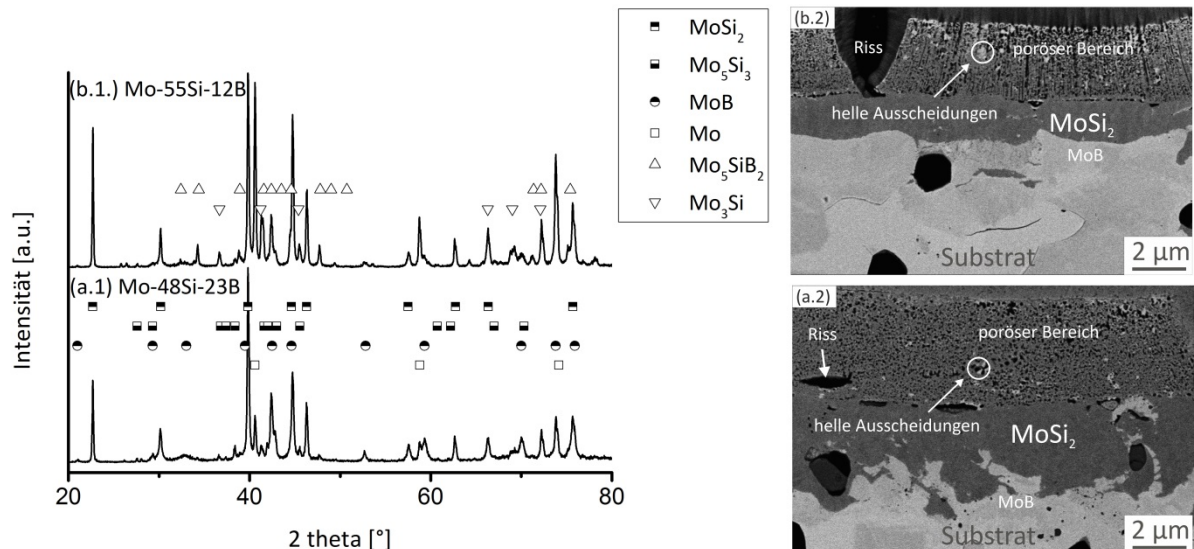


Abbildung 5-10: Diffraktogramm und BSE-Aufnahmen der Mo-48Si-23B- (a.1, a.2) und Mo-55Si-12B-Schichten (b.1, b.2) auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung

Gemäß Röntgendiffraktogramm bilden sich überwiegend die Phasen MoSi_2 und MoB , und es kommt zu einer ausgeprägten Interdiffusion zwischen Schicht und Mo-9Si-8B-Substrat. Es bilden sich ein poröser äußerer Bereich sowie darunter liegend eine dichte Interdiffusionszone bestehend aus einer dunklen und einer hellen Phase. Zwischen dem Interdiffusionsbereich und dem Substrat ist bei

genauerer Betrachtung zudem eine dünne kontrastarme Zone in den BSE-Bildern zu erkennen. WDX-Messungen einer vergleichbaren Schicht aus Mo-45Si-25B ergaben: 33Mo-67Si für den dichten dunklen Bereich und darunter für den kontrastarmen helleren Bereich 51Mo-8Si-41B (At.-%) [225]. Diese Zusammensetzungen lassen sich den Phasen MoSi_2 und MoB zuordnen. Die hellen Ausscheidungen waren zu klein für eine WDX-Analyse. Die Messung des porösen Bereiches ergab 26Mo-7Si-67B, was der Zusammensetzung der MoB_2 -Phase nahekommt [225]. Reflexe dieser Phase sind allerdings nicht in den Diffraktogrammen aufgetreten (Abb. 5-10a.1, b.1). Daher wird die MoB_2 -Phase angezweifelt und in der weiteren Beschreibung und der Diskussion angenommen, dass der poröse Bereich aus MoSi_2 und MoB besteht. Die Ursache für den mit 67 At.-% für MoB zu hohen Bor-Gehalt im porösen Bereich könnte in der WDX-Analyse liegen. Zum einen wurde das Gerät mit dichten Standards kalibriert, was bei der Messung poröser Bereiche zu einer Abweichung führt, weil die Dichte in die Berechnung mit eingeht. Zum anderen wurde B nicht quantitativ bestimmt, sondern die 67 At.-% B entsprechen der Differenz zwischen 100 At.-% und der Summe der Si- und Mo-Gehalte. Es ist also möglich, dass Verunreinigungen in den Poren aus z. B. Kohlenstoff oder Sauerstoff bei dieser Betrachtung hätten berücksichtigt werden müssen, um den Gehalt dieser Elemente nicht falsch dem Bor-Gehalt zuzurechnen.

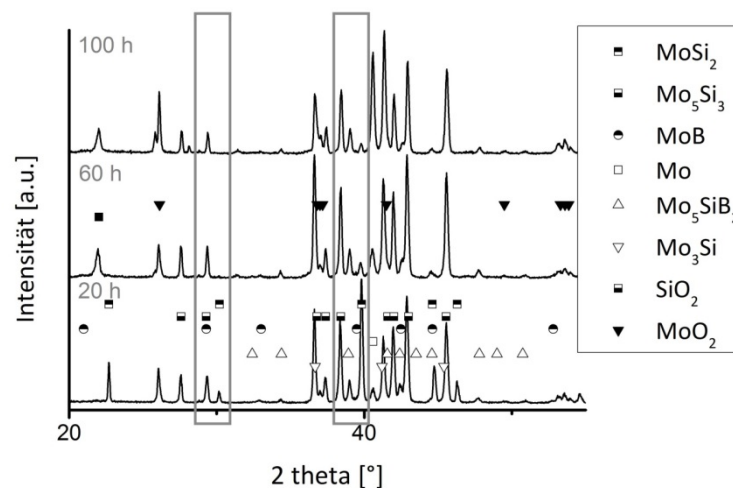


Abbildung 5-11: Diffraktogramme der Mo-48Si-23B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 1000 °C nach 20, 60 und 100 h

Durch Oxidation der Schichten bei 800, 1000 und 1300 °C entsteht eine Borosilikatglas-Schicht auf der Oberfläche. Dies wurde wie im vorherigen Abschnitt durch GD-OES und EDX-Messungen qualitativ bestätigt. Die Borosilikatglas-Schicht ist teilkristallin, da im Diffraktogramm ein erhöhter Untergrund um den Cristobalit-Reflex bei 22 °C zu erkennen ist (Abb. 5-11). Ferner wurde MoO_2 im Diffraktogramm indiziert. Mit zunehmender Oxidationsdauer steigt das Verhältnis der Intensitäten von Mo_5Si_3 zu MoSi_2 an. Somit sinkt der Gehalt an MoSi_2 -Phase im Vergleich zur Mo_5Si_3 -Phase mit zunehmender Oxidationsdauer in den oberflächennahen Bereichen. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in der jeweiligen Reflexintensitäten wurden die beiden grauen Kästen in Abbildung 5-10 ergänzt.

Abbildung 5-12 zeigt eine Übersicht der Mikrostrukturen beider Schichten nach Oxidation bei 800 für 100 h sowie 1000 °C und 1300 °C jeweils für 20 h. Nach Oxidation bei 800 °C für 100 h sind die äußeren, porösen Oxidschichten auf beiden Proben ungefähr gleich dick und enthalten am Übergang zum porösen Bereich helle Ausscheidungen, die wahrscheinlich MoO_2 -Partikel sind. Darunter liegt

der verbliebene poröse Bereich der Restschicht. Dieser enthält laut EDX: MoSi_2 (Mo-Gehalt von 41-38 und Si-Gehalt von 49-62 At.-%) und helle Mo-reiche Ausscheidungen. Für eine genauere Analyse der Zusammensetzung sind diese Phasen für ein REM-EDX zu klein. Zwischen porösem MoSi_2 und Substrat befindet sich ein dichter Bereich aus MoSi_2 (das EDX liefert für Mo 37-35 und für Si 63-65 At.-%) mit helleren Mo-reichen Ausscheidungen. Diese Einschlüsse (Abb. 5-12a, b) und eine dünne Zone zwischen der dunklen MoSi_2 -Phase und dem Substrat wurden an einer vergleichbaren Probe (ein Mo-9Si-8B-Substrat mit 5 μm Mo-45Si-25B-Schicht) mittels WDX als MoB identifiziert [225].

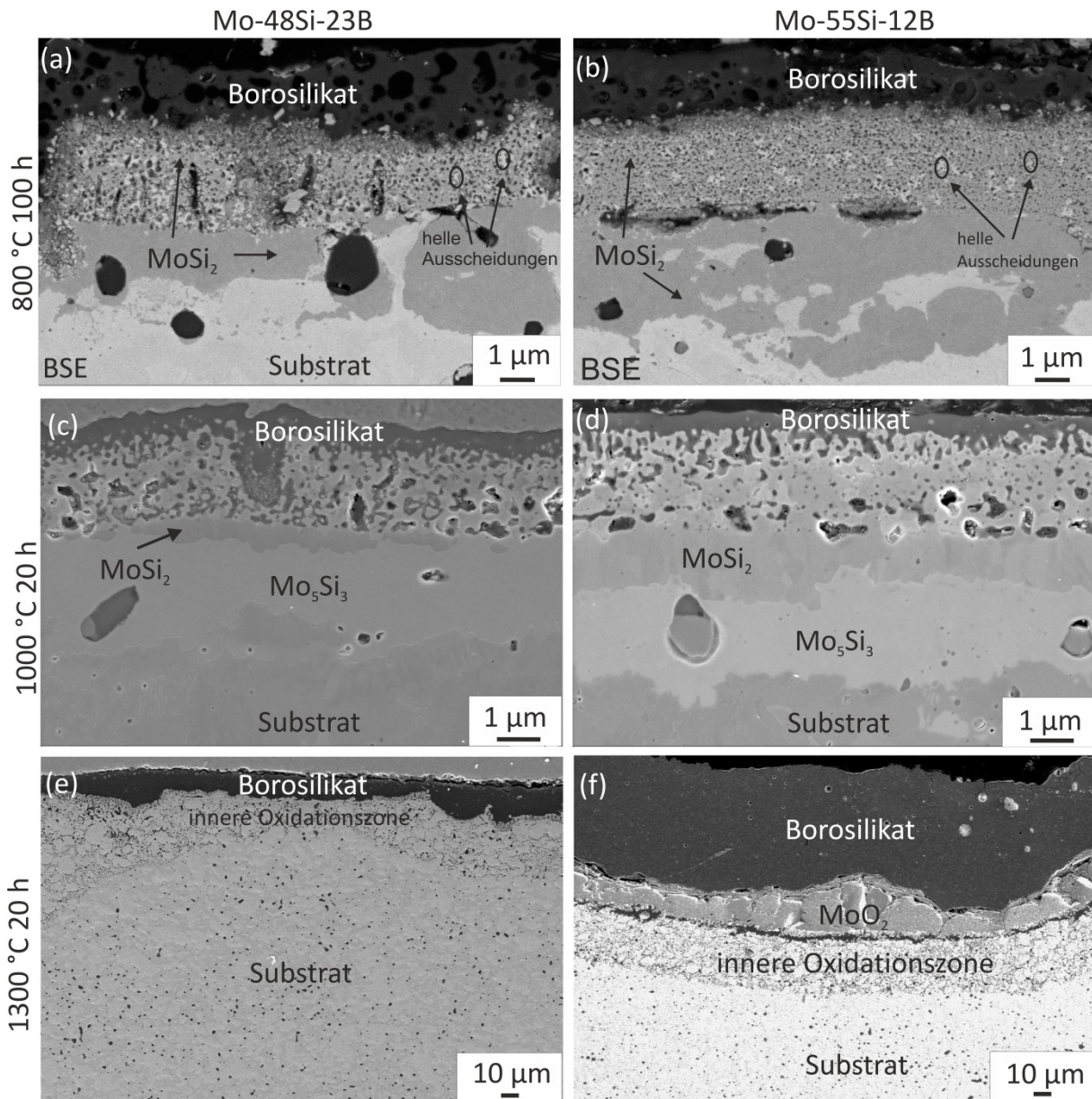


Abbildung 5-12: REM-Aufnahmen der Mo-48Si-23B- und Mo-55Si-12B-Schichten auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C

Die Oxidschicht nach Auslagerung bei 1000 °C für 20 h an Luft ist dünner als bei 800 °C (Abb. 12c, d). Der Interdiffusionsbereich dehnt sich im Vergleich zur Auslagerung bei 800 °C für 100 h nicht signifikant weiter aus. Allerdings ist die Mikrostruktur verändert. So ordnen sich die hellen und dunklen Bereiche in zwei Lagen an, wobei der dunklere näher an der Oberfläche ist. Die fein-poröse Schicht unterhalb der Oxidschicht vergrößert. EDX-Analysen ergeben für die Lagen des dichten Bereiches: Konzentrationen von 36 Mo und von 64 At.-% Si für die dunklere Lage sowie einen Mo-

Gehalt von 64 At.-% und einen Si-Gehalt von 36 At.-% für die hellere Lage. In Kombination mit dem Diffraktogramm der Schichten in Abbildung 5-11 können die Lagen den Phasen MoSi_2 (dunkel) als Mo_5Si_3 (hell) zugeordnet werden. Auch im GD-OES-Tiefenprofil (Abb. 5-13) der GDA650 ist eine Lagenstruktur zu erkennen. Unterhalb der Oxidschicht, welche durch einen Abfall in der Si-Konzentration gekennzeichnet ist, liegt eine dünne Si-reiche Schicht mit Mo und B gefolgt von einem breiten Bereich mit Konzentrationen von 62 Mo und 34 Si sowie 4 B (in At.-%). Darunter, beim Übergang zum Substrat, folgt ein Anstieg der Borkonzentration, welcher im EDX nicht gemessen wurde. Mittels EDX wurde allerdings der kontinuierliche Abfall der Si-Konzentration bestätigt. Aus der Kombination der drei Analysemethoden XRD, EDX und GD-OES wurden folgende Phasen den einzelnen Bereichen zugeordnet: (a) Borosilikat mit 2–10 At.-% B, (b) MoSi_2 , (c) $\text{Mo}_5\text{Si}_3(\text{B}_x)$ mit $x \approx 3$ At.-% B, (d) Interdiffusionsbereich mit Mo_5SiB_2 und (e) Mo-9Si-8B-Substrat.

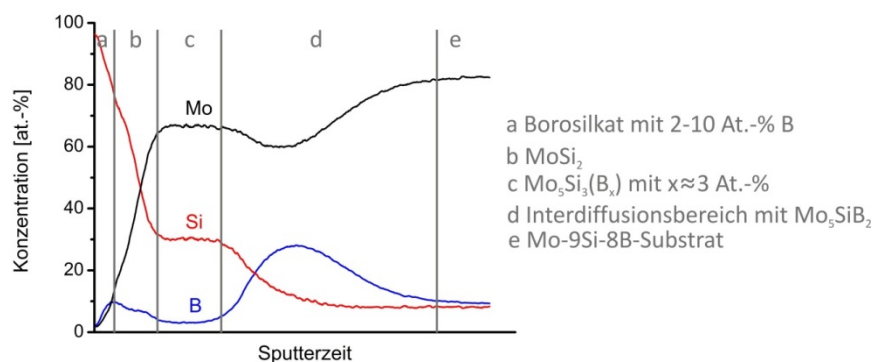


Abbildung 5-13: GD-OES-Tiefenprofil der Mo-55Si-12B-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 1000 °C für 20 h

Bei 1300 °C verläuft die Oxidation der Proben deutlich schneller. Innerhalb der ersten 60 h wird das gesamte MoSi_2 und Mo_5Si_3 oxidiert (Abb. 5-12e, f). Im entsprechenden Diffraktogramm können lediglich die Oxide MoO_2 und SiO_2 sowie die drei Substratphasen identifiziert werden. Auch im Querschliff ist keine Schutzschicht mehr zu erkennen. Auf der Probe mit dem niedrigeren Siliziumgehalt in der Schicht hat sich eine dünnere Oxidschicht gebildet als auf der Probe mit der Si-reicheren Schicht. Außerdem tritt bei diesem Schichtsystem zwischen Oxidschicht und innerer Oxidationszone eine Schicht aus MoO_2 auf.

Als Ergebnis dieser Analysen wird geschlossen, dass die beiden Schichten bei 800 und 1000 °C ein ähnliches Oxidationsverhalten aufweisen; nur bei 1300 °C versagt die Schicht mit dem höheren Borgehalt schneller. Letzteres wird durch die Massenänderungskurven (Abb. 5-14) eindeutig bestätigt. Bei 800 °C verläuft die Massenabnahme der Schicht mit 10 At.-% Bor langsamer als die mit 25 At.-% B. Anhand der gefundenen Mikrostrukturen ist dies nicht zu erkennen.

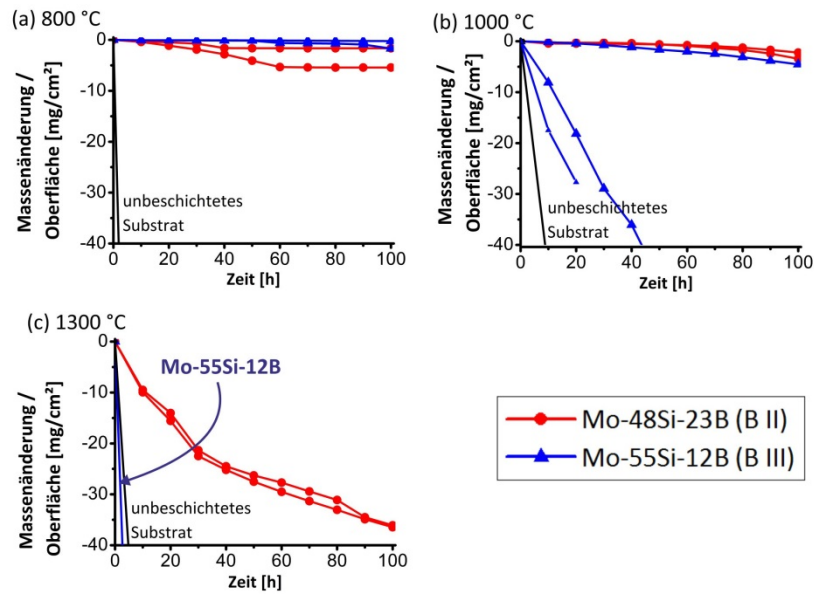


Abbildung 5-14: Massenänderungskurven der Proben mit Mo-48Si-23B- und Mo55Si-12B-Schichten auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei(a) 800, (b) 1000 und (c) 1300 °C

Die lichtoptischen Aufnahmen (Abb. 5-15) der beiden oxidierten Proben zeigt ein helles Oxid (MoO_2) an der oberen Kante (Pfeil) der Probe mit 25 At.-% B (B II), dieser Bereich der Substratoxidation war für die stärkere Massenabnahme verantwortlich. Das beschleunigte Versagen der Proben mit Borärmerer Schicht (B III) bei 1000 °C liegt vermutlich auch an der inhomogenen Schicht. Einzelne Bereiche von einigen Proben mit dieser Schicht (B III) sind nach der Vakuumglühung abgeplatzt. Die Bereiche mit den größten Inhomogenitäten in den Schichten sind durch die Ellipsen in Abbildung 5-15 gekennzeichnet. Für die Oxidation bei 800 °C standen zwei Proben mit deckender Mo-55Si-12B-Schicht zur Verfügung. Für die Experimente bei 1000 °C und 1300 °C nicht. Derartige Abplatzungen der dünnen Schicht (B III) sowie Bereiche an den Probenkanten, die nicht gleichmäßig beschichtet wurden, haben einen großen Einfluss auf die Massenänderung, waren allerdings in der örtlich stark begrenzten Mikrostrukturanalyse nicht zu erkennen.

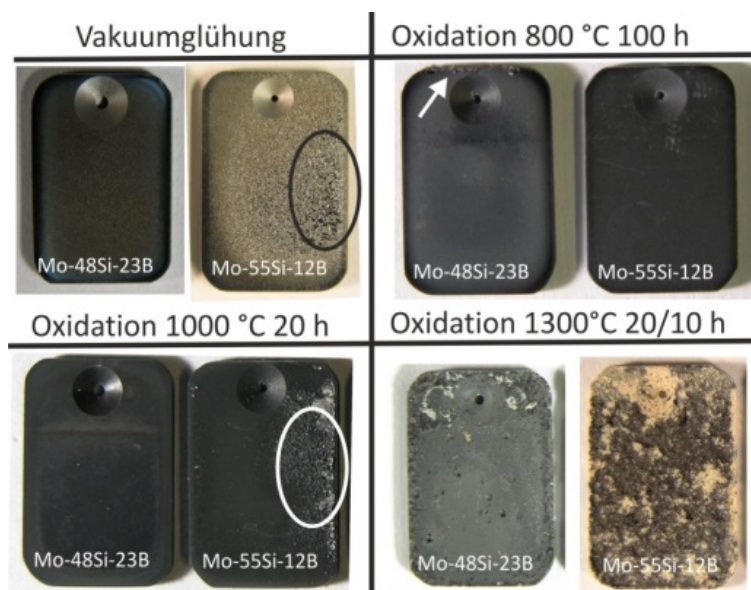


Abbildung 5-15: Fotografien der Proben mit Mo-48Si-23B (B II)- und Mo55Si-12B(B III)-Schichten auf Mo-9Si-8B nach Vakuumglühung und Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C

5.4. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Schutzschichten aus Mo, Si und B mit einer Mo₅SiB₂-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B-Substraten

Im vorherigen Abschnitt 5.3. wurde deutlich, dass die Si-reichen Oxidationsschutzschichten (B II und B III) eine ausgeprägte Interdiffusion mit dem Substrat aufweisen. Um diese zu minimieren und so die Schutzschichten zu stabilisieren, wurde eine Zwischenlage zwischen Substrat und Schutzschicht mittels Magnetronspütern aufgebracht, die als Diffusionsbarriere dienen sollte. Hierfür wurde die T2-Phase ausgewählt, da diese einen geringen Eigendiffusionskoeffizienten für Silizium aufweist und einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie das Substrat besitzt [31, 146, 148, 226]. Es wurde eine 2 bzw. 0,5 µm dicke Zwischenschicht aus Mo-12Si-25B aufgebracht. Schichten dieser Zusammensetzung bildeten nach einer Vakuumglühung bei 900 °C für 2 h die Mo₅SiB₂-Phase. Bestimmt wurden die Zusammensetzungen sowohl mittels GD-OES-Messungen als auch die Kristallstruktur durch Röntgendiffraktometrie von auf Mo-Blech abgeschiedenen Schichten (Abb. 5-16).

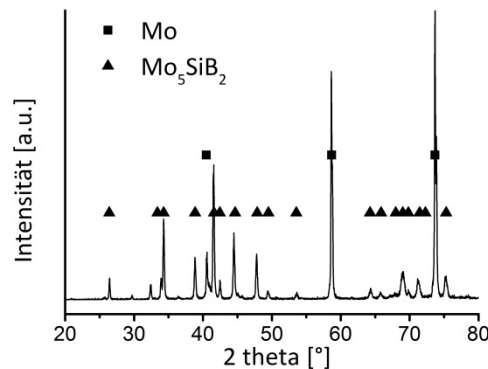


Abbildung 5-16: Diffraktogramm der Mo-12Si-23B-Schicht nach Vakuumglühung auf einem Mo-Substrat [227]

Im Diffraktogramm wurden neben dem Mo-Substrat und der gewünschten Mo₅SiB₂-Phase noch Mo₃Si-Reflexe geringer Intensität gefunden. Diese Phase kann durch Interdiffusion mit dem Substrat entstanden sein.

Hergestellt wurden folgende vier Systeme:

Table 5-2: Aufbau der Doppellagen-Schichtsysteme auf Mo-9Si-8B-Substraten

	Zwischenschicht	Oxidationsschutzschicht
Z I	2 µm Mo-12Si-28B	5 µm Mo-29Si-12B
Z II	2 µm Mo-12Si-28B	5 µm Mo-45Si-25B
Z III	2 µm Mo-12Si-28B	5 µm Mo-55Si-10B
Z IIIa	0,5 µm Mo-12Si-28B	5 µm Mo-55Si-10B

Die obere Schicht wurde jeweils erst abgeschieden, nachdem die Zwischenschicht bereits bei 900 °C für 2 h im Vakuum wärmebehandelt wurde, um die Kristallisation und so die Diffusionsbarrierewirkung auszubilden. Angelehnt wurden die Zusammensetzungen der Oxidationsschutz-

schichten der Systeme Z I, II und III an die der einlagigen Mo-Si-B-Schichten B I, II und III. Das Oxidationsverhalten der einlagigen Schichten wurde in Kapitel 5.3.1. und 5.3.2. beschrieben.

Abbildung 5-17 zeigt die 2 und 0,5 μm dicke Mo_5SiB_2 -Schicht nach der Vakuumglühung auf einem Mo-9Si-8B-Substrat mit einer Oxidationsschutzschicht. Die dünnere Zwischenschicht ist nahezu rissfrei, enthält allerdings einige kleine Poren (Abb. 5-18a). In der dickeren Schicht sind mehrere Schrumpfrisse (Abb. 5-17b) erkennbar. Die Haftung der T2-Schicht auf dem Substrat ist in beiden Fällen gut.

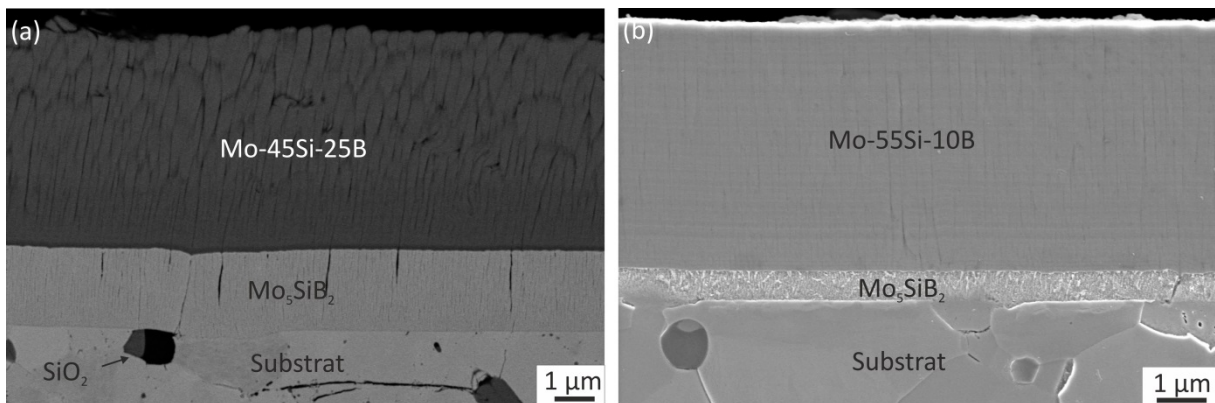


Abbildung 5-17: REM-Aufnahmen der zweilagigen Schichtsysteme (a) mit gegläuhter Mo_5SiB_2 -Schicht der Dicke von 2 μm [227] und (b) 0,5 μm sowie einer Oxidationsschutzschicht nach der Abscheidung

Die BSE-Aufnahme der 2 μm dicken T2-Schicht mit darauf abgeschiedener Mo-45Si-25B-Schicht (Z II) zeigt eine gute Haftung zwischen den Schichten. Eine deutliche Interdiffusion zwischen gegläuhter T2-Schicht und Substrat wurde nicht beobachtet. Auch auf der dünneren Zwischenschicht haftet die Mo-55Si-19B-Schicht (Z IIIa) gut. Die Oxidationsschutzschichten sind, wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, kolumnar angewachsen. Besonders auf der Bruchfläche eines abgespaltenen Schichtsegmentes ist die Struktur der Kolumnen gut zu erkennen (Abb. 5-17b). Aufgrund der Ähnlichkeit der Schichtstrukturen (Z I–Z IIIa) untereinander und der Morphologie der einlagigen Mo-Si-B-Schichten (B I-III), welche in Abschnitt 5.3. behandelt wurden, wurde auf die Darstellung aller Systeme nach der Abscheidung verzichtet.

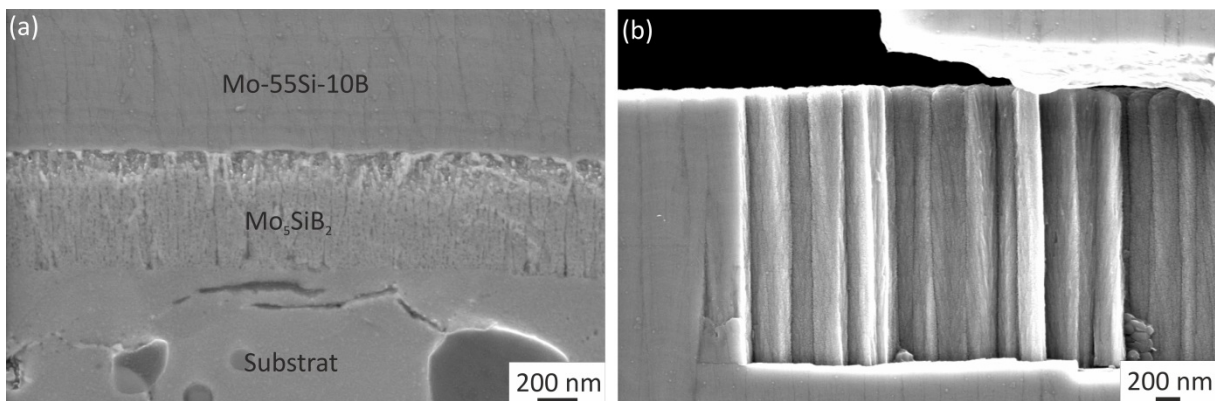


Abbildung 5-18: SE-Aufnahmen (a) der 0,5 μm dünnen T2-Zwischenschicht nach der Vakuumglühung der Zwischenschicht und (b) eine Bruchfläche der Mo-55Si-10B-Schicht nach der Abscheidung

Beschrieben wird im Folgenden das Oxidationsverhalten der T2-Schichten mit der 2 μm dicken Zwischenschicht und den Oxidationsschutzschichten Mo-39Si-12B (Z I) und Mo-24Si-25B (Z II) anhand der Gefügeuntersuchungen. Daran anschließend werden die Mikrostruktur der beiden

Systeme mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschicht und Zwischenlagen mit verschiedener Dicke (Z III und Z IIIa) beschrieben. Abschließend zu den Ergebnissen dieser Schichtsysteme werden die Massenänderungen aller Schichtsysteme verglichen.

5.4.1. Oxidationsverhalten der Mo-29Si-15B- und Mo-45Si-25B-Schichten mit 2 µm dicker T2-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B

Abbildung 5-19 zeigt die Schichtsysteme mit Mo-29Si-15B(Z I)- und Mo-45Si-25B(Z II)-Oxidationsschutzschichten nach der zweiten Glühung im Vakuum, also der Kristallisation der Oxidationsschutzschicht.

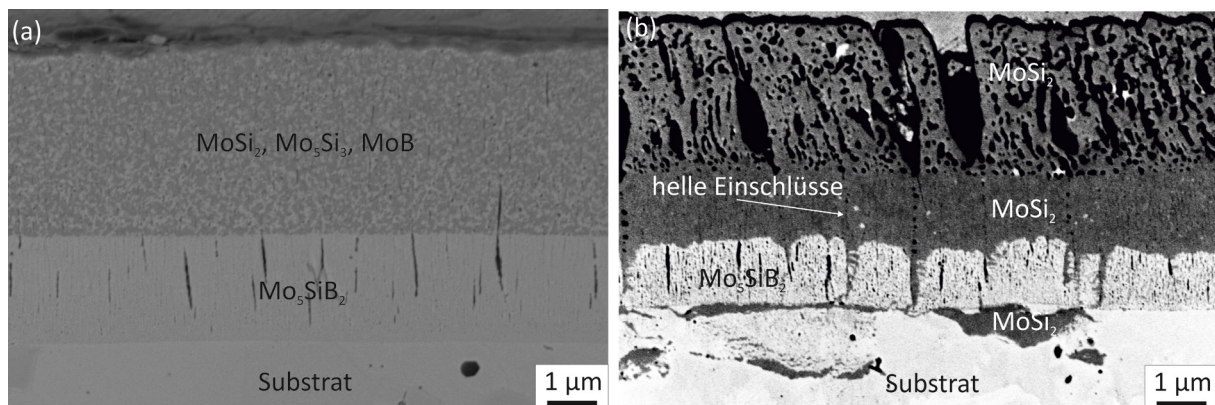


Abbildung 5-19: BSE-Aufnahmen der (a) Mo-39Si-15B- und (b) Mo-24Si-25B-Oxidationsschutzschicht mit T2-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung [227]

Wie bei den entsprechenden einlagigen Systemen, entstehen laut XRD-Messungen nach Glühung der Mo-29Si-15B-Oxidationsschutzschicht die MoSi₂- Mo₅Si₃- und MoB-Phasen. Obwohl in der Zwischenschicht deutliche Risse zu erkennen sind, kommt es kaum zu Interdiffusion zwischen Mo-29Si-15B-Schicht und Substrat. Im BSE-Bild (Abb. 5-19a) sind die dunklere Si-reiche MoSi₂-Phase sowie die hellere Mo₅Si₃-Phase, allerdings kein Interdiffusionsbereich zwischen Zwischenschicht und Substrat/Zwischenschicht und Oxidationsschutzschicht, erkennbar. Anders ist dies bei der mit 25 At.-% Si-reicheren Z II-Schicht (Abb. 5-9b). Laut XRD bilden sich MoSi₂ und MoB, wie bei den entsprechenden einlagigen Schichten (B II). Zudem diffundiert Si durch die Risse in der Mo₅SiB₂-Zwischenschicht aus der Oxidationsschutzschicht in das Substrat. Dies ist an den dunklen, dichten Bereichen unterhalb der Zwischenschicht zu erkennen (Abb. 5-19b). Die Schichtstruktur dieser Oxidationsschutzschicht (Z II) entspricht der der einlagigen Schicht (B II): außen porös und darunter dicht. Auch hier wurde anhand von EDX-Messungen die Zusammensetzung der dunklen Bereiche sowohl im porösen als auch im dichten Bereich sowie unterhalb der Mo₅SiB₂-Schicht als MoSi₂ identifiziert. Auch die Mo-reichen hellen Einschlüsse sind im BSE-Bild erkennbar. Das GD-OES-Tiefenprofil zeigt eindeutig einen Anstieg von Bor zwischen Oxidationsschutzschicht und Substrat, was auf die Mo₅SiB₂-Phase in der Zwischenschicht hindeutet. Im XRD ist diese Phase auch vorhanden, die Information könnte allerdings auch aus dem Substrat stammen.

Die vorliegenden Proben (Z I und Z II) wurden entsprechend den einlagigen Schichtsystemen (B I und B II) auf Oxidationsbeständigkeit getestet. Abbildung 5-20 zeigt die Querschliffe der jeweiligen Proben nach unterschiedlichen Oxidationsbehandlungen.

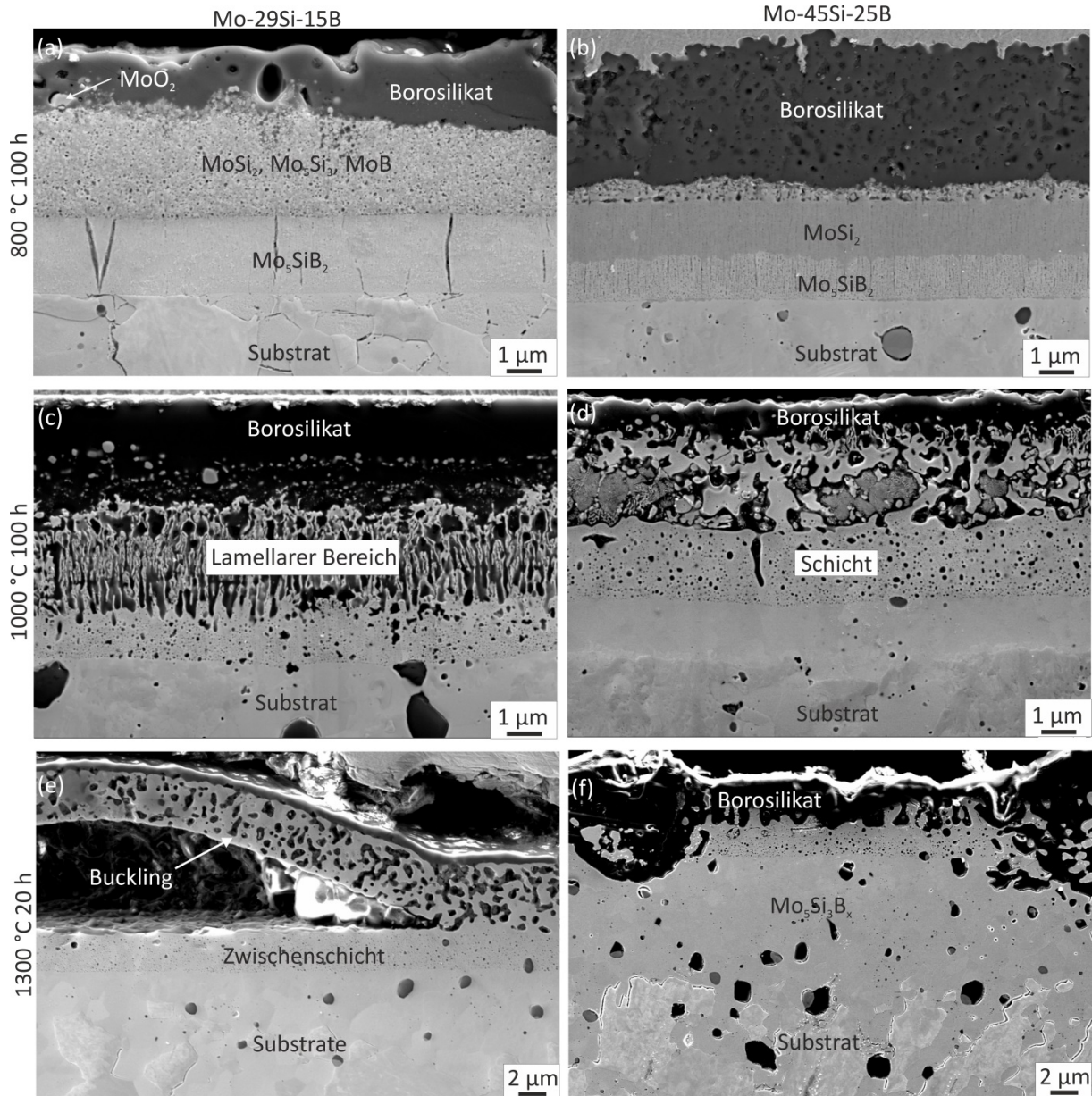


Abbildung 5-20: SE-Aufnahmen der oxidierten zweilagigen Schichtsysteme mit Mo-29Si-15B- und Mo-45Si-25B-Oxidationsschutzschichten bei 800, 1000 und 1300 °C [227]

Nach 100 h Oxidation bei 800 °C (Abb. 5-20a, b) ist auf beiden Schichtsystemen (Z I und Z II) eine äußere, poröse Borosilikat-Schicht entstanden. Die Oxidschichtdicke liegt auf der mit 25 At.-% Bor-reicheren Schicht (Z II) bei etwa 5 µm, dies entspricht der doppelten Dicke der Oxidschicht im Vergleich zur Bor-ärmeren Schicht (Z I) nach denselben Testbedingungen. XRD-Messungen der Proben mit beiden Schichtsystemen (Z I und Z II) nach der Oxidation bei 800 °C zeigen neben den Phasen, welche bereits nach der Vakuumglühung vorhanden waren, MoO₂, SiO₂ und auch Mo₅Si₃ sowie die Phasen des Substrates. Hervorzuheben ist, dass anders als bei dem einlagigen Schichtsystem mit Mo-45Si-25B (B II) MoB im Schichtsystem (Z I) mit 15 At.-% B bei Oxidation 20 h erhalten bleibt.

Nach 100 h Oxidation bei 1000 °C (Abb. 5-20c, d) sind auf den Proben beider Systeme (Z I und Z II) noch Schichtreste der Mo-29Si-15B und der Mo-45Si-25B Oxidationsschutzschicht unter einer dichten Borosilikat-Schicht vorhanden. Die Oxidschicht auf den Proben mit Schicht mit 15 At.-% Bor

(Z I) hat im Vergleich zur Oxidation bei 800 °C an Dicke zugenommen. Zwischen Oxid und Schichtüberrest ist ein lamellarer Bereich entstanden (Abb. 5-20c). Letzterer ist auf den Proben des Schichtsystems mit 25 At.-% Bor (Z II) nicht zu erkennen. Wie in Abbildung 5-20 (d) dargestellt, ist im Schichtsystem Z II unter einer, im Vergleich zur Oxidation bei 800 °C, dünneren Borosilikat-Schicht ein Bereich interner Oxidation entstanden. Dieser beschränkt sich auf die Oxidationsschutzschicht. Die T2-Zwischenschicht ist nicht oxidiert. Die Schrumpfungsrisse sind verschwunden, allerdings sind an deren Stelle kleine Poren entstanden. In den Diffraktogrammen der Proben ist neben den Substrat- und Oxidphasen, welche auch bei 800 °C vorhanden waren, die Mo_5Si_3 -Phase zu erkennen. Nach 60 h Oxidation treten die Reflexe von MoSi_2 und nach 20 h die von MoB im Diffraktogramm nicht mehr auf.

Die Diffraktogramme der bei 1300 °C für 20 h oxidierten Schichtsysteme Z I und Z II enthalten die Reflexe derselben Phasen, wie die der bei 1000 °C für 100 h getesteten Proben, obgleich die Mikrostruktur sich deutlich verändert hat. Die Veränderungen der Schichtmorphologie sind in Abbildung 5-20 (c)/(d) und (e)/(f) dargestellt. Die Schicht mit 15 At.-% Bor (Z I) zeigt wie bei den einlagigen Mo-Si-B-Schichten (B I) die Ausbildung von „Buckle“ (Abb. 5-20e). Unter diesem sind die haftende, aber poröse T2-Zwischenschicht sowie das Substrat zu erkennen. Die Schicht mit dem höheren Borgehalt (Z II) zeigt wie bei den einlagigen Schichten (B II) keine „Buckle“, aber eine ungleichmäßige Oxidation (Abb. 5-20f). In unregelmäßigen Abschnitten sind Bereiche bis unter die Doppellagen oxidiert, dazwischen befindet sich eine dichte Borosilikat-Schicht von ca. 5 µm. Die Doppellagenschichten Z I und Z II zeigen im Vergleich zu 1000 °C eine stärkere Interdiffusion mit dem Substrat. Unter der Zwischenschicht ist eine $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ -Schicht entstanden. Die Zusammensetzung wurde mit dem EDX zu 37 At.-% Si und 63 At.-% Mo bestimmt. Die GD-OES-Messungen, Abbildung 5-21, dieser Proben zeigen eine Zusammensetzung von 29 At.-% Si, 69 At.-% Mo und 2 At.-% B. Unterhalb dieses Interdiffusionsbereiches mit der Zusammensetzung von Mo_5Si_3 mit 2 At.-% B steigt über einen kurzen Sputter-Zeitraum der Borgehalt an, und der Si-Gehalt fällt ab, darauf folgt die Zusammensetzung des Substrates. Die Zusammensetzung im Bereich mit hohem Borgehalt entspricht ungefähr der der Mo_5SiB_2 -Phase. Ein solcher Bereich tritt auch in den Tiefenprofilen bei 800 und 1000 °C auf, wenn die gesputterte Zwischenschicht aus T2 gemessen wurde. Dies weist auf eine weitere durch Diffusion mit dem Substrat gebildete Zwischenschicht unterhalb der Schicht aus Mo_5Si_3 mit 2 At.-% B hin, die allerdings nicht im REM analysiert werden konnte.

Neben der Zusammensetzung des Interdiffusionsbereiches kann anhand der GD-OES-Messungen an der GDA750 die Zusammensetzung der Oxidschicht quantitativ bestimmt werden. Bisher wurde nur das Vorhandensein von SiO_2 anhand von XRD und qualitativen EDX-Messungen bestätigt. Abbildung 5-21 zeigt die Tiefenprofile des zweilagigen Schichtsystems Z II nach Oxidation bei 800 °C für 100 h, 1000 °C für 100 h und 1300 °C für 20 h. Der äußere Bereich der Oxidschichten ist an Bor verarmt und besteht aus ca. 30 At.-% Si und 60 At.-% O. Nach kurzer Sputter-Zeit steigt der Borgehalt an, und der Sauerstoffgehalt sinkt. Der höchste Borgehalt beträgt bei 1000 °C ca. 5 At.-% in der Oxidschicht, welche überwiegend Si, O und B enthält. Der Molybdängehalt steigt bei allen Temperaturen nach kurzer Sputter-Zeit stark an, bis er am Ende der Oxidschicht dem Gehalt in der Schicht entspricht. Molybdän ist in Form von Mo-Oxidausscheidungen in der Borosilikat-Schicht enthalten.

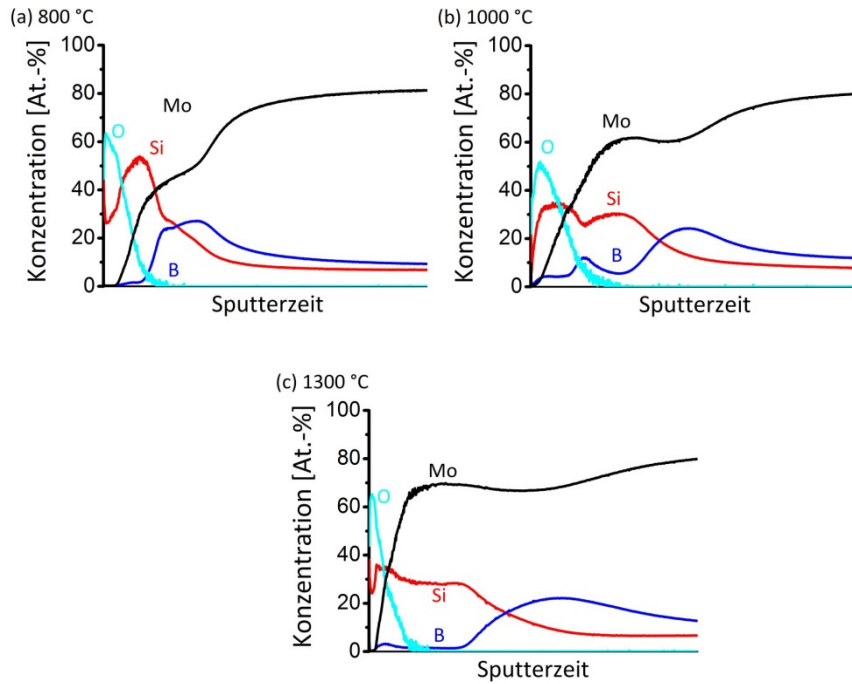


Abbildung 5-21: GD-OES-Tiefenprofile (GDA750) der zweilagigen Schichtsysteme mit Mo-45Si-25B-Oxidationsschutzschicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 800 °C für 100 h, 1000 °C für 100 h und 1300 °C für 20 h [227]

Der Aufbau der Oxidschicht der anderen beiden Schichtsysteme aus Mo, Si und B (Z I und Z III) ist laut GD-OES-Tiefenprofil ähnlich. Nur der Borgehalt schwankt um ca. 2 At.-% Bor, dies ist allerdings im Bereich der Messunsicherheit.

5.4.2. Oxidationsverhalten der Mo-55Si-10B mit 0,5 bzw. 2 µm dicken T2-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B

Abbildung 5-22 zeigt die Mo-55Si-10B-Schichten mit 2 µm (Z III) bzw. 0,5 µm (Z IIIa) Zwischenschicht nach der Vakuumglühung.

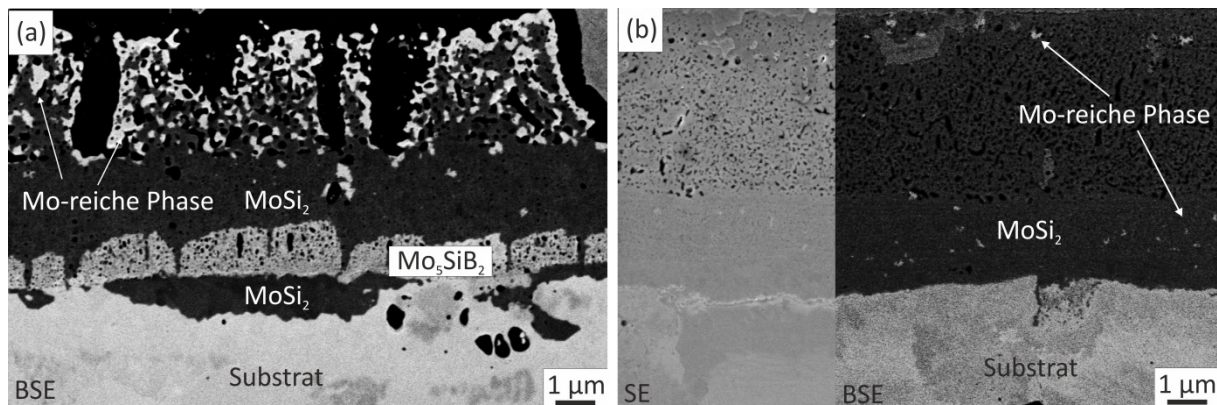


Abbildung 5-22: REM-Aufnahmen der Mo-55Si-10B Schicht mit 2 µm dicken T2-Zwischenschicht (a) [227] und 0,5 µm Zwischenschicht (b) auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung bei 900 °C für 2 h

Das Röntgendiffraktogramm zeigt in beiden Fällen neben den Substratphasen (Mo, Mo₃Si, Mo₅SiB₂) die Phasen MoSi₂, MoB und Mo₅Si₃. Die siliziumreichste Phase, MoSi₂, wurde anhand von EDX-Messungen mit 35 At.-% Mo und 65 At.-% Si bestimmt und stellt die dunkelste Phase in den BSE-Aufnahmen dar (Abb. 5-22a, b). Die MoSi₂-Phase ist in der Oxidationsschutzschicht und im Interdiffusionsbereich entstanden. In dem System mit 2 µm T2-Zwischenschicht (Z III) ist diese in der BSE-Aufnahme zu erkennen. Demgegenüber sind im System mit 0,5 µm Zwischenschicht (Z IIIa) keine abgegrenzten MoSi₂-Bereiche unter der Mo₅SiB₂-Zwischenschicht erkennbar. In der SE-Aufnahme (Abb. 5-22b) ist die Mo₅SiB₂-Zwischenschicht nur anhand der feinporigeren Mikrostruktur von der Oxidschicht unterscheidbar. Der äußere Bereich der ursprünglichen Oxidationsschutzschicht enthält eine höhere Porosität als der darunterliegende Bereich der Zwischenschicht über dem Substrat. Es ist kein Phasenkontrast in der BSE-Aufnahme (Abb. 5-22b) zwischen feinporiger Mo₅SiB₂-Zwischenschicht und der Oxidationsschutzschicht erkennbar. In den GD-OES-Tiefenprofilen dieser beiden Proben (Z III und Z IIIa) steigt der Bor-Gehalt unterhalb der Oxidschicht nach der Vakuumglühung an. Neben der dunklen MoSi₂-Phase und der Mo₅SiB₂-Zwischenschicht sind in beiden Fällen (Z III und Z IIIa) helle Ausscheidungen vorhanden. Diese sind laut BSE-Kontrast und EDX-Messungen reicher an Molybdän, könnten also entweder MoB oder Mo₅Si₃-Phasen aus dem Diffraktogramm zugeordnet werden. Die mikrostrukturellen Auswirkungen einer Oxidation bei 800 und 1000 °C nach jeweils 100 h sind in Abbildung 5-23 dargestellt.

Bis auf die Schichtdickenunterschiede verläuft die Oxidation der Schichtsysteme Z III und Z IIIa bei allen Testtemperaturen ähnlich. Bei 800 °C (Abb. 5-23a, b) bildet sich eine dichte Borosilikat-Schicht mit hellen MoO₂-Einschlüssen. Darunter befindet sich die poröse Oxidationsschutzschicht, welche reich an MoSi₂ ist. Dies wurde anhand von EDX- und XRD-Messungen bestätigt. Nach Oxidation bei 1000 °C (Abb. 5-23c, d) sind die Poren in dem Schutzschichtsystem deutlich gewachsen, aber die Borosilikatglas-Schicht zeigt eine vergleichbare Dicke. Im XRD ist kein MoSi₂ mehr erkennbar. Mo₅Si₃, die Substrat- und Oxidphasen können in den jeweiligen Diffraktogrammen indiziert werden. Im Vergleich zum vorherigen Abschnitt 5.4.1 fällt auf, dass bis auf die hellen Ausscheidungen die Schichtsysteme Z III und Z IIIa dem System mit 25 At.-% Bor (Z II) ähnlich sind. Auch bei 1300 °C (Abb. 5-23e, f) bleibt diese Vergleichbarkeit für das dickere Schichtsystem erhalten. Durch Interdiffusion entstehen auch hier die Mo₅Si₂B_x- und Mo₅SiB₂-reiche Lage. Außerdem ist die Oxidation ungleichmäßig; kann allerdings effektiv im Bereich der Interdiffusionszone gestoppt werden. Das dünnere Schichtsystem ist dahingegen bereits vollständig durchoxidiert und die Oxidschicht deutlich dicker als bei dem dickeren Schichtsystem.

Beim Vergleich der Diffraktogramme der Proben mit Schichtsystemen Z III und Z IIIa fällt auf, dass mit zunehmender Oxidationstemperatur das Intensitätsverhältnis von Mo₅Si₃/MoSi₂ zunimmt. Dies ist exemplarisch an dem Schichtsystem mit Mo-55Si-10B und der 2 µm dicken T2-Zwischenschicht zu erkennen. Der Trend wurde bereits bei den einlagigen Schichten anhand der Schicht B II mit zunehmender Oxidationsdauer erläutert.

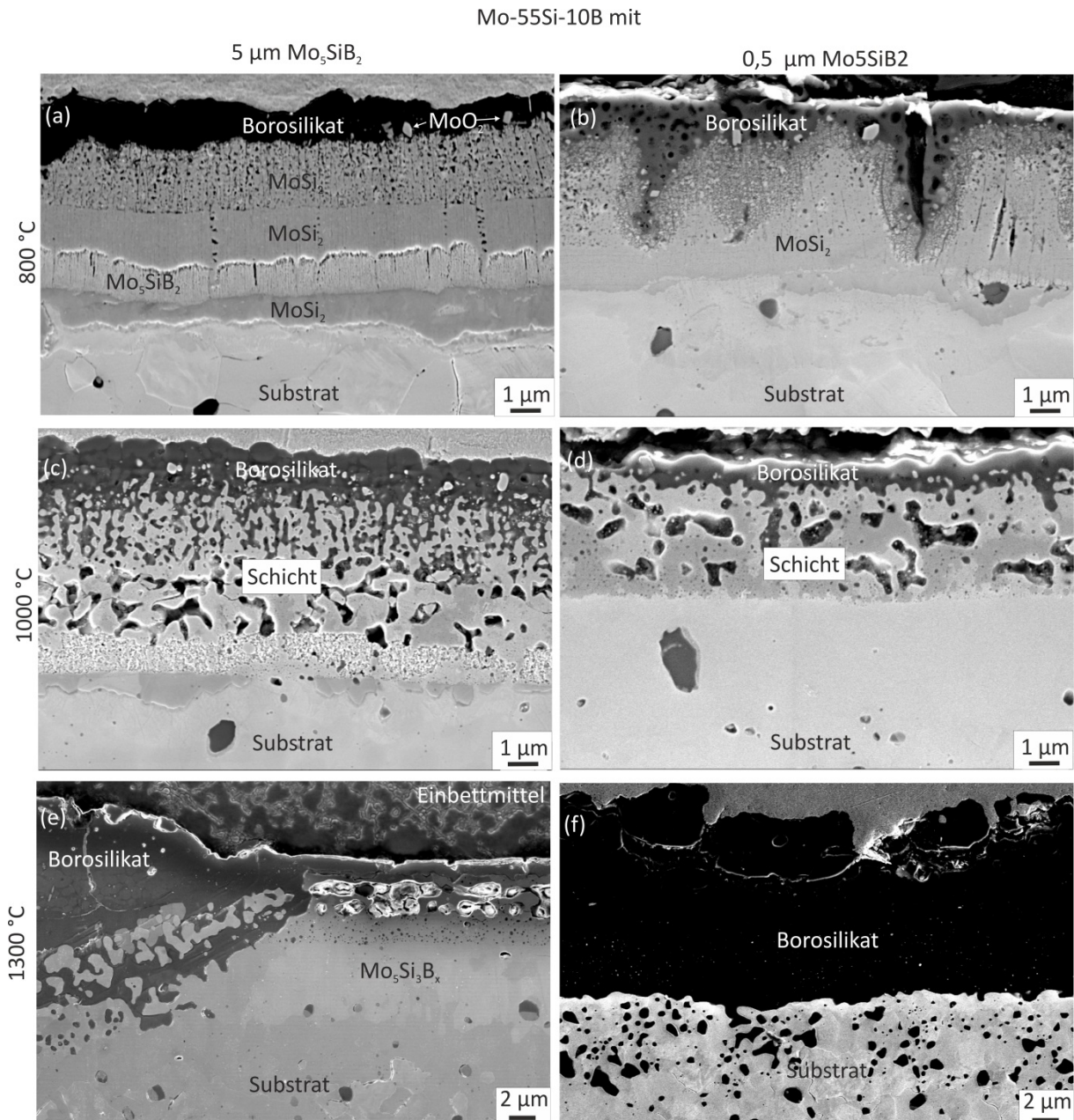


Abbildung 5-23: SE- Aufnahmen der oxidierten zweilagigen Schichtsysteme mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschicht und 2 μm dicken (a, c, e) [227] und 0,5 μm dicken Zwischenschicht (b, d, f) auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation bei 800 und 1000 $^{\circ}\text{C}$ für 100 h sowie bei 1300 $^{\circ}\text{C}$ für 20 h

Zur Analyse der hellen Mo-reichen Ausscheidungen (Abb. 5-22b) der Proben mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschichten (B III und Z III) wurde eine FIB-Analyse einer bei 800 $^{\circ}\text{C}$ für 60 h oxidierten Probe mit Schichtsystem Z III hergestellt und im TEM analysiert. Abbildung 5-24 zeigt eine Übersichtsaufnahme der FIB-Lamelle sowie zwei Ausschnitte bei höherer Vergrößerung, um die hellen Ausscheidungen deutlichen darzustellen. Abbildung 5-24 (b) zeigt eine Ausscheidung im porösen äußeren Teil der Oxidationsschutzschicht und (c) ein Partikel im dichten unteren Bereich der Schicht. Bei der Betrachtung der beiden Bereiche wird deutlich, dass die Mikrostruktur von Poren durchzogen ist und die Korngröße bei ca. 20 nm liegt. Auch die hellen Ausscheidungen besitzen ungefähr die Größe von 20 nm in der TEM-Probe. Aufgrund der geringen Größe war es nicht möglich, die Kristallstruktur anhand einer Beugungsanalyse aufzuklären.

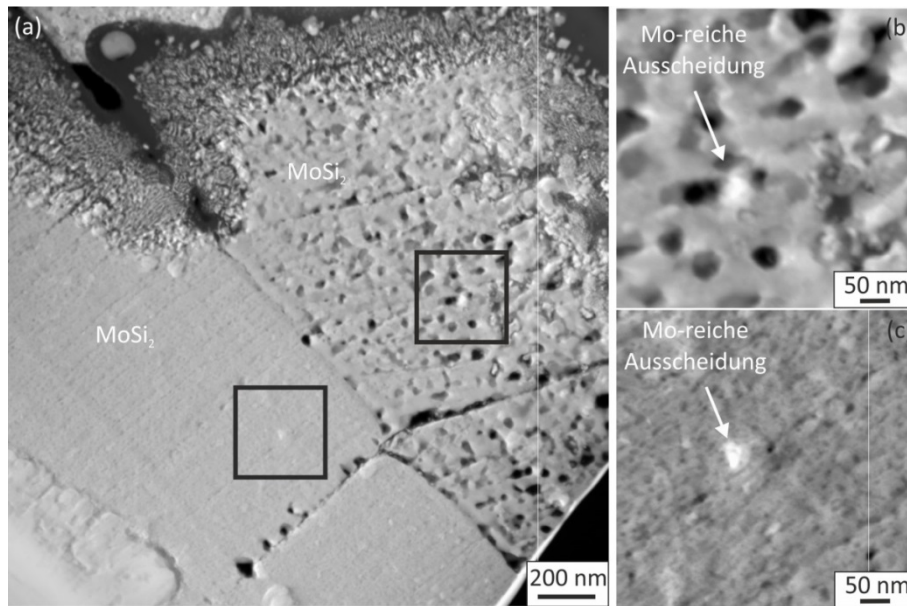


Abbildung 5-24: (a) Übersichtsaufnahme der FIB-Lamelle aus einer bei 800 °C für 60 h oxidierten Schicht aus Mo-55Si-10B mit 2 µm dicker T2-Zwischenschicht (Z III), (b) Ausschnitt bei höherer Vergrößerung einer hellen Ausscheidung im äußeren porösen Bereich der Oxidationsschutzschicht und (c) ein entsprechender Ausschnitt im inneren dichten Bereich der Schicht

5.4.3. Massenänderung der zweilagigen Schichten aus Mo, Si und B

Die Diagramme in Abbildung 5-25 zeigen die Massenänderungen pro Oberfläche über die Zeit bei den drei Testtemperaturen. Aufgetragen wurden die Daten der Mo-9Si-8B-Proben mit einer 2 µm dicken T2-Zwischenschicht und den drei Oxidationsschutzschichten (Z I-Z III) sowie die des unbeschichteten Substrates zum Vergleich. Bei allen Proben kommt es zu einer Massenabnahme. Diese wird vermutlich durch die Oxidation in der unbeschichteten Bohrung verursacht. Ein Vergleich zwischen beschichteten und unbeschichteten Proben zeigt eine deutliche Reduktion der Massenabnahme durch die Beschichtung.

Bei 800 °C zeigt die Schicht mit dem höchsten Borgehalt (Z II) die geringste Massenabnahme. Die beiden anderen Schichten weisen eine ähnliche Massenabnahme (Z I und Z III), allerdings mit deutlicher Streuung, auf. Vermutlich ist die Ursache der Streuung der Messwerte bei 800 °C die ungleichmäßige Oxidation in der unbeschichteten Bohrung. Bei 1000 °C ist die Streuung zwischen den Messwerten deutlich verringert, und die Proben mit einem geringeren Borgehalt in den Schichten zeigen einen geringeren Massenverlust. Außerdem ist die absolute Massenabnahme geringer als bei 800 °C. Auch bei 1300 °C ist ein geringerer Borgehalt bezüglich der Massenabnahme von Vorteil. Allerdings ist die Massenänderung der Proben mit 15 At.-% Bor (Z I), welche über „Buckle-Bildung“ in der Schicht versagen, bei dieser Temperatur geringer als bei der Probe mit 10 At.-% Bor (Z III), welche keine Buckle aufweist. Dies liegt vermutlich an der dünneren Oxidschicht auf der verbliebenen Z I-Schicht im Vergleich zum Schichtsystem Z III sowie an der geringen Anzahl an „Bucklen“ im Vergleich zu Rissen (Abb. 5-20e, f).

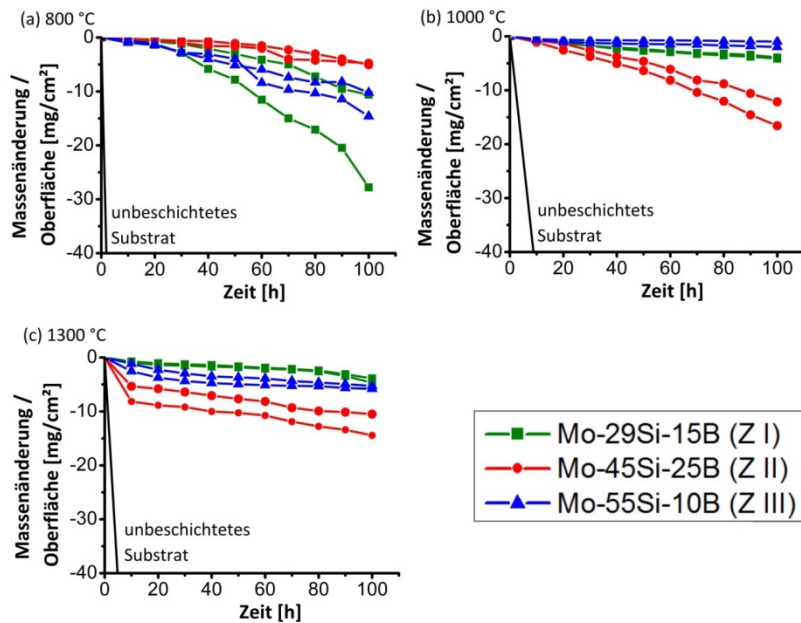


Abbildung 5-25: Massenänderung/Oberfläche gegen die Oxidationsdauer bei 800, 1000 und 1300 °C des unbeschichteten Mo-9Si-8B-Substrates sowie der Proben mit 2 µm T2-Zwischenschicht und den Mo-45Si-25B-, Mo-55Si-10B- und Mo-29Si-15B-Oxidationsschutzschichten [227]

Um die Auswirkungen der Probengeometrie (durchgehende oder konische Bohrung) und der Schichtdicke (5, 5,5 und 7 µm) auf die Massenänderung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5-26 die Daten der Proben mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschicht ohne Zwischenschicht (B I) sowie mit 0,5 µm (Z IIIa) oder 2 µm T2-Schicht (Z III) aufgetragen.

Bei 800 °C zeigen die beiden dünneren Systeme B I und Z IIIa auf den vollständig beschichteten Proben mit konischer Bohrung die geringste Massenänderung. Die Proben mit 0,5 µm T2-Zwischenlagen (Z IIIa) weisen nach 100 h eine mittlere Massenzunahme von $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mg/cm}^{-2}$ auf. Helle Oxide oder partielle Schichtabplatzung, wie bei den einlagigen Schichten sind nicht aufgetreten (Abb. 5-26). Bei 1000 °C versagt die einlagige Schicht (B I) durch partielle Schichtabplatzung. Dies tritt bei den Systemen mit Zwischenschicht nicht auf. Die Massenänderung der vollständig beschichteten Proben (Z IIIa) ist am geringsten. Nach 10 h weisen diese eine Massenabnahme von $-0,020 \text{ mg/cm}^{-2}$ im Mittel auf. Bis 30 h kommt es zu einer mittleren Massenzunahme von $0,027 \text{ mg/cm}^{-2}$. Darauf folgt eine Massenabnahme. Die Proben mit zwar dickerem Schichtsystem, aber unbeschichteter Bohrung (Z III) weisen über den gesamten Messzeitraum eine höhere Massenabnahme auf. Bei 1300 °C ist in Bezug auf die Massenänderung eine dickere Beschichtung von Vorteil, dies wird auch mit zunehmender Oxidationsdauer deutlicher.

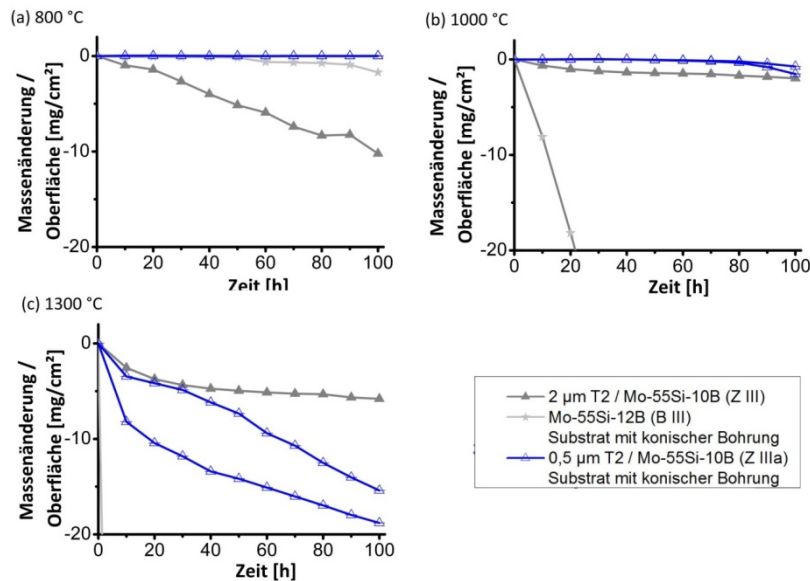


Abbildung 5-26: Massenänderung/Oberfläche über die Oxidationsdauer bei 800, 1000 und 1300 °C der Mo-9Si-8B-Proben mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschichten ohne T2-Zwischenschicht sowie mit 2 µm bzw. 0,5 µm T2-Zwischenschichten

Die Ergebnisse aus den Massenänderungskurven werden durch die Fotografien der Proben mit unterschiedlicher Geometrie und unterschiedlich dicken Schichten in Abbildung 9-27 bestätigt. Diese Abbildung zeigt die Proben mit Mo-55Si-10-Oxidationsschutzschicht sowie einer 2 µm (Z III) bzw. 0,5 µm (Z IIIa) dicken T2-Zwischenschicht. Nach 100 h Oxidation bei 800 °C ist ein helles Mo-Oxid um die durchgehende unbeschichtete Bohrung gewachsen. Außerdem ist ein Teil des Steges im Vergleich zur ursprünglichen Geometrie nach der Vakuumglühung (Abb. 5-27 Vakuumglühung 2 µm) abgebrochen. Ähnliche Phänomene treten bei der anderen Geometrie nicht auf. Auch bei 1000 °C ist eine erhöhte Oxidation um die durchgehende Bohrung zu erkennen, allerdings bleibt der Steg erhalten. Die Oberfläche der Proben mit dünnerem Schichtsystem ist inhomogener. Auch bei 1300 °C zeigt die Oberfläche dieser Probe einen stärkeren Angriff. Bei diesen Bildern fällt außerdem ein horizontaler Bereich mit stärkerer Oxidation auf. Dieser ist wie bei den unbeschichteten Substraten mit der Auflage im Korund-Tiegel verbunden.

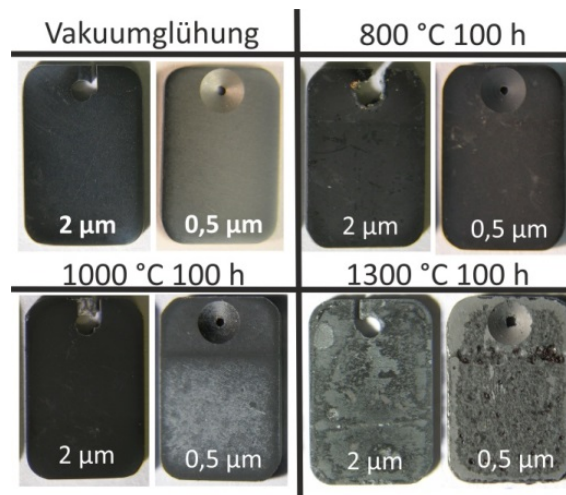


Abbildung 5-27: Fotografien der Mo-9Si-8B-Proben mit Mo-55Si-10B-Oxidationsschutzschichten sowie 2 µm (Z III) dicken bzw. 0,5 µm (Z IIIa) T2-Zwischenschicht nach der Vakuumglühung und Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C

5.5. Diskussion der Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und B auf Mo-9Si-8B-Substraten

In den Kapiteln 5.3. und 5.4. wurde das Oxidationsverhalten der Mo-9Si-8B-Substrate mit Schichten verschiedener Zusammensetzung aus Mo, Si und B beschrieben. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse verglichen und mit der Literatur diskutiert. Hierbei werden fünf Aspekte betrachtet: die Phasenbildung in den Schichten sowie die Interdiffusion, die Oxidbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, der Einfluss der Schichtzusammensetzung bzw. des B/Si-Verhältnisses, der Versagensmechanismus bei 1300 °C und der Einfluss der T2-Schichten.

5.5.1. Phasenbildung der Mo-, Si-, B-haltigen Schichten und Interdiffusion mit dem Mo-9Si-8B-Substrat

Die Zwischenschicht aus Mo-12Si-21B bildete nach der Kristallisationsglühung bei 900 °C die Mo_5SiB_2 -Phase. Nur anhand des Diffraktogramms wurde eine Interdiffusion mit dem Mo-Substrat, indirekt durch das Auftreten von Mo_3Si -Reflexen, beobachtet. In den Querschliffen wurde keine Interdiffusion mit dem Mo-9Si-8B-Substrat erkannt. Dies ist auch unwahrscheinlich, da die T2-Phase im Gleichgewicht mit dem Substrat steht [104, 219]. Nach der Vakuumglühung der T2-Schicht treten Schrumpfungsrisse in der T2-Schicht auf. Während der Kristallisation aus der amorphen Phase erhöht sich der Raumausfüllungsgrad. Dies ist besonders ausgeprägt bei der Mo_5SiB_2 -Phase, da diese eine im Vergleich zu MoSi_2 und Mo_5Si_3 hohe Packungsdichte aufweist [31, 63, 148, 226]. Hiermit ist auch der geringe Si-Diffusionskoeffizient in der T2-Phase begründet. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Silizium steigt mit der Packungsdichte. So ist Aktivierungsenergie der Si-Diffusion in Mo_5Si_3 höher als in MoSi_2 [152, 220].

Analog zu dieser Beobachtung zeigen Mo_5Si_3 -reiche Schichten der Zusammensetzung Mo-29Si-12B sowohl als einlagige als auch doppelagige Schicht kaum Interdiffusion mit dem Substrat. In diesen Schichten werden während der Kristallisationsglühung Mo_5Si_3 , MoSi_2 und MoB gebildet. Diese drei Phasen werden auch vom Phasendiagramm und Studien an Bulk-Materialien dieser Zusammensetzung vorhergesagt [104, 142, 143, 219]. MoB wurde anhand seiner Reflexe im Diffraktogramm identifiziert. Der Hauptreflex ist stark verbreitert, was auf eine geringe Kristallitgröße hindeutet. In der Mikrostruktur konnten nur kleine Poren aber keine MoB-Partikel nachgewiesen werden. Auch wurde diese Phase in den einlagigen Schichten (B I) bereits nach 20 h Oxidation bei 800 °C nicht mehr detektiert. Wahrscheinlich folgt dies aus einer Diffusion von Bor in das Substrat. Das GD-OES-Tiefenprofil zeigt eine erhöhte Borkonzentration an der Grenzfläche zum Substrat nach Oxidation bei 800 °C. Bor besitzt einen um ungefähr 50 % kleineren Ionenradius als Silizium [228-230] und diffundiert daher leichter ins Substrat. Diffusionsdaten von Bor in den einzelnen Phasen lagen nicht vor. Die B-reiche T2-Zwischenschicht stabilisiert MoB, denn in den Diffraktogrammen der zweilagigen Schichten wird diese Phase bei 800 °C auch nach 20 h Oxidation nachgewiesen (Z I).

Die Interdiffusion von Silizium in Si-reichen Schichten mit 45 und 55 At.-% Si (Z II, Z III und Z IIIa) und dem Mo-9Si-8B-Substrat kann durch diese Zwischenschichten nicht vollständig unterbunden werden. Zwar ist in Bereichen einer dichten T2-Lage Interdiffusion nicht sichtbar, allerdings verläuft diese durch Risse in der Schicht schnell. So bildet sich bereits während der Vakuumglühung MoSi_2 .

unterhalb der T₂-Lage in der Nähe von Rissen. Neben MoSi₂ wird in diesen Schichten (Z II, Z III und Z IIIa) auch MoB gebildet. Die Phasenbildung in den einlagigen (B II und B III) und zweilagigen (Z II, Z III und Z IIIa) Schichten ist identisch. Die verstärkte Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat führt in diesen Schichtsystemen dazu, dass nicht die vom Phasendiagramm vorhergesagten Phasen Si, MoB₂ und MoSi₂ (Abb. 2-10) gebildet werden. Vielmehr treten die Phasen auf, deren Gleichgewichtslinien von der Verbindungslinie zwischen Schichtzusammensetzung und Substratzusammensetzung geschnitten werden. Abbildung 5-28 verdeutlicht dies:

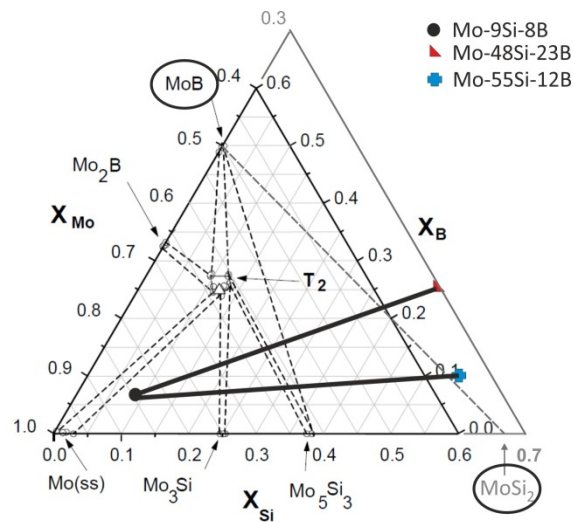


Abbildung 5-28: Phasendiagramm [219] zur Verdeutlichung der Phasenbildung bei Interdiffusion zwischen Si-reichen Oxidationsschutzschichten und Mo-9Si-8B-Substrat

Anhand der Gewichtsregel sollte sich in der Schicht mit 25 At.-% Bor mehr MoB gebildet haben. Unter der Annahme, dass die hellen Ausscheidungen in der Schicht aus MoB bestehen, kann dies nicht bestätigt werden. Der Volumenanteil dieser Ausscheidungen ist in der Schicht mit 10 At.-% B höher (Abb. 5-19b und Abb. 5-22b). Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung aufgrund der geringen Größe nicht möglich, es könnte sich bei diesen Ausscheidungen auch um Mo₅Si₃ handeln. Anhand von WDX-Messungen an im Vakuum geglühten einlagigen Mo-Si-B-Schichten wurde MoB unter der dichten MoSi₂-Schicht nachgewiesen. Dieses kann aufgrund des geringen Phasenkontrastes in den BSE-Aufnahmen nicht mit in die Analyse der Volumenanteile einbezogen werden. Die Bildung von MoB unterhalb von MoSi₂ wurde auch in Packzementationsschichten beobachtet [31, 32, 37]. Der Aufbau der Schichten, welche MoSi₂ und MoB während der Vakuumglühung ausbilden (B II, B III, Z II, Z III und Z IIIa), ist bis auf die hellen Ausscheidungen analog. Eine Analyse unter Zuhilfenahme von TEM-Analysen an einer FIB-Lamelle einer oxidierten Probe mit dem Z III-Schichtsystem konnte keinen Aufschluss über Zusammensetzung und Entstehung der hellen Ausscheidungen liefern.

5.5.2. Bildung und Struktur von Oxiden auf Mo-, Si- und B-haltigen Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur

Auf den Proben mit Schichten aus Mo, Si und B wurde zwischen 800 und 1300 °C eine Borosilikatglas-Schicht gebildet. Diese unterscheiden sich in Morphologie, Zusammensetzung und Dicke je nach Temperatur, Zeit und Zusammensetzung der Oxidationsschutzschicht.

Bei 800 °C bildet die Schicht mit dem höchsten Borgehalt von 25 At.-% eine poröse Oxidschicht. Die Poren stammen vermutlich von gasförmigem MoO_3 . Durch den hohen Borgehalt ist die Viskosität [150, 231] trotz der verhältnismäßig geringen Temperatur niedrig. Folglich ist der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Oxidschicht/Substrat hoch, und MoO_3 kann entstehen und durch die niedrig viskose Schicht nach außen diffundieren.

Bei höheren Temperaturen über 1000 °C beginnt B-Oxid zu verdampfen [144, 145, 185, 224, 232], wodurch die Viskosität der Borosilikat-Schicht gesteigert wird. Mit steigender Temperatur sinkt jedoch die Viskosität des SiO_2 -Glases. Ein Indikator für die Viskosität der Borosilikat-Schicht sind Poren aufgrund von MoO_3 -Verdampfung, diese sind bei Temperaturen von über 1000 °C nicht aufgetreten. Dies deutet auf eine steigende Viskosität des Borosilikat-Glases mit zunehmender Temperatur hin. Eine höhere Viskosität bedeutet eine geringere Rissheilfähigkeit, allerdings sinkt auch die Sauerstoffdiffusivität ab, was die langsamer zunehmende Schichtdicke der Borosilikat-Schichten bei 1000 °C im Vergleich zu 800 °C erklärt.

Der Borgehalt der Oxidschichten liegt laut GD-OES-Messungen bei maximal 5 At.-%. Dieser Wert stimmt mit EMPA-Messungen von Thom et al. [185] überein. An der Oberfläche der Schicht nimmt der Borgehalt bei Oxidation von über 1000 °C und mit zunehmender Dauer ab. Diese Verarmung findet aufgrund der Verdampfung von B-Oxid statt. Die zurückbleibende SiO_2 -reiche Schicht besitzt eine erhöhte Viskosität und senkt auch so den Sauerstoffpartialdruck darunter. So kann B-Oxid in diesem Bereich stabilisiert werden. Sollte die obere Schicht aufreißen, kann dieser verbliebene Borgehalt für eine ausreichende Fließfähigkeit sorgen, um Risse zu schließen.

Durch die Oxidbildung verarmt die Oxidationsschutzschicht vor allem an Si und B. Diese Verarmung wird weiterhin durch die Interdiffusion mit dem Substrat verstärkt. Durch die schnellere Diffusion von Silizium und Bor aus der Oxidationsschutzschicht im Vergleich zur Wanderung von Molybdän aus dem Substrat bleiben Leerstellen in der Schicht zurück, die zu Poren agglomerieren. Diese sogenannten Kirkendall-Poren [4, 233, 234] sind besonders gut bei 1000 °C sichtbar. Da hier die Schicht im Gegensatz zu 1300 °C für eine längere Zeit stabil ist, läuft die Diffusion allerdings aufgrund der höheren Temperatur zu 800 °C beschleunigt ab.

5.5.3. Der Einfluss des B/Si-Verhältnisses der Oxidationsschutzschichten auf die Massenänderung der beschichteten Proben

Dem B/Si-Verhältnis wird in Mo-Si-B-basierten Substratmaterialien [178, 179] und Schichten [31, 37, 186] eine große Bedeutung für die Oxidationsbeständigkeit zugesprochen. In den Arbeiten wurde folgender Zusammenhang festgestellt: Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C ist ein hohes Verhältnis von Vorteil, da eine niedrige Viskosität des Borosilikat-Glases vorhanden sein muss, um Risse und Mo-reiche Bereiche möglichst schnell abzudecken. Bei höheren Temperaturen wirkt sich ein niedriges B/Si-Verhältnis positiv auf die Oxidationsbeständigkeit aus, da eine SiO_2 -reiche Borosilikatglas-Schicht aufgrund der höheren Viskosität eine effektivere Barriere für Sauerstoff bildet. Diese Schicht ist aufgrund der erhöhten Temperatur ausreichend fließfähig, um eine gewisse Rissheilung zu gewährleisten. Außerdem verdampft B-Oxid in diesem Temperaturbereich, was sich zudem negativ auf die Massenänderung auswirkt. Tabelle 5-3 fasst die Zusammensetzungen der Oxidationsschutzschichten und B/Si-Verhältnisse zusammen.

Tabelle 5-3: Übersicht der B/Si-Verhältnisse der Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und B

Schichtzusammensetzung in At.-%	B/Si-Verhältnis
Mo-29Si-15B (B I, Z I)	0,52
Mo-45Si-25B (B II, Z II)	0,56
Mo-55Si-10B (B III, Z III)	0,18

Die beiden MoSi₂-reichen Schichten zeigen ein in der oben dargestellten Gesetzmäßigkeit entsprechendes Verhalten. So bieten die Schichten mit ungefähr 25 At.-% Bor und einem B/Si-Verhältnis von 0,56 ein besseres Oxidationsverhalten bei 800 °C, und die Schicht mit einem Verhältnis von 0,18 zeigt eine verbesserte Schutzwirkung bei Temperaturen über 1000 °C. Die Mo₅Si₃-reiche Schicht besitzt ein B/Si-Verhältnis von 0,52. Dieses liegt sehr nahe an der Schicht aus Mo-45Si-25B, allerdings zeigt die Mo₅Si₃-reiche Schicht bei höheren Temperaturen einen verbesserten Schutz gegen Oxidation. Diese Abweichung kommt vermutlich von der anderen Phasenzusammensetzung in der Schicht. Die Mo₅Si₃-Phase bildet bei Kontakt mit Sauerstoff wie die MoSi₂-Phase vornehmlich SiO₂. In dieser Schicht ist also im Vergleich zu den anderen beiden eine zweite Quelle von SiO₂ vorhanden. Dies führt vermutlich zu einem Oxidationsverhalten, was eher einem kleineren B/Si-Verhältnis, also Si-reicheren Schichten, entspricht.

Eine genauere Analyse der Oxidationsmechanismen der Schichten anhand von Wachstumsgesetzen und Konstanten ist nicht trivial, da die Oxidation des Substrates in der unbeschichteten Bohrung und an abgeplatzten Rändern einen hohen Einfluss auf die Massenänderung hat. Diese beiden Einflüsse können nicht sauber getrennt werden. Die Probengeometrie mit konischer Bohrung zeigt bereits eine deutliche Verbesserung in den Massenänderungskurven in Form von einem geringen anfänglichen Massenverlust. Allerdings wird bei den 5 µm dicken Schichten (B II und B III) eine Schichtabplatzung an den Rändern beobachtet, was die Massenänderung signifikant beeinflusst und trotz des Oxidschichtdickenwachstums zu einer Massenabnahme der Proben führt. Das dickere Schichtsystem bestehend aus 0,5 µm T2-Zwischenschicht und 5 µm Mo-55Si-10B (Z IIIa) zeigt eine Massenzunahme bei 800 und 1000 °C. Allerdings ist diese nicht gleichmäßig, daher werden keine Oxidationskonstanten angegeben.

5.5.4. Versagensmechanismen der Schichten bei 1300 °C

Bei 1300 °C versagen die Oxidationsschutzschichten aus MoSi₂ und MoB (B II, B III, Z II, Z III und Z IIIa) durch Rissbildung und die Mo₅Si₃/SiO₂-Schichten (B I und Z I) über „Buckle-Bildung“. Beide Versagensarten werden durch erhöhte Spannungen in der Schicht hervorgerufen. Die thermischen Spannungen zwischen Schicht und Substrat steigen mit den Differenzen zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht sowie mit der Temperatur an und sind somit innerhalb dieser Oxidationsexperimente bei 1300 °C am höchsten. Zur Berechnung des Spannungszustandes in den Schichten wird das Modell aus Kapitel 2.4.2. herangezogen, dieses gilt allerdings nur für einphasige Schichten. Aufgrund des deutlich höheren Anteils von MoSi₂ im Vergleich zu MoB in den B II, B III, Z II, Z III und Z IIIa-Schichten können diese als einphasige MoSi₂-Schichten angenähert werden. Aufgrund der homogenen Verteilung der Mo₅Si₃- und SiO₂-Phasen mit ähnlichen Anteilen in den B I- und Z I-Schichten nach Oxidation bei 1300 °C ist dies nicht

möglich. Um die Betrachtung auf die zweiphasige Schicht aus $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ zu erweitern müssen zunächst die effektiven E-Moduln, thermischen Ausdehnungs- und Poisson-Koeffizienten der mehrphasigen Schicht bestimmt werden. Hierzu wurden die Theorien von Voigt und Reuss für Verbundwerkstoffe herangezogen, da über diese beiden Modelle die E-Moduln und andere flächenanteilabhängige Größen wie der Poisson- und der thermische Ausdehnungskoeffizient von mehrphasigen Systemen aus den jeweiligen Werten der Einzelkomponenten und Flächenanteile bestimmen werden können [235]. Zur Berechnung wurde angenommen, dass die beiden Phasen Mo_5Si_3 und SiO_2 homogen in der Schicht verteilt sind (Abb. 5-29a). Der Flächenanteil f von SiO_2 beträgt 57 % laut Flächenanalyse an SE-Aufnahmen der Schicht (Abb. 5-15e, 5-20e).

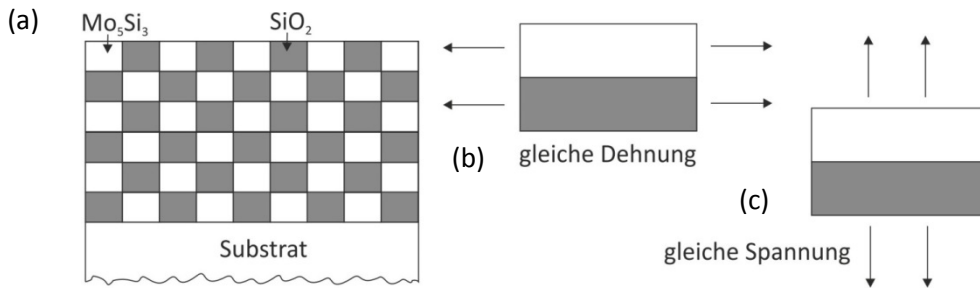


Abbildung 5-29: (a) Näherung einer Schicht aus Mo_5Si_3 und SiO_2 mit einem Flächenanteil an jeweils 50 % und einer homogenen Verteilung, (b) Darstellung der gleichen Dehnung in der hellen Mo_5Si_3 -Phase und der dunklen SiO_2 -Phase im Scheibenmodell (Voigt) und (c) das Scheibenmodell der beiden Phasen mit gleicher Spannung bei transversaler Belastung (Reuss)

Im Folgenden wird am Beispiel des effektiven E-Moduls der Schicht aus SiO_2 und Mo_5Si_3 beschrieben, wie dieser über die Modelle von Voigt und Reuss abgeschätzt werden kann. Im Voigt-Modell wird von einer Parallelschaltung der beiden Phasen ausgegangen, folglich wirken gleiche Dehnungen in den beiden Phasen (Abb. 5-29b), und der E-Modul der Schicht $E_{S,V}$ kann über Gleichung (29) bestimmt werden.

$$E_{S,V} = (1 - f)E_{\text{SiO}_2} + fE_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} \quad (29)$$

Wirken gleiche Spannungen in den beiden Schichtphasen, entspricht dies einer Reihenschaltung der Phasen (Abb. 5-29c), und der E-Modul wird nach der Reuss-Mittelung über Gleichung (30) berechnet.

$$\frac{1}{E_{S,R}} = \frac{f}{E_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}} + \frac{(1-f)}{E_{\text{SiO}_2}} \quad (30)$$

Die E-Moduln realer polykristalliner Werkstoffe liegen zwischen den Werten der Voigt- und Reuss-Abschätzungen. Nach [237] ergibt die iterative Hill-Mittelung für die meisten Werkstoffe eine passende Abschätzung (31). Hierbei werden die E-Moduln der Voigt- und Reuss-Mittelungen solange auf die Ergebnisse angewandt, bis nahezu derselbe Wert $E_{S,V}^{eff} \approx E_{S,R}^{eff}$ erreicht ist.

$$E_{S,V}^{eff} = \frac{1}{2} [E_{S,V} + E_{S,R}] \quad (31)$$

$$\frac{1}{E_{S,R}^{eff}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{E_{S,V}} + \left(\frac{1}{E_{S,R}} \right) \right]$$

Analog zur Berechnung des effektiven E-Moduls der Schicht aus Mo_5Si_3 und SiO_2 wurde der effektive Poisson-Koeffizient und der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient von Mo_5Si_3 sowie MoSi_2 bestimmt.

Tabelle 5-4 fasst die für die Berechnung benötigten Materialdaten des Substrates, von SiO_2 , Mo_5SiB_2 , MoSi_2 und $\text{Mo}_5\text{Si}_{2,96}\text{B}_{0,16}$ zusammen. Die Werte der Mo_5SiB_2 -Phase wurden ergänzt, um zu verdeutlichen, dass diese Phase im Gegensatz zu $\text{Mo}_5\text{Si}_{2,96}\text{B}_{0,16}$ und Mo_5Si_3 keine Anisotropie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist und zudem einen ähnlichen Koeffizienten wie das Substrat besitzt. Durch diese vergleichbaren Werte im thermischen Ausdehnungskoeffizient von T2 und Substrat treten keine Risse oder Buckle in der Mo_5SiB_2 -Schicht auf.

Tabelle 5-4: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Mo-9Si-8B, SiO_2 und die Werte in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Richtung von MoSi_2 , $\text{Mo}_5\text{Si}_{2,97}\text{B}_{0,16}$ und Mo_5SiB_2 ; sowie die Poisson-Koeffizienten und E-Moduln der Schichtphasen

	Thermischer Ausdehnungskoeffizient			Poisson-Koeffizient []	E-Modul [GPa]
	Volumen [$\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	$\langle 100 \rangle$ -Richtung [$\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	$\langle 001 \rangle$ -Richtung [$\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]		
Substrate Mo-9Si-8B	5–6				
SiO_2 [236, 237]]	0,5–4,1			2,4	59
MoSi_2 [146]		7,99	9,96	0,165	370
$\text{Mo}_5\text{Si}_{2,97}\text{B}_{0,16}$ [146]		5,72	13,9	0,278	263
Mo_5SiB_2 [238]		7,9	7,5		

Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient von $\text{Mo}_5\text{Si}_{2,97}\text{B}_{0,16}$ bzw. MoSi_2 liegt bei $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach den Gleichungen (29)-(31). Analog wurde der E-Modul zu 140 GPa, der thermische Ausdehnungskoeffizient zu $2,9\text{-}6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Poisson-Koeffizient zu 0,82 der $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ -Schicht bestimmt. Mit diesen Werten wurden die Spannungen nach Gleichung (25) aus Kapitel 2.4.2. in den MoSi_2/MoB und $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ -Schichten auf Mo-9Si-8B-Substraten beim Abkühlen von $T_0 = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet. Tabelle 5-5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5-5: Spannungen in den MoSi_2 -reichen Schichten (B II, B III, Z II, Z III und Z IIIa) und $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ -Schichten (B I und Z I) auf Mo-9Si-8B nach dem Abkühlen von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Schicht	MoSi_2	$\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$
Spannung [GPa]	1,5	-0,07 bis -3,1

Qualitativ passen die Werte zu den Beobachtungen. So wurden durch die Zugspannungen in den MoSi_2 -reichen Schichten (B II, B III, Z II, Z III und Z IIIa) Risse hervorgerufen und durch die Druckspannungen in den $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ -Schichten (B I und Z I) „Buckle“ [239]. Quantitativ wären diese Werte noch aussagekräftiger, wenn bekannt wäre, wie schnell die Schichtspannungen beim Abkühlen abgebaut werden, und wie hoch der tatsächliche thermische Ausdehnungskoeffizient von SiO_2 ist. Der angegebene Bereich in der Literatur erschwert eine genaue Aussage. Passende Messaufbauten waren während der Experimente nicht zugänglich, daher konnte entsprechende Messungen nicht durchgeführt werden.

In einer reinen Mo_5Si_3 -Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten, wie sie durch Diffusion unterhalb der Schichtsysteme B II, B III, Z II-IIIa entsteht (Abb. 5-12c, d, 5-20c-f und 5-23c-e), entstehen nach der Abkühlung von 1300 und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ Zugspannungen von 201 bzw. 80 MPa . Risse wurden allerdings nicht

beobachtet. Hierbei ist zu beachten, dass Interdiffusionsschichten vermutlich wie bei den Packzementationsschichten von Perepezko et al. [31, 34, 186] mit einer bevorzugten $\langle 001 \rangle$ -Orientierung entstehen [240]. In dieser speziellen Konfiguration entstehen kaum Spannungen im Vergleich zum Substrat, weil die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der relevanten $\langle 100 \rangle$ -Richtung der $\text{Mo}_5\text{Si}_{2,97}\text{B}_{0,16}$ -Phase mit $5,72 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ nahe an dem des Substrates mit $5\text{-}6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegen.

Es ist bisher nicht verstanden, warum die Mo_5Si_3 -Schichten in der für eine Minimierung der Spannungen in der Schicht günstigen Richtung bei der Interdiffusion entstehen. Ein künstliches Verfahren mit dem die thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer Schicht an das Substratmaterial angepasst werden können, ist das Einbringen einer zweiten Phase mit entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten. So könnte beispielsweise der thermische Ausdehnungskoeffizient der MoSi_2 -reichen Schicht durch das Einbringen von SiC-Partikeln gesenkt werden um so die Spannungen in der Schicht beim Abkühlen von 1300 °C zu senken um die Rissbildung zu unterbinden. Der Ausdehnungskoeffizient von SiC beträgt $4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei einem Poisson-Koeffizienten von 0,14 und einem E-Modul von 490 GPa. SiC besitzt zudem einen guten Oxidationswiderstand [241-243]. Auf diese Weise konnte bereits der thermische Ausdehnungskoeffizient von MoSi_2 durch die Zugabe von AlN auf $5,82\text{-}6,23 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ gesenkt werden [244]. Analoges wurde bereits an anderen Schichtsystemen mit anderen Partikeln erprobt. Zu Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Schichten eignen sich HfB_2 -Partikel [128, 245]. Durch das Einbringen von 30–35 Vol.-% Si_3N_4 in MoSi_2 wurde der Ausdehnungskoeffizient an den von Mo angepasst [246]. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ -Verbundwerkstoffen wird ein höherer Oxidationswiderstand als Mo_5SiB_x -Materialien in Luft zugesprochen [247]. Über PVD-Beschichtungsverfahren können Zwei-Komponenten-Schichten abgeschieden werden. Allerdings benötigen diese Schichten eine EBC zum Schutz gegen wasserdampfhaltige Atmosphären [248].

5.5.5. Einfluss der T2-Zwischenschicht auf die Schichteigenschaften

Die T2-Zwischenschicht stabilisiert die Oxidationsschutzschicht aufgrund von Schrumpfungsrissen nicht ideal. Allerdings wurde die Interdiffusion von Si in dichten Schichtbereichen effektiv unterbunden. Dies unterstützt die These von Perepezko et al. [31, 33, 186], dass Mo_5SiB_2 eine geeignete Phase als Diffusionsbarriere für Si ist. Eine Abscheidung einer Mo_5SiB_2 -Schicht im kristallinen Zustand durch „Triode-Sputtering“ oder HiPIMS-Methoden könnte derartige Schrumpfungsrisse verhindern.

Mit zunehmender Oxidationsdauer übernimmt die Zwischenschicht nicht nur eine Barrierewirkung, sondern dient auch als Reservoir für Si und B. So wird besonders bei 1300 °C der Einfluss der erhöhten Schichtdicken im Vergleich zwischen einlagigen und zweilagigen Schichtsystemen deutlich. Dieses Zweilagensystem stabilisiert zudem die MoSi_2 -reichen Schichten gegen Abplatzungen, da ein Teil der Schichtspannungen über die T2-Zwischenschicht abgebaut wird und die Haftung zwischen der MoSi_2 -reichen Schicht und der T2-Zwischenschicht sowie der Zwischenschicht und dem Substrat gut ist. So versagt die Mo-55Si-10B-Schicht (B III) ohne Zwischenschicht teilweise durch Abplatzungen nach der Vakuumglühung. Bereits $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ reichen (Z IIIa) aus, um dies bei allen Proben zu verhindern.

5.6. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Al-haltigen Schutzschichten auf Mo-9Si-8B-Substraten

Die borosilikatbildenden Schichten aus dem vorherigen Kapitel zeigen ein vielversprechendes Oxidationsverhalten. Allerdings ist Boroxid bei Temperaturen über 1000 °C flüchtig [144, 145, 185, 224], und Siliziumdioxid bildet in Kombination mit Wasserdampf flüchtige Hydroxide [193, 194]. Beides führt in wasserdampfhaltigen Triebwerksatmosphären bei Temperaturen von über 1300 °C vermutlich zu einer beschleunigten Degradation [3] und sollte durch eine Schutzschicht verhindert werden. Der Einfluss von Wasserdampf auf die Korrosion von SiO_2 ist besonders durch Arbeiten an SiC-Keramiken bekannt, welche in trockener Luft eine schützende SiO_2 -Deckschicht bilden, die sich jedoch in wasserdampfhaltiger Atmosphäre durch Hydroxidbildung schnell zersetzt [190, 194-196]. Es ist denkbar, dass dieses beschleunigte Versagen durch eine weitere Schutzschicht, eine sogenannte „Environmental Barrier Coating“ (EBC) [249, 250], oder durch eine Oxidationsschutzschicht, welche Aluminiumoxid oder Mullit ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) bildet, unterbunden werden kann, da Al_2O_3 beständig gegenüber Wasserdampfkorrosion ist [191-193].

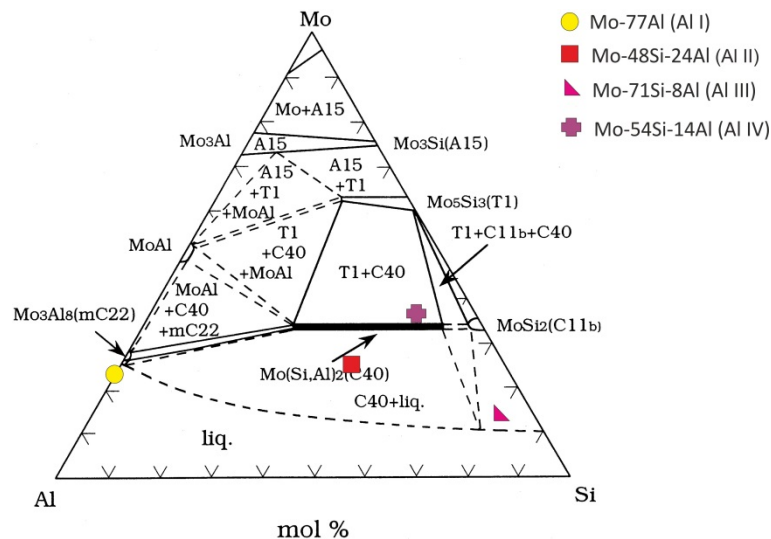


Abbildung 5-30: Mo-Si-Al-Phasendiagramm bei 1600 °C [251] mit den Zusammensetzungen der vier Al-haltigen Oxidationsschutzschichten

Daher wurde zunächst eine Aluminiumoxid-bildende Schicht aus Al_8Mo_3 (Al I) mittels Magnetronputtern aufgebracht. Als weitere Schichtphase wurden $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ ausgewählt. Diese zeichnet sich als Volumen- und Schichtwerkstoff durch ein gutes Oxidationsverhalten und einen hohen Schmelzpunkt aus [127, 128, 131-133, 135, 137-139, 245, 252]. Der Aluminiumgehalt in $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$ ist ausschlaggebend für die Art des Oxides (Al_2O_3 oder Mullit), was gebildet wird, und die Kristallstruktur der $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$ -Phase (tetragonal oder hexagonal). Ein hoher Gehalt führt zu Al_2O_3 -Bildung und bietet ein höheres Al-Reservoir, daher wurde die $\text{Mo}(\text{Si}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2$ -Phase (Al II) als Schicht gewählt. Allerdings besitzt diese eine hexagonale C40- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Kristallstruktur. Als gut hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit hat sich im vorherigen Kapitel die tetragonale C11_b- MoSi_2 -Phase gezeigt, daher wird auch eine Schicht aus C11_b- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ abgeschieden. Eine deckende Al_2O_3 -Schicht bildet sich laut Maruyama et al. [130] und Ramberg et al. [135] auch bei einem geringen Al-Gehalt aus. In Vorversuchen wurden daher 5 µm dicke Schichten aus $\text{Mo}(\text{Si}_{0,99}\text{Al}_{0,01})_2$ und $\text{Mo}(\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$ abgeschieden und bei 900 °C für 2 h gegläht. In beiden Fällen ist die tetragonale Phase, laut XRD-

Analysen, entstanden. Um ein größeres Aluminiumreservoir zur Verfügung zu stellen, wurde die an Al reichere Zusammensetzung der C11_b-MoSi₂-Phase Mo(Si_{0,9},Al_{0,1})₂ – im Vergleich zu Mo(Si_{0,99},Al_{0,01})₂ – als Schicht (Al III) für die Oxidationsversuche ausgewählt. Um die Schichten gegen Interdiffusion mit dem Al-freien Substrat zu stabilisieren, wurde eine T2-Zwischenschicht wie im vorherigen Kapitel zwischen Substrat und Oxidationsschutzschicht abgeschieden und geglüht, bevor die 5 µm dicke Mo-47Si-24Al-(Mo(Si_{0,7},Al_{0,3})₂)- bzw. eine 5 µm dicke Mo-71Si-8Al-(Mo(Si_{0,9},Al_{0,1})₂)-Schicht aufgebracht wurde. Die Zusammensetzungen wurden mittels EDX bestimmt. Eine weitere Schichtzusammensetzung (Mo-54Si-14Al, Al IV) im Mo₅Si₃-Mo(Si,Al)₂-Phasengebiet wurde ohne Diffusionsbarriere auf Mo-9Si-8B-Substraten abgeschieden. Mo₅Si₃ besitzt einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten für Si als MoSi₂ und vermindert so auch die Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat. Die interdiffusionsmindernde Wirkung der Mo₅Si₃-Phase in MoSi₂-haltigen Schichten wurde an den MoSi₂-Mo₅Si₃-MoB-Schichten (B I) im Vergleich zu den Schichten aus MoSi₂ und MoB (B II, B III) beobachtet (Kap. 5.3.). Die vier Zusammensetzungen Al I bis Al IV sind im Mo-Si-Al-Phasendiagramm in Abbildung 5-30 zusammengefasst.

5.6.1. Oxidationsverhalten der Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten

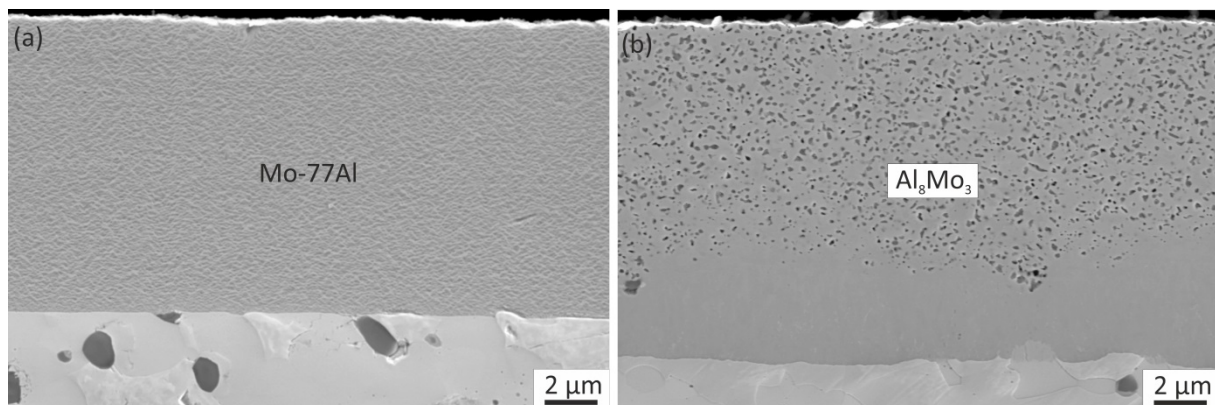


Abbildung 5-31 SE-Aufnahmen der Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B (a) nach der Abscheidung und (b) nach der Kristallisationsglühung im Vakuum

Schichten aus der Al₈Mo₃-Phase wurden bereits durch Packzementation auf Mo-Silizid-Materialien abgeschieden und zeigen durch die Bildung einer Al₂O₃-Deckschicht eine gute Oxidationsbeständigkeit [31, 36]. Zum Vergleich wurden mittels Magnetronspütern 10 µm dicke Schichten aus Mo-77Al (Al I) abgeschieden. Die Zusammensetzung wurde mittels EDX-Analysen bestimmt. Eine Verdopplung der Schichtdicke im Vergleich zu den Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und B war möglich, da die Sputter-Rate der metallischen Mo- und Al-Targets höher ist. Die Schichten sind nach der Abscheidung dicht und haften gut auf dem Substrat (Abb. 5-31a). Nach der Vakuumglühung entstehen in den äußeren Bereichen der Schicht Poren, vermutlich durch Schrumpfung während der Kristallisation und/oder Leerstellenagglomeration (Abb. 5-31b). Außerdem hat die Schichtdicke um ca. 1 µm zugenommen, dies liegt vermutlich an der Interdiffusion von Si und B aus dem Substrat in die Al₈Mo₃-Schicht. Anhand von EDX- und GD-OES-Analysen konnten Bor und Silizium in der Schicht nachgewiesen werden. Der Si-Gehalt liegt bei maximal 1 At.-%. Das Diffraktogramm zeigt neben Mo-Reflexen aus dem Substrat die gewünschte Al₈Mo₃-Phase. Außerdem treten Reflexe einer metastabilen Phase Al_{3+x}Mo_{1-x} auf.

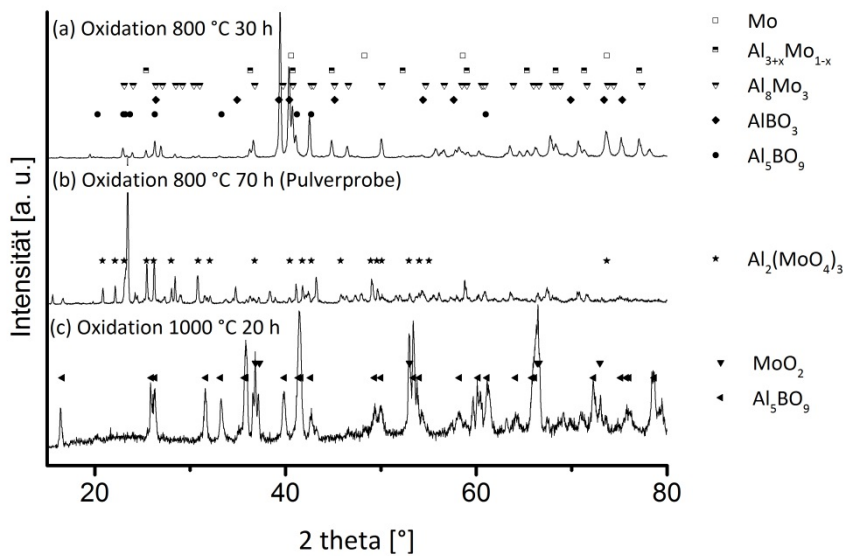


Abbildung 5-32: Diffraktogramm der oxidierten Al₈Mo₃-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei (a) 800 °C für 30 h, (b) des pulverisierten weißen Oxids, welches nach 70 h Oxidation bei 800 °C an den Probenrändern entstanden ist (Abb. 5-34), und (c) nach Oxidation bei 1000 °C für 20 h

Nach Oxidation bei 800 °C treten neben den Schichtphasen die Aluminiumborate AlBO₃ und Al₅BO₉ im Diffraktogramm auf (Abb. 5-32a). Diese Oxide entstehen an der Oberfläche (Abb. 5-33a) mit einer für diese Phasen charakteristischen, nadeligen Struktur [225, 253]. GD-OES-Messungen bestätigen Bor und Aluminium an der Oberfläche dieser Proben. Mit zunehmender Oxidationsdauer von 20 auf 60 h nimmt die Dicke des Oxides leicht zu (Abb. 5-33b). Zudem treten vermehrt Risse in der Schicht auf, und die Anzahl an hellen Ausscheidungen in der Schicht nimmt zu. Diese Ausscheidungen sind laut EDX und Phasenkontrast in BSE-Bildern reich an Molybdän. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Mo₃(Si,Al)-Ausscheidungen. Diese Phase wurde bereits von Sakidja et al. [31, 36] in Al₈Mo₃-Schichten beobachtet.

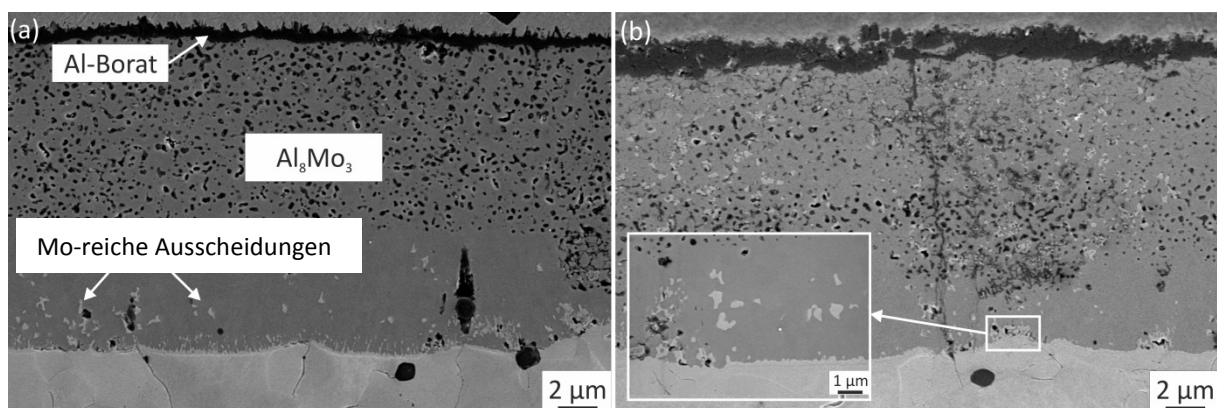


Abbildung 5-33: SE-Aufnahmen der Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 800 °C für (a) 20 h und (b) für 60 h

Nach ca. 60 h Oxidation dieses Schichtsystems (Al I) entsteht in der Mitte der Probe und um die Bohrung ein helles Oxid (Abb. 5-34). Laut Diffraktogramm handelt es sich hierbei um Aluminiummolybdat (Al₂(MoO₄)₃). Das Röntgendiffraktogramm an pulverisiertem weißen Oxid (Abb. 5-32b) und EDX-Messungen im Querschliff der Schicht in diesen Bereichen bestätigen diese Annahme.

$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ entsteht bei Proben mit durchgehender Bohrung bereits nach dem ersten Oxidationszyklus [225]. Mit Auftreten dieses Oxides verändert sich die Oxidationskinetik von parabolisch (Abb. 5-34) zu einem linearen Massenverlust und dem Versagen der Al_8Mo_3 -Schutzschicht innerhalb von nur einem Zyklus. $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ breitet sich innerhalb dieses Zeitraumes über die gesamte Probe aus und führt zum Versagen der Schicht.

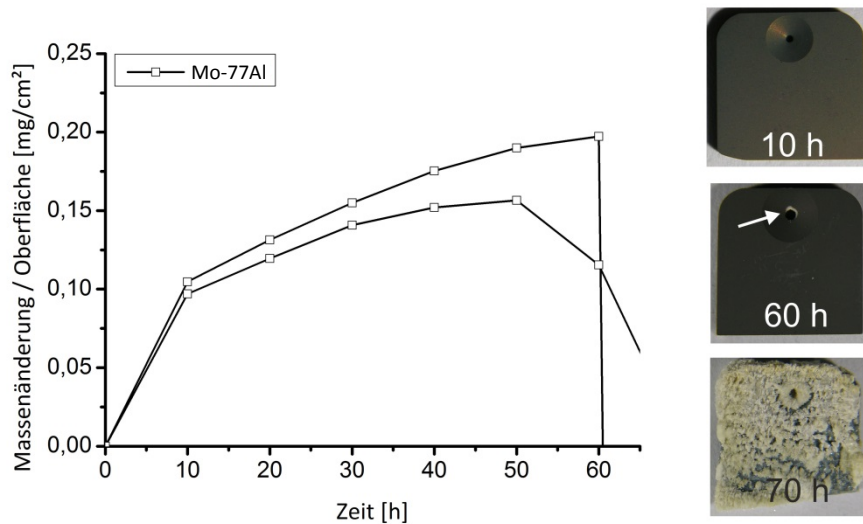


Abbildung 5-34: Massenänderung der Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 800 °C an Luft und Fotografien der Proben nach 10, 60 und 70 h

Eine Temperaturerhöhung von 800 auf 1000 °C führt zu einer Beschleunigung des Schichtversagens. So ist bereits nach einem Zyklus 10 h fast die komplette Probe mit weißem Oxid belegt (Abb. 5-35a). Dieses haftet nicht auf der Probe, sondern wirft Blasen. Im Diffraktogramm ist $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, neben AlBO_3 und Al_5BO_9 , SiO_2 , MoO_2 und der Schichtphase Al_8Mo_3 zu erkennen. Nach 20 h (Abb. 5-35b) ist die Probe vollständig von weißem Oxid umgeben. Allerdings wurden kein $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, sondern ausschließlich Aluminiumborat sowie die Substratphasen und deren Oxidationsprodukte im Diffraktogramm nachgewiesen (Abb. 5-32c). Ein Pulverdiffraktogramm aus abgekratztem weißem Oxid ergab lediglich Aluminiumborat, Cristobalit und Molybdändioxid. Folglich wurde $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ innerhalb des zweiten Zyklus bei 1000 °C zersetzt.

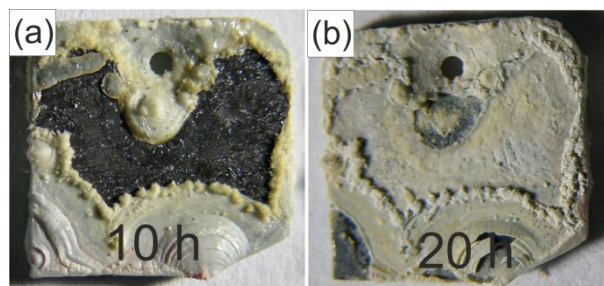


Abbildung 5-35: Fotografien der oxidierten Proben mit Mo-77Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 1000 °C für (a) 10 h und (b) 20 h

Das beschleunigte Versagen über $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Bildung stammt von Imperfektionen in der Schicht aufgrund von Wachstumsdefekten an scharfen Kanten der Probe, wie den Rändern und der Bohrung, und beschreibt somit nicht das Schichtverhalten im Generellen.

5.6.2. Oxidationsverhalten der Mo-47Si-24Al- und Mo-71Si-8Al-Schicht mit Mo-12Si-21B-Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B-Substraten

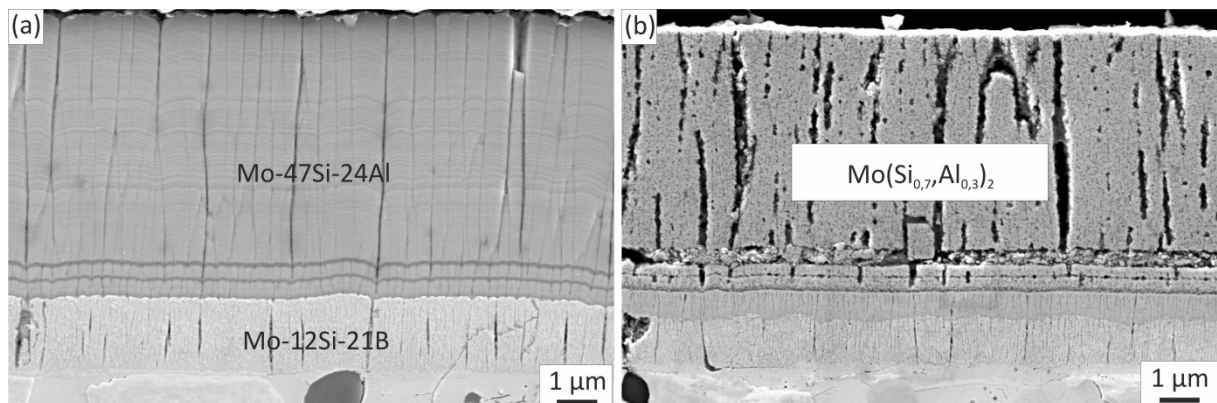


Abbildung 5-36: SE-Aufnahmen der Mo-47Si-24Al-Oxidationsschutzschicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B (a) nach der Abscheidung und (b) nach der Vakuumlüftung

Bei der Synthese dieser beiden Schichtsysteme wurde zunächst eine T2-Zwischenschicht auf die Substrate aufgebracht. Genauere Informationen zum Ablauf der Beschichtung und Zusammensetzung der Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht können Kapitel 5.4. entnommen werden. Die Morphologie der beiden Oxidationsschutzschichten der Schichtsysteme Al II und Al III nach der Abscheidung ist kolumnar, aber dicht (Abb. 5-36a und Abb. 5-37a). Laut XRD-Analyse werden auch diese Schichten im amorphen Zustand abgeschieden. Die Haftung zur kristallinen T2-Zwischenlage ist gut. In der Al-reicheren Schicht Al II (Abb. 5-36a) sind zwei dunkle Streifen zu erkennen, diese stammen vom Sputter-Prozess. Es kam zu einer Ausbildung von Spannungsüberschlägen („Arcs“) auf dem Aluminiumtarget, welche zu einer höheren Abscheiderate von Aluminium führten.

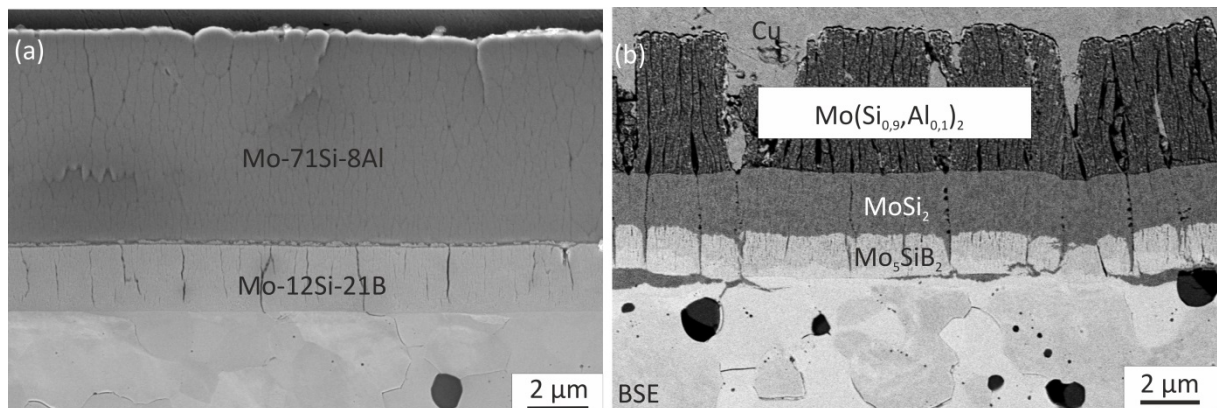


Abbildung 5-37: SE-Aufnahme der Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutzschicht (a) nach der Abscheidung und BSE-Aufnahme dieser Schicht (b) nach der Vakuumlüftung auf Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht und Mo-9Si-8B-Substrat

Die Proben wurden erneut unter vermindertem Druck bei 900 °C für 2 h gegläht, um kristalline Oxidationsschutzschichten zu erhalten. Wie angenommen entstand auf der aluminiumreicheren Mo-47Si-24Al-Schicht (Al II) die hexagonale C40- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Kristallstruktur (Abb. 5-38a). Neben dieser Phase und den Substratphasen sind keine weiteren Phasen im Diffraktogramm zu erkennen. Nach der Wärmebehandlung und Kristallisation ist eine geringe Interdiffusionszone mit der T2-Zwischenschicht erkennbar (Abb. 5-36b). Laut GD-OES-Messungen (Abb. 5-39a) ist die T2-Phase unterhalb des Interdiffusionsbereiches vorhanden.

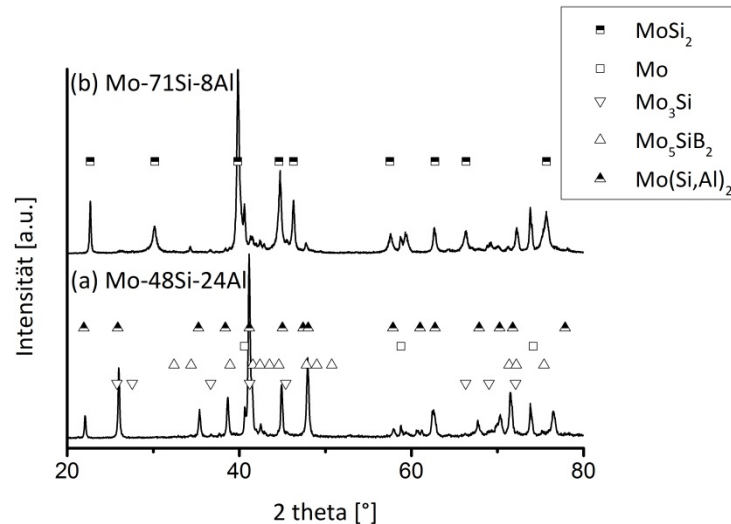


Abbildung 5-38: Diffraktogramme der (a) Mo-48Si-24Al- und (b) Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutzschicht nach der Vakuumglühung auf Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht und Mo-9Si-8B-Substrat

Die Mo-71Si-8Al-Schicht (Al III) bildet während der Wärmebehandlung die tetragonale C11_b - MoSi_2 -Phase. Außer dieser sind nur die Substratphasen im Diffraktogramm (Abb. 5-38b) aufgetreten. Die Interdiffusion mit dem Substrat ist ausgeprägter als bei der Al-reicheren Schicht. Oberhalb der T2-Schicht entsteht ein dichter Bereich aus MoSi_2 (EDX: 35 At.-% Mo und 65 At.-% Si) und darüber eine rissige $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Schicht (EDX: 30 At.-% Mo, 59 At.-% Si und 11 At.-% Al) (Abb. 5-37b). Durch Risse in der T2-Schicht diffundiert, wie bei den borhaltigen Schichten, Silizium und bildete MoSi_2 mit Molybdän aus dem Substrat. Diese Si-reiche Phase ist auch im Tiefenprofil der GD-OES-Analyse (Abb. 5-39b) gut erkennbar. Darüber liegen die B-reiche T2-Schicht und die $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Oxidationsschutzschicht.

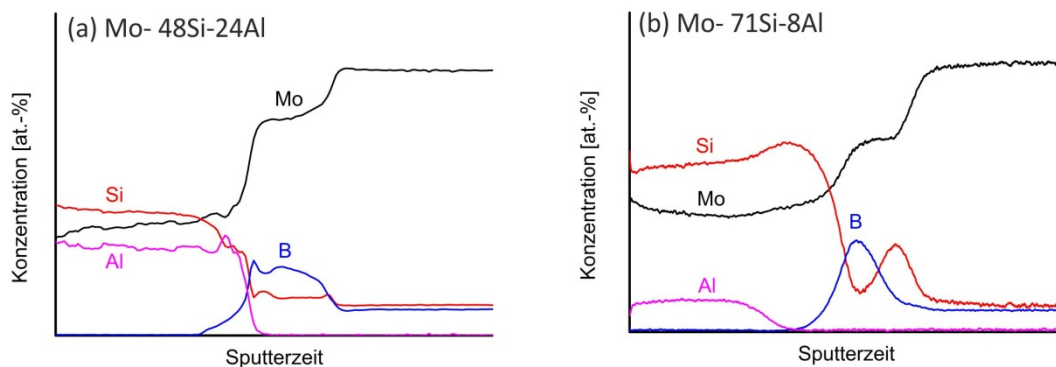


Abbildung 5-39: GD-OES-Tiefenprofile (a) der Mo-48Si-24Al- und (b) der Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutzschicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung

So unterschiedlich die Morphologie der beiden Oxidationsschutzschichten ist, so verschieden ist die Struktur der Oxidphasen nach der Oxidation bei 800 °C. Abbildung 5-40 zeigt den Querschliff der Mo-47Si-24Al-Schicht nach Oxidation bei 800 °C für 60 h. In den Rissen der Oxidschicht und darüber wurde eine deckende Oxidschicht gebildet, über dieser ist ein weiteres, nadeliges Oxid entstanden. WDX-Messungen dieser nadeligen Struktur stimmten mit der $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ Aluminiumborat-Phase überein (WDX: 24 At.-% Al, 6 At.-% B, 3 At.-% Si und 67 At.-% O). Dieses Oxid wurde auch im

Diffraktogramm indiziert. Die Analyse des dichten Oxid-Bereiches darunter ergab: 15 At.-% Al, 19 At.-% Si und 66 At.-% O. Im Diffraktogramm wurde Cristobalit eindeutig identifiziert, allerdings konnte nicht unterschieden werden, ob Mullit oder Sillimanit (Al_2SiO_5) in der Oxidschicht vorhanden sind. Reflexüberlagerungen mit Substratphasen und Aluminiumborat sind die Ursache hierfür. Somit wird geschlossen, dass das dichte Oxid aus einer Mischung von SiO_2 und einer Mullit-ähnlichen Phase besteht.

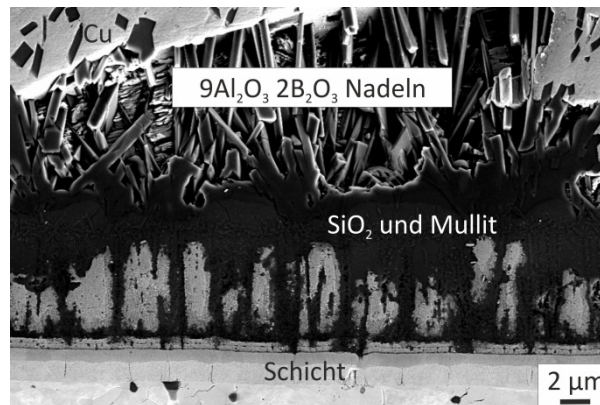


Abbildung 5-40: SE-Bild der Mo-47Si-24Al-Oxidationsschutzschicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach Auslagerung bei 800 °C für 60 h an Luft

Im Diffraktogramm der Probe mit Mo-71Si-8Al-Schutzschicht (Al III) nach Oxidation bei 800 °C für 100 h wurde kein Aluminiumborat indiziert. Auch der Querschliff (Abb. 5-41) zeigt keine nadeligen Oxide. Auf der $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Schicht wurde nur ein dichtes, gut haftendes Oxid gebildet. Die EDX-Mappings in Abbildung 5-41 zeigen, dass Aluminium nicht homogen in der Oxidschicht verteilt ist. Dies weist auf eine Oxidschicht mit einer SiO_2 -Matrix und Mullit-Einschlüssen hin. Beide Phasen wurden im Diffraktogramm identifiziert. Eine GD-OES-Analyse zeigt neben Si und Al 2–5 At.-% B in der Oxidschicht nach 60 h Oxidation.

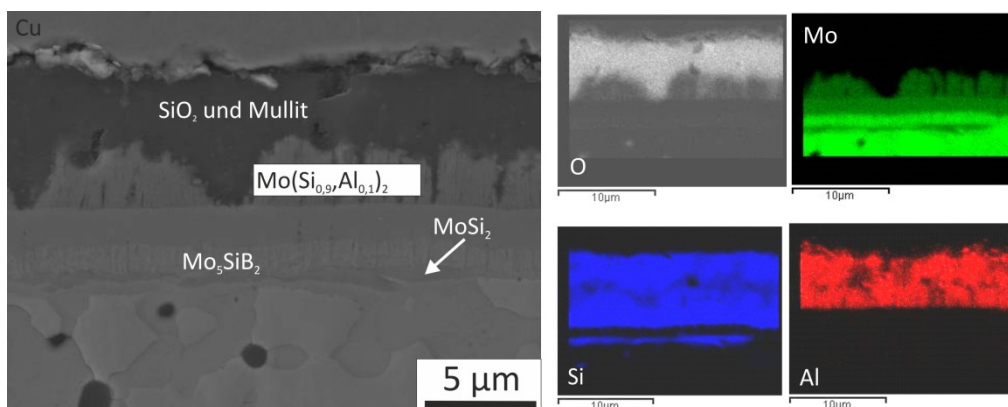


Abbildung 5-41: SE-Bild und EDX-Elementverteilungsbilder der Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutzschicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach Auslagerung bei 800 °C für 100 h an Luft

Die Oxid- und Schichtmorphologie der beiden Schutzschichtsysteme nach Oxidation bei 1000 °C unterscheidet sich im Gegensatz zu 800 °C kaum (Abb. 5-42). Auf der Oberfläche und in den Rissen der Probe wurde eine dichte, gut haftende Oxidschicht aus Aluminium, Silizium, Sauerstoff und Spuren von Molybdän, laut WDX-Analyse, gebildet. Der Aluminium-Gehalt im Oxid ist proportional zum Al-Gehalt der Schichten nach der Vakuumglühung. Das Diffraktogramm (Abb. 5-43) der Mo-48Si-24Al-Schicht (Al II) nach Oxidation bei 1000 °C für 100 h zeigt Cristobalit und eine Mullit-ähnliche

Phase als einzige Oxide. Auch in diesem Fall konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich um Silimanit oder Mullit handelt. Die Schichtphase $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ des Al-II-Systems wurde im Diffraktogramm der oxidierten Proben nicht mehr identifiziert, an Stelle dessen sind die Reflexe von MoSi_2 und Mo_5Si_3 aufgetreten. Diese zwei Silizidphasen sind wahrscheinlich durch die Oxidation von $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ entstanden, indem zum einen $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ an Al durch die Bildung von Al_2O_3 abgereichert wurde und zum anderen durch die Bildung von SiO_2 und die Interdiffusion von Si in das Substrat die Si-ärmere Mo_5Si_3 -Phase gebildet wurde. Durch die Si-Interdiffusion und die Abreicherung der Mo-48Si-24Al-Oxidationsschutzschicht an Si und Al wurden vermutlich auch die Poren unterhalb des oxidierten Bereiches in den SE-Aufnahmen (Abb. 5-42) verursacht.

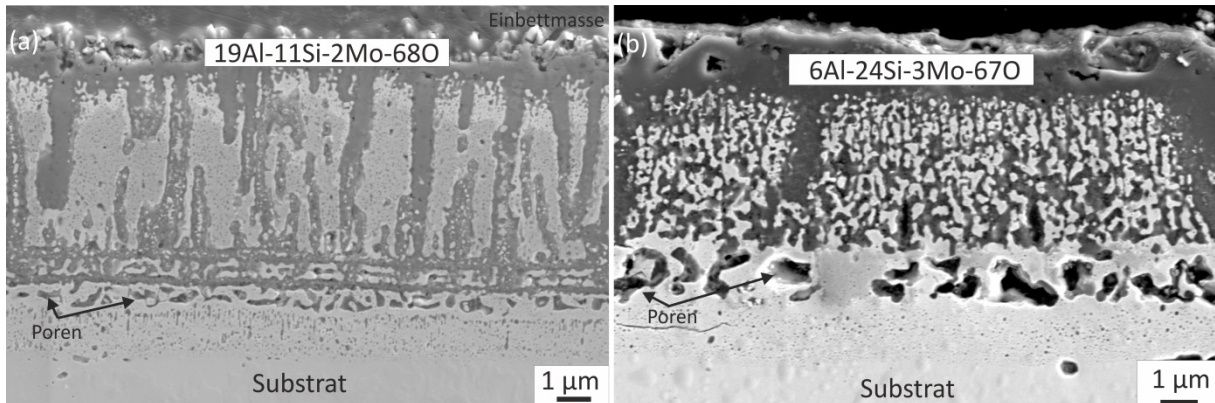


Abbildung 5-42: SE-Aufnahmen der (a) Mo-48Si-24Al- der (b) Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutzschicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach Auslagerung bei 1000 °C für 100 h an Luft

Beide Schichtsysteme versagen durch Oxidation bei 1300 °C innerhalb des ersten Zyklus katastrophal. In Aufsichtsanalysen der Probenoberfläche konnte im EDX Aluminium auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Ein Rest der verbliebenen Schicht wurden im Querschliff allerdings nicht mehr entdeckt. Die Probe ist deutlich stärker oxidiert als das reine Substratmaterial nach entsprechender Auslagerung angegriffen ist. Die Ursache liegt vermutlich an dem höheren Kristallisationsgrad der Al-haltigen Silikat-Schicht und der so verminderten Rissheileigenschaften im Vergleich zur Borosilikat-Schicht.

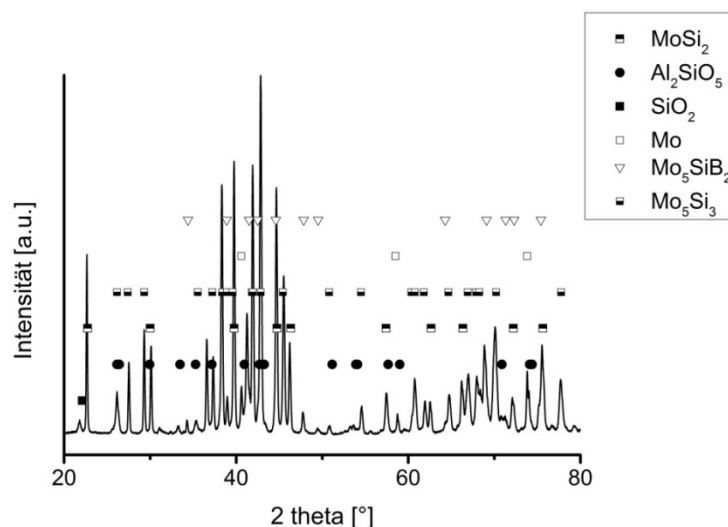


Abbildung 5-43: Diffraktogramm der Mo-48Si-24Al-Schicht mit Mo_5SiB_2 -Zwischenschicht auf Mo-9Si-8B nach Oxidation bei 1000 °C für 100 h an Luft

5.6.3. Oxidationsverhalten der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten

Die 5 µm dicke Schicht aus Mo-54Si-14Al (Al IV) wurde ohne T2-Zwischenschicht direkt auf dem Substrat abgeschieden. In diesem System sollte die Interdiffusion mit dem Substrat durch die Bildung der Mo_5Si_3 -Phase in der Schicht vermindert werden. Nach der Abscheidung ist die Mo-54Si-14Al-Oxidationsschutzschicht dicht, weist allerdings eine deutliche kolumnare Struktur auf (Abb. 5-44a). Der helle Streifen im unteren Bereich der Schicht stammt von einer Unregelmäßigkeit im Beschichtungsprozess. Die Leistung des Mo-Targets wurde verhältnismäßig niedrig und die der Si-Targets hoch gewählt, um die gewünschte Zusammensetzung erreichen zu können. Diese Beschichtung sowie die Vorversuche waren grenzwertig stabil. Daher konnte mit dieser Targetkonfiguration keine Si-reichere und Mo-ärmere Schicht abgeschieden werden, welche weiter im Mo_5Si_3 - $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Phasengebiet liegt. Andere Targets standen nicht zur Verfügung.

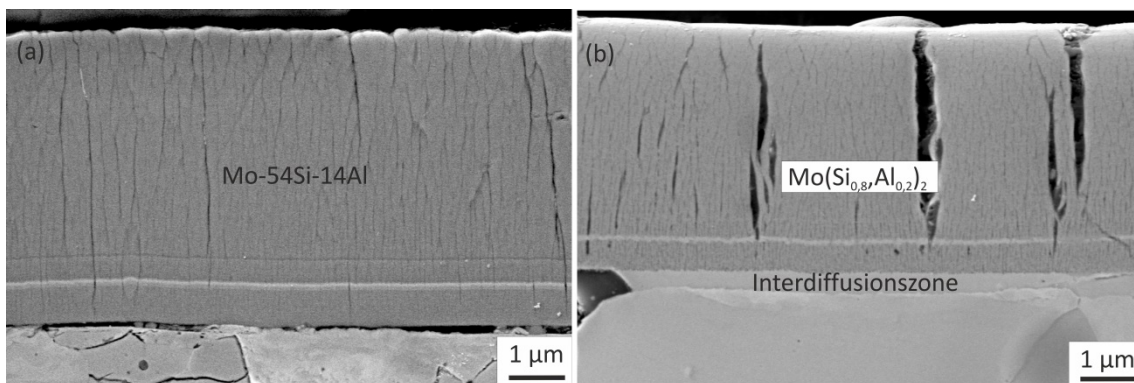


Abbildung 5-44: SE-Aufnahmen der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten (a) nach der Abscheidung und (b) nach der Vakuumglühung

Das Diffraktogramm bestätigt, dass auch diese Schicht im amorphen Zustand aufgewachsen ist. Nach einer Kristallisationsglühung bei 900 °C für 2 h unter vermindertem Druck entstanden in der Schicht Schrumpfungsrisse und eine dünne Interdiffusionszone (EDX: 3 At.-% Al, 31 At.-% Si, 66 At.-% Mo) im Substrat (Abb. 5-44b). Die Dicke der Interdiffusionszone ist geringer als bei den beiden anderen Schutzschichtsystemen aus Mo, Si und Al (Al II und Al III), obwohl diese eine T2-Zwischenschicht hatten. Das Diffraktogramm enthält neben den Reflexen der Substratphasen Mo, Mo_3Si und Mo_5SiB_2 auch Reflexe, welche zwischen der zu niedrigeren Winkeln verschobenen tetragonalen C11_b- MoSi_2 -Phase bzw. zu höheren Winkeln verschobenen hexagonalen C40- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Phase liegen. Diese Reflexe gehören zu der $\text{Mo}(\text{Si}_{0.8},\text{Al}_{0.2})_2$ -Schicht.

Nach Oxidation bei 800 °C für 60 h sind bereits große Teile des Substrates oxidiert. Die verbliebenen Beschichtungsabschnitte sind an Aluminium verarmt und haben kaum an Dicke abgenommen. An einigen Stellen wurde Al-Borat sowie Al-Molybdat auf der Oberfläche der Schicht gebildet (Abb. 5-45a). Die Reflexe beider Phasen sind im Diffraktogramm aufgetreten. Des Weiteren bestätigt die EDX-Analyse $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (EDX: 5 At.-% Al, 16 At.-% Mo, (79 At.-% O)). An anderen Schichtsegmenten wurde die Al-haltige Schicht von Borosilikat-Glas bedeckt (Abb. 5-45b). Dies stammt vermutlich von der Substratoxidation und ist über die Schicht geflossen.

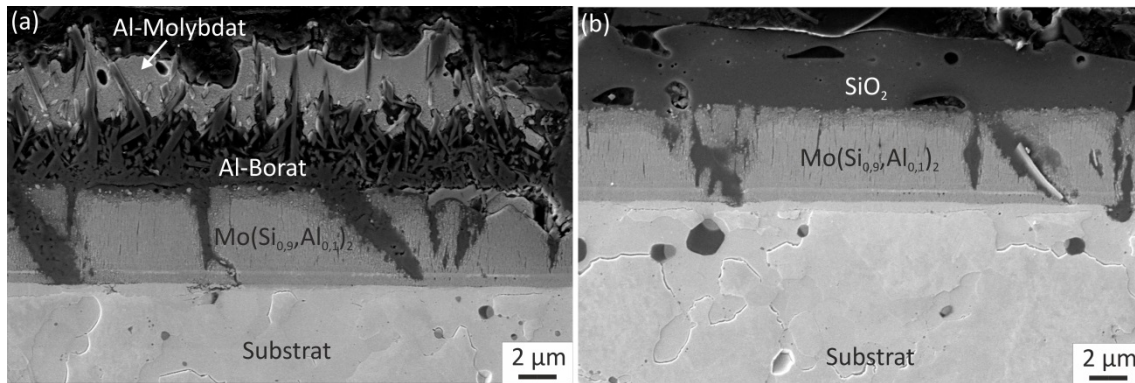


Abbildung 5-45: SE-Aufnahmen der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation für 60 h bei 800 °C

Nach 100 h Oxidation bei 800 °C ist die Substratoberfläche fast vollständig oxidiert, obwohl die Schicht in weiten Teilen noch vorhanden ist. Allerdings haftet diese nicht mehr auf dem Substrat, sondern ist von Borosilikat-Glas eingeschlossen (Abb. 5-46).

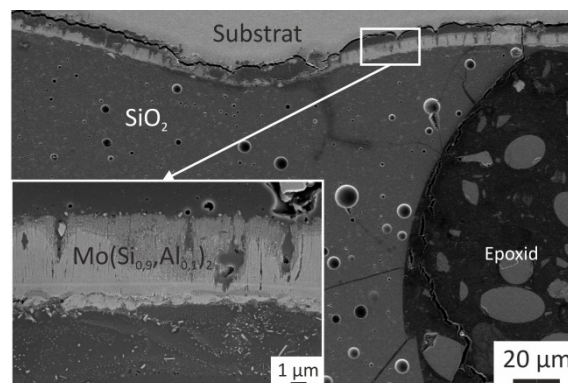


Abbildung 5-46: SE-Aufnahmen der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten nach der Oxidation für 100 h bei 800 °C

Die Schutzwirkung dieser Schicht ist bei 1000 °C trotz der höheren Temperatur deutlich höher. Nach 100 h wird nur an den Ecken der Proben Substratoxidation beobachtet. Die verbliebene Schicht ist porös, haftet aber gut auf dem Substrat (Abb. 5-47). Die Interdiffusion hat zugenommen, und unterhalb der Schicht wurde, laut EDX-Analysen, MoSi₂ gebildet. Auf der Schicht ist ein Si-reiches Oxid mit Al-Einlagerungen (Abb. 5-47a), ähnlich zu den anderen Schichtsystemen aus Mo, Si und Al, entstanden (Al II, Al III). Die Oxidschichtdicke ist in diesem System mit 2 µm höher als bei den Al II-, Al III-Systemen. Trotz Oxidation des Substrates (Abb. 5-47b) blieb die Schicht erhalten.

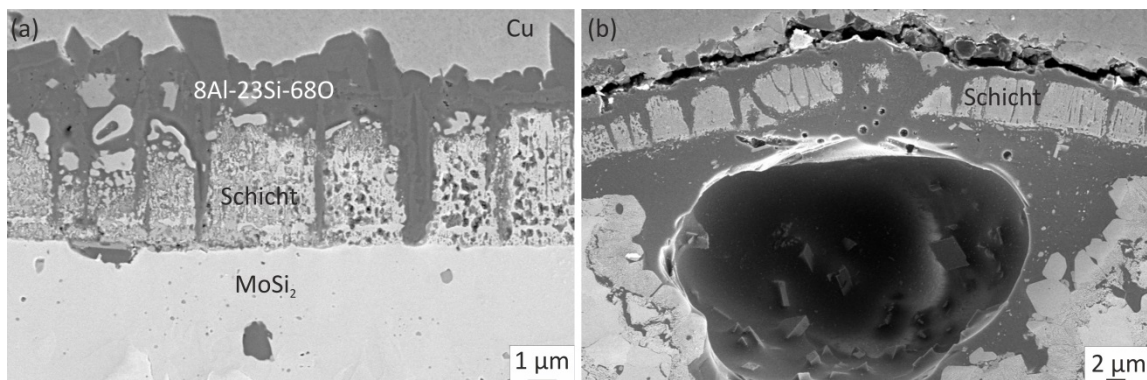


Abbildung 5-47: SE-Aufnahmen der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation für 100 h bei 1000 °C

Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1300 °C führte auch in diesem Schichtsystem zu großflächigen Abplatzungen der Schicht und zur Oxidation des Substrates. Nach 10 h Oxidation konnte im REM ein kleines Stück verbliebener Schicht analysiert werden (Abb. 5-48). Diese ist porös und von nadeligem Al-reichen Oxid sowie von $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ bedeckt. Die Oxidation des Substrates wurde nicht unterbunden.

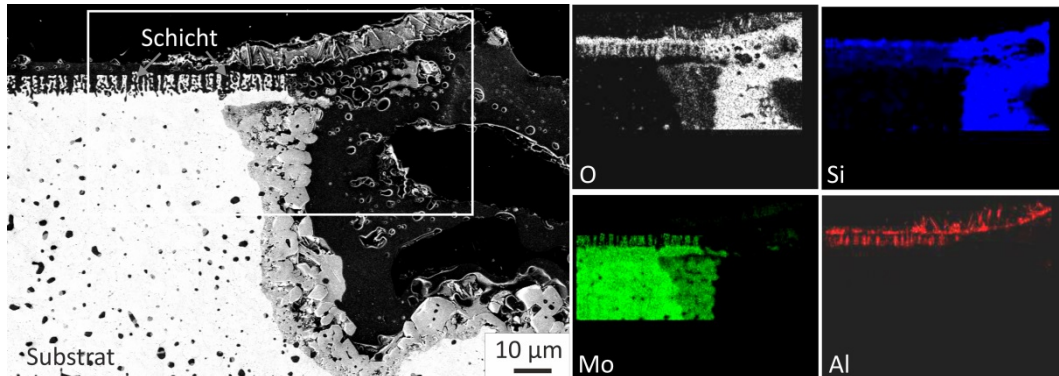


Abbildung 5-48: SE-Aufnahme der Mo-54Si-14Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation für 10 h bei 1300°C und EDX-Mapping

5.6.4. Vergleich der Aluminium- und Silizium-haltigen Schichten anhand der Massenänderung bei 800 und 1000 °C

In Abbildung 5-49 sind Massenänderungskurven der drei Schichten aus Mo, Si und Al (Al II, Al III und Al IV) über die Oxidationsdauer bei 800 und 1000 °C aufgetragen. Bei 800 °C ist die Massenabnahme der beschichteten Proben innerhalb der ersten 60 h deutlich geringer als die des unbeschichteten Substrates. Mit sinkendem Al-Gehalt nimmt auch die Massenabnahme ab. Die Oxidationsversuche der Proben mit dem höchsten Al-Gehalt in den Schichten (Al II) wurden nach 60 h abgebrochen. Die Oxidationsversuche bei 1000 °C wurden bei allen Proben bis 100 h durchgeführt. Das einlagige Schichtsystem mit 14 At.-% (Al IV) Aluminium zeigt eine kontinuierliche Massenabnahme, die nach 90–100 h die des unbeschichteten Substrates übersteigt. Proben mit den anderen beiden Schichtsystemen (Al II und Al III), beides zweilagige Systeme, weisen eine deutlich geringere Massenabnahme bei 1000 °C auf.

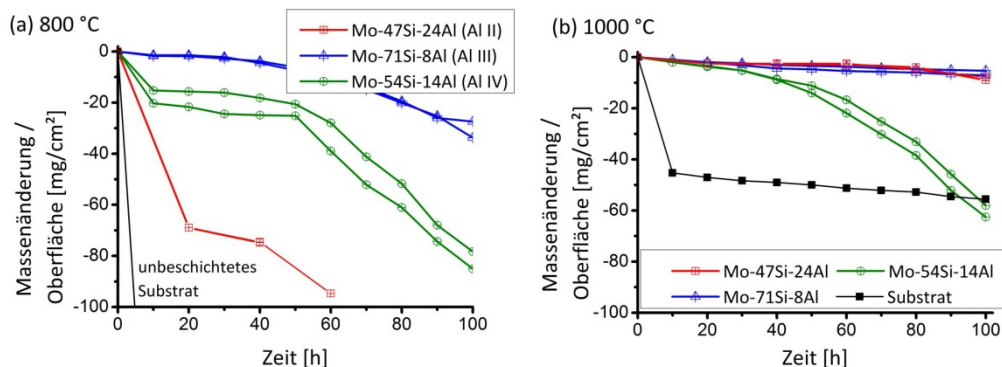


Abbildung 5-49: Massenänderungskurven der Schichten aus Mo, Si und Al auf Mo-9Si-8B bei (a) 800 °C und (b) 1000 °C

Die Massenabnahme bei 1300 °C ist katastrophal und wurde daher nicht dargestellt. Die Experimente an den Proben wurden bereits nach 20 h bei 1300 °C abgebrochen. Die Fotografien der Proben mit aluminiumhaltigen Schichten mit 8 und 14 At.-% in Abbildung 5-50 zeigen das Ausmaß der Oxidation bei 1300 °C nach 10 h. Die Oxidation des Substrates unter Bildung von flüchtigen MoO_3 -Oxiden beginnt an der unbeschichteten Bohrung, durch die Oxid-Volatilisation entstehen tiefe Krater auf der Probenoberfläche ausgehend von der Bohrung. Auch bei 1000 und 800 °C ist das weiße Mo-Oxid von der Bohrung ausgehend zu erkennen.

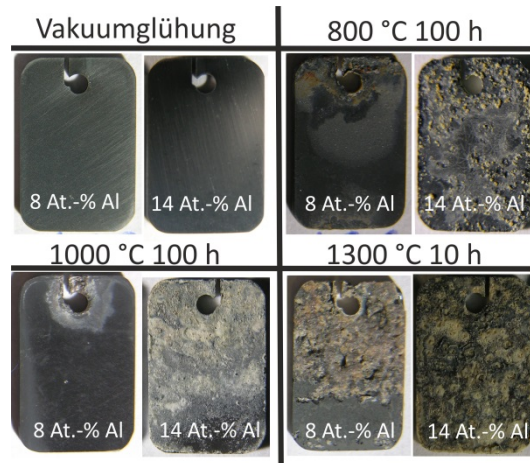


Abbildung 5-50: Fotografien der Proben mit der Mo-54Si-14Al- und Mo-71Si-8Al-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Vakuumglühung und Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C

5.7. Schichtmorphologie und Oxidationsverhalten von Ti-haltigen Schutzschichten auf Mo-9Si-8B- und Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten

Wie in der Einleitung erläutert, ist das Makrolegieren mit Titan eine aussichtsreiche Methode, um die Dichte von Mo-Si-B-Legierungen zu reduzieren und die Kriechbeständigkeit zu erhöhen [181]. Das Oxidationsverhalten von mehrphasigen Legierungen mit Titan bedarf allerdings einer Verbesserung. So zeigt nur die reine $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ ein parabolisches Oxidwachstum [41, 254]. Die Ursache hierfür ist die kontinuierliche SiO_2 -Matrix in der Duplex-Oxidschicht aus SiO_2 und TiO_2 , da TiO_2 keine effektive Barriere für eine Sauerstoffeinwärtsdiffusion bildet [41, 254]. Unterhalb der eutektischen Temperatur von SiO_2 und TiO_2 bildet auch $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ eine kontinuierliche SiO_2 -Matrix in der Duplex-Oxidschicht aus [130]. Der Si-Gehalt in dieser Phase liegt höher als in $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$, daher wurde die $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ -Phase als Oxidationsschutzschicht gewählt. Zur Analyse des Oxidationsverhaltens wurden zwei 5 μm dicke Schichten aus Mo-65Si-18Ti (Ti I) und Mo-70Si-21Ti (Ti II) mittels Magnetronsputtern abgeschieden. Mo-65Si-18Ti liegt im Einphasenfeld von $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$. Die Si- und Ti-reichere Zusammensetzung Mo-70Si-21Ti liegt bis 1550 °C im Einphasenfeld, darüber tritt eine schmelzflüssige Phase auf [255, 256]. In Abbildung 5-51 sind die Zusammensetzungen im Phasendiagramm bei 1600 °C dargestellt [255, 256]. Die Schicht mit höherem Si-Gehalt wurde auf dem Standardsubstrat und einer Legierung aus Mo-9Si-8B-1Zr abgeschieden, um den Einfluss des Substrates auf das Oxidationsverhalten zu analysieren. Substratmaterialien der Mo-Si-B-Ti-Legierungen standen leider nicht zur Verfügung. Die zweite Schicht wurde ausschließlich auf dem Substrat ohne Zirkonium analysiert. Die Schichtmorphologie der beiden Schichten nach der

Abscheidung, Glühung und Oxidation bei den Testtemperaturen von 800, 1000 und 1300 °C ist sehr ähnlich. Daher wird im Folgenden exemplarisch das Verhalten anhand der Mikrostruktur von Mo-65Si-18Ti-Schichten auf dem Mo-9Si-8B-Substrat dargestellt. Der Einfluss der Schicht- und Substratzusammensetzung wird abschließend anhand der Massenänderung verdeutlicht.

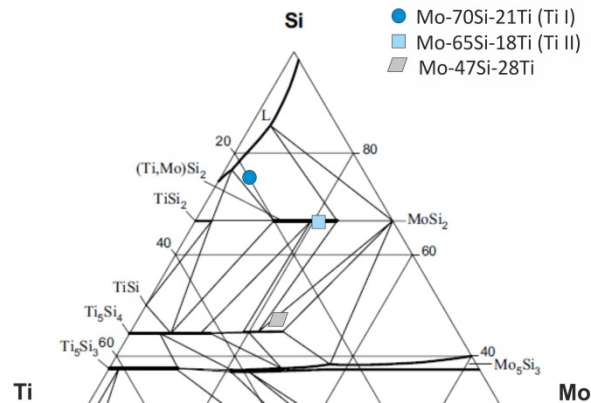


Abbildung 5-51: Ausschnitt des Mo-Si-Ti-Phasendiagramms [255, 256] bei 1600 °C mit gewählten Schichtzusammensetzungen

Die Schichtmorphologie nach der Abscheidung und Vakuumglühung der 5 µm dicken Mo-65Si-18Ti-Schicht (T II) auf einem Mo-9Si-8B-Substrat ist in Abbildung 5-52 dargestellt. Die Haftung ist nach der Abscheidung gut, und die Schicht weist eine kolumnare, aber dichte Struktur auf. Laut XRD-Analysen ist auch diese Schicht nach der Abscheidung amorph. Durch eine Wärmebehandlung bei 900 °C für 2 h setzten sowohl eine Interdiffusion von überwiegend Silizium mit dem Substrat als auch die Kristallisation der Schicht ein. Im Interdiffusionsbereich wurden zwei Lagen ausgebildet (Abb. 5-52b): Laut EDX besteht die untere aus 31 At.-% Si und 61 At.-% Mo und die obere aus 65 Si und 35 Mo (in At.-%). Die obere Lage enthält außerdem helle Einschlüsse. Im äußeren, porösen Bereich der Schicht wurde eine Zusammensetzung von 47 Si, 28 Ti und 25 Mo (in At.-%) gemessen. Dieser Bereich bildet Risse, welche durch die Eindiffusion von Silizium in die Substratoberfläche aufgeweitet wurden.

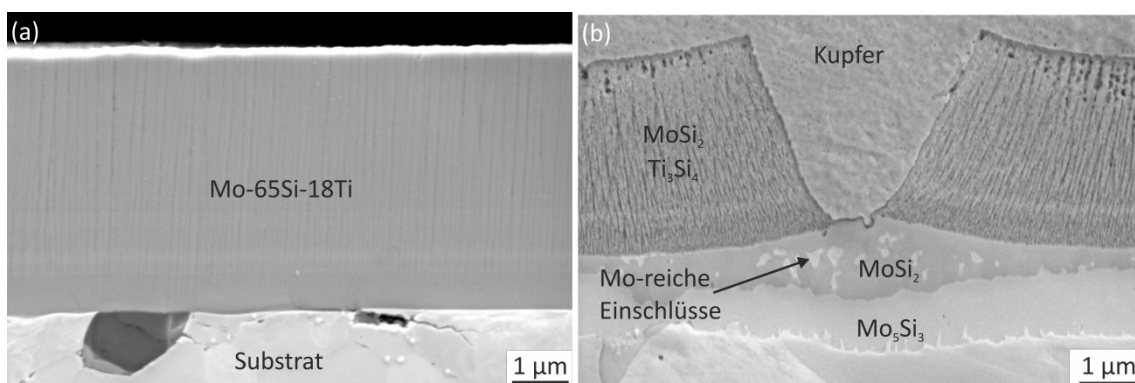


Abbildung 5-52: SE-Aufnahmen der Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B (a) nach der Abscheidung und (b) nach der Vakuumglühung

Im Diffraktogramm dieser Schicht nach der Vakuumglühung (Abb. 5-53a) sind die Reflexe von Mo_5Si_3 , MoSi_2 , MoB_4 und Ti_3Si_4 vorhanden. Anhand dieser Analysen und der EDX-Messungen wurden die beiden durch Interdiffusion gebildeten Lagen der Mo_5Si_3 -Phase (unten) und der MoSi_2 -Phase (oben) zugeordnet (Abb. 5-52b). Die hellen Ausscheidungen innerhalb der MoSi_2 -Lage sind wahrscheinlich MoB_4 -Einschlüsse, da in diesem Bereich Bor mittels GD-OES-Analyse detektiert wurde und die EDX-

Messungen eine höhere Mo-Konzentration als im umgebenden Bereich zeigen. Das Bor zur Bildung von MoB_4 stammt vermutlich aus dem Substrat. Der poröse, äußere Bereich der Schicht besteht vermutlich aus MoSi_2 und Ti_5Si_4 , da die Zusammensetzung der EDX-Messung genau in diesem Phasenfeld (Abb. 5-51) liegt.

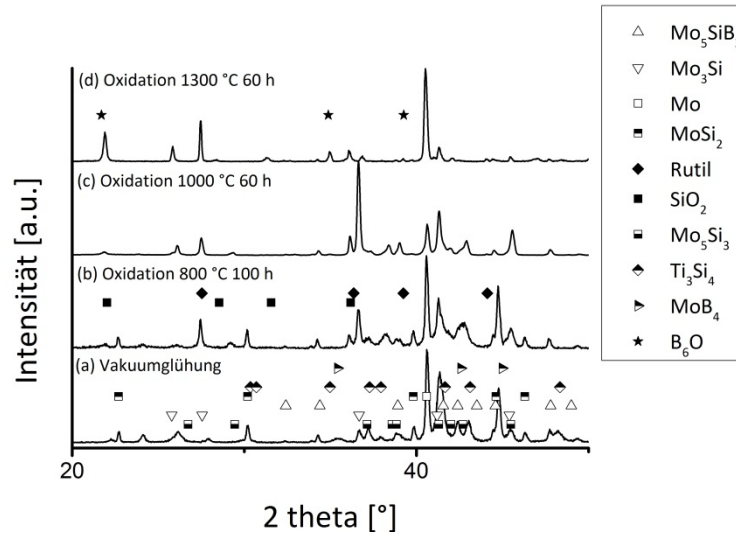


Abbildung 5-53: Diffraktogramme der Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B (a) nach der Vakuumglühung sowie nach Oxidation bei (b) 800, (c) 1000 und (d) 1300 °C. Es wurde zur besseren Sichtbarkeit nur der Reflexbereich von 20–50 ° dargestellt.

Nach Oxidation der Probe bei 800 °C entstehen die Oxide SiO_2 und TiO_2 (Abb. 5-53b). Kleine TiO_2 -Partikel sind in einer zusammenhängenden SiO_2 -Matrix und größere TiO_2 -Partikel auf der Duplex-Oxidschicht zu erkennen (Abb. 5-54a). Die Oxide bedecken die Schicht und verschließen Risse. Die Schicht ist nach 100 h Oxidation bei 800 °C ca. 0,5 μm dick. Während der Oxidation bei 1000 °C wächst die Oxidschicht schneller, nach 60 h ist diese 7 μm und nach 100 h 9 μm dick. Das entspricht der 18-fachen Dicke der Oxidschicht nach Oxidation bei 800 °C für 100 h und ungefähr der doppelten Ausdehnung von Schutzschicht und Interdiffusionsbereich nach der Vakuumglühung. Die Morphologie der Oxidschicht mit durchgängiger SiO_2 -Matrix und TiO_2 -Einschlüssen bleibt weitestgehend auch nach der Auslagerung bei 1000 °C erhalten (Abb. 5-54b). Unterschiede zur Morphologie der Oxidschicht nach den Tests bei 800 °C sind die größeren TiO_2 -Partikel auf der Oberfläche und MoO_2 -Einschlüsse in der Oxidschicht. An den Ecken der Proben beginnen die Schichten, nach ungefähr 60 h bei 1000 °C zu versagen, dort setzt die Oxidation des Substrates ein.

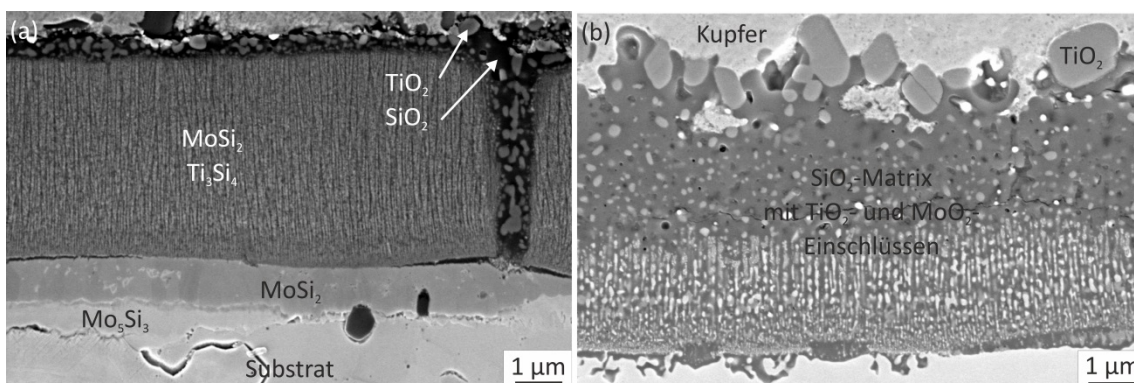


Abbildung 5-54: SE-Aufnahmen der Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation (a) bei 800 °C für 100 h und (b) bei 1000 °C für 60 h

Nach Oxidationstests bei 1300 °C für 20 h ist die Oxidschicht auf den Proben ungefähr 6 µm dick. Die durchgehende SiO₂-Matrix bleibt erhalten, enthält allerdings verhältnismäßig große TiO₂-Partikel sowie MoO₂-Kristallite (Abb. 5-55). Eine vermehrte Ansammlung von TiO₂-Partikeln an der Oberfläche ist nicht mehr zu erkennen. Unterhalb der Oxidschicht ist, laut EDX-Analysen, eine dünne Lage an Mo₅Si₃ vorhanden. Die Auswertung des Diffraktogramms bei 1300 °C (Abb. 5-53d) bestätigt diese vier genannten Phasen, zeigt aber auch ein understöchiometrisches B₆O [257]. Die Oxidschicht schützt das Substrat in großen Bereichen. Nur unterhalb von Rissen in der Oxidschicht beginnt das Substrat zu oxidieren. Ausgehend von diesen Fehlern in der Schicht breitet sich die interne Oxidationszone im Substrat aus (Abb. 5-55).

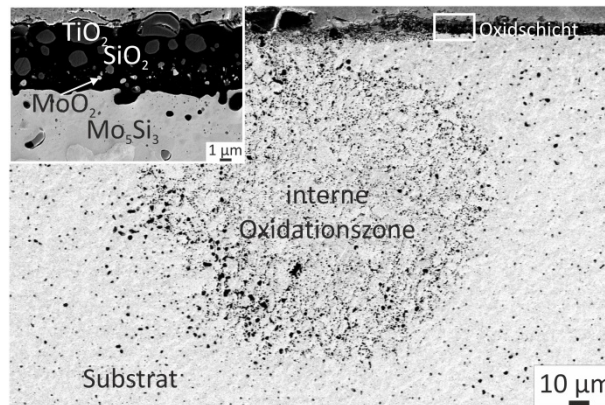


Abbildung 5-55: SE-Aufnahmen der Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B nach der Oxidation bei 1300 °C für 20 h

Durch den höheren Anteil an Deckschicht-bildenden Elementen weist die Oxidschicht auf der Probe mit Mo-70Si-21Ti-Schicht (Ti I) nach Oxidation bei 1300 °C für 100 h deutlich weniger Risse auf. Die Schichten auf dem Mo-9Si-8B-1Zr-Substrat werden durch das zusätzliche Element im Substrat in der Morphologie kaum beeinflusst. Nur in der Interdiffusionszone sind dunkle Zr-reiche Ausscheidungen (ca. 2 At.-% Zr laut EDX-Analyse) zu erkennen. Der Aufbau der Oxidschicht ist auf beiden Substraten gleich, allerdings nimmt vor allem bei 1000 °C die Oxidschichtdicke auf den Substraten ohne Zr deutlich stärker zu. Die Duplex-Oxidschicht ist nach 100 h 9 µm dick, im Vergleich dazu ist die Oxidschicht auf Substraten mit Zr nur 6 µm dick. Abbildung 5-56 zeigt ein EDX-Mapping der bei 1000 °C für 100 h oxidierten Schutzschicht auf Substrat mit Zirkonium. In der Oxidschicht ist die kontinuierliche SiO₂-Matrix mit TiO₂ und MoO₂-Einschlüssen zu erkennen, Zr wurde nur im Substrat detektiert.

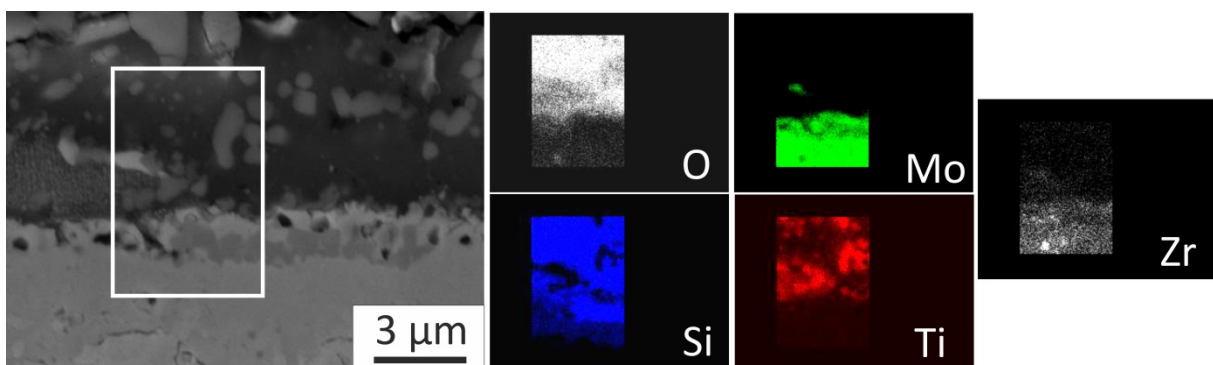


Abbildung 5-56: SE-Aufnahme der Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-1Zr und EDX-Mappings nach Oxidation bei 1000 °C für 100 h

Neben der verminderten Oxidschichtdicke ist auch die Massenabnahme der Proben mit Mo-70Si-21Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten bei 1000 °C im Vergleich zu den Proben mit Zirkonium-freien Substraten signifikant niedriger (Abb. 5-57). Besonders deutlich wird dieser Unterschied mit dem fast linearen Masseverlust der Proben mit Mo-9Si-8B-Substraten ab ca. 40 h. Demgegenüber ist bei 800 °C die Massenänderung aller drei Systeme ähnlich. Bei 1300 °C begünstigt die Schicht mit höheren Si- und Ti-Gehalten die (Ti I)-Oxidationsschutzwirkung. Die geringere Massenabnahme der Mo-9Si-8B-1Zr-Substrate mit Mo-70Si-21Ti-Schicht im Vergleich zu Proben mit dieser Schicht auf Zirkonium-freien Substraten wird auch durch die geringere Oxidation in der unbeschichteten Bohrung hervorgerufen (Abb. 5-58).

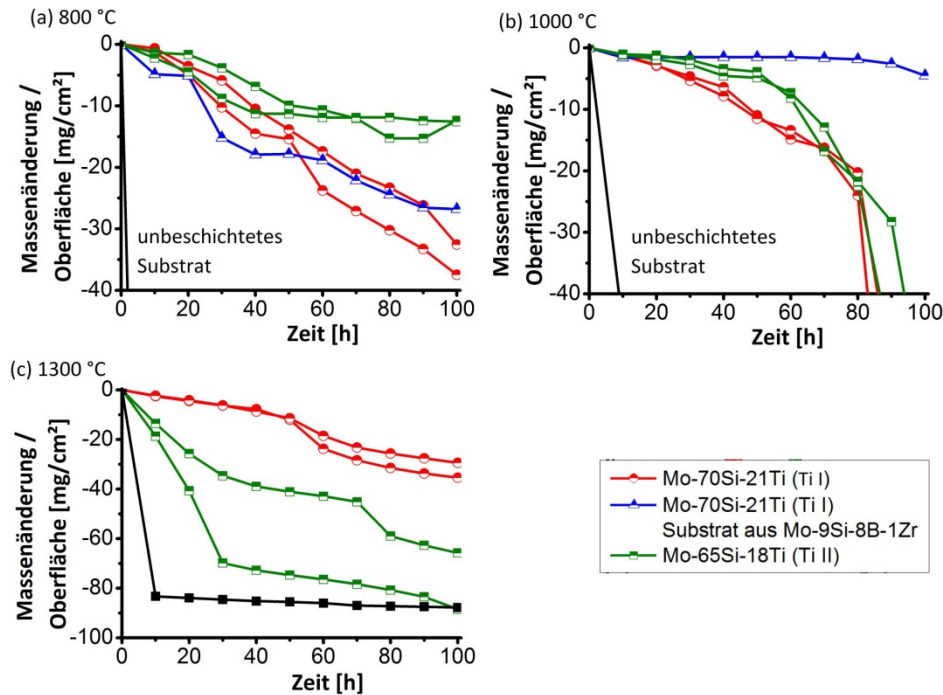


Abbildung 5-57: Massenänderungskurven der Mo-9Si-8B- und Mo-9Si-8B-1Zr-Substrate mit Mo-70Si-21Ti- oder Mo-65Si-18Ti-Schicht nach Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C

Der Einfluss des Substrates wird auch in den Fotografien der beschichteten Proben deutlich (Abb. 5-58). Dargestellt ist die Mo-70Si-21Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substraten und Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten. Bei 800 °C beginnen beide Proben, von der unbeschichteten Bohrung aus zu versagen. Bei 1000 °C versagt die Probe mit dem Substrat ohne Zr von der Bohrung und den Rändern aus. Die Probe mit Zr ist von einer gleichmäßigen Schicht bedeckt. Bei 1300 °C kehrt sich dieses Verhalten um. Die Probe mit Zr ist vollständig von einem voluminösen weißlichen Oxid überzogen. Aufgrund dieser katastrophalen Oxidation wurde keine Massenänderung in Abbildung 5-57 eingetragen, und die Experimente wurden nach 20 h beendet. Die andere Probe (Mo-70Si-21Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-Substrat) weist einen leichten Oxidationsangriff um die Bohrung auf. Die gelbliche Farbe der Oxidschicht stammt von eingelagertem TiN in die Oxidschicht.

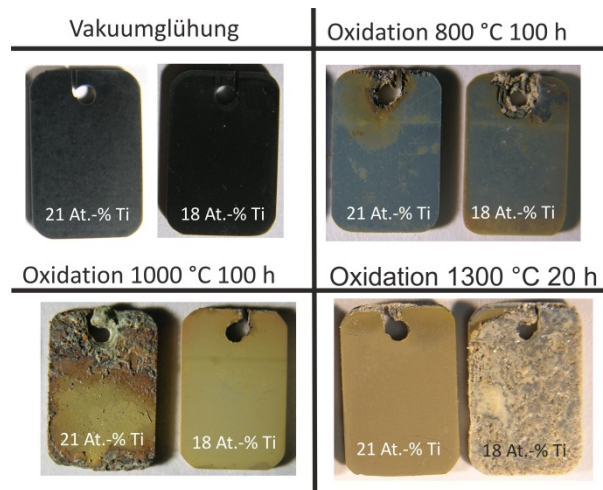


Abbildung 5-58: Fotografien der Mo-70Si-21Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B und Mo-65Si-18Ti-Schicht auf Mo-9Si-8B-1Zr nach Oxidation bei 800, 1000 und 1300 °C kontrolliere

5.8. Diskussion der Oxidationsschutzschichten aus Mo, Si und Al oder Ti auf Mo-9Si-8B(-1Zr)-Substraten

Analog zur Diskussion der Schutzschichten aus Mo, Si und B werden im Folgenden die Schichtsysteme aus Mo, Si und Al (Al I–Al IV) oder Ti (Ti I und Ti II) behandelt.

5.8.1. Phasenbildung der Mo-, Si-, Al-/Ti-haltigen Schichten und Interdiffusion mit dem Mo-9Si-8B(-1Zr)-Substrat

Während der Kristallisationsglühung der Schicht aus Mo-70Al (Al I) wurden die Al_8Mo_3 und $Al_{3+x}Mo_{1-x}$ -Phasen gebildet. Die Zusammensetzung der Schicht nach der Vakuumglühung und Interdiffusion entspricht Mo-71Al. Diese liegt laut Okamoto [214] und Eumann et al. [258] genau im Phasenfeld vom Al_8Mo_3 . Die $Al_{3+x}Mo_{1-x}$ -Phase ist umstritten und wurde nur von Schuster und Ipser [259] als Hochtemperaturphase über 1154 °C mit einem Aluminiumgehalt zwischen 76 und 79 At.-% beschrieben. Der Al-Überschuss in der abgeschiedenen Schicht sowie die Beobachtung, dass oft nicht das thermodynamische Gleichgewicht in dünnen Schichten erreicht wird, bieten Erklärungsansätze für das Auftreten der $Al_{3+x}Mo_{1-x}$ -Phase [54].

Die Schicht aus Mo-48Si-24Al (Al II) bildet bei der Kristallisation die hexagonale $C40-Mo(Si,Al)_2$ -Phase. Diese Beobachtung stimmt mit dem Phasendiagramm überein [251]. Die Mo-71Si-7Al-Schicht (Al III) liegt in demselben Phasenfeld, allerdings zeigt diese Schicht eine verstärkte Si-Interdiffusion mit dem Substrat, und die tetragonale $MoSi_2$ -Phase entsteht. Analysen im System Mo-Si-Al beschreiben eine maximale Löslichkeit von nur 2–3 At.-% Al in $C11_b-MoSi_2$ [260, 261]. Auch in Arbeiten zu Bulk-Keramiken wird bei einer Zusammensetzung von $Mo(Si_{0,9},Al_{0,1})_2$ eine Mischung aus $C40-Mo(Si,Al)_2$ und $C11_b-MoSi_2$ beschrieben [135, 136]. Durch die Interdiffusion von überwiegend Si aus der Schicht in das Substrat erhöht sich das Verhältnis von Al zu Si in der Schicht, was zudem die hexagonale Struktur begünstigt. Die Ursache für das Auftreten der tetragonalen Phasen kann die Bildung von thermodynamisch nicht stabilen Phasen in dünnen Schichten sein [54].

Die ausgeprägte Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat liegt vermutlich am höheren Gradienten im chemischen Potenzial von Silizium. Aufgrund der 1,5-fach höheren Si-Konzentration in der Mo-71Si-8Al-Schicht, im Vergleich zur Mo-48Si-24Al-Schicht, ist die Interdiffusion ausgeprägter. Diffusionskoeffizienten in $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ sind nicht in der zugänglichen Literatur beschrieben. Diese Koeffizienten von tetragonalem $\text{C11}_b\text{-MoSi}_2$ sind aus Messungen an Schichten und Volumenmaterialien in einem weiten Temperaturbereich verfügbar [152]. Die Werte aus den verschiedenen Analysen variieren um mehrere Größenordnungen, je nach Publikation. Diffusionskoeffizienten der C40- MoSi_2 -Phase sind nur mit zwei Werten an Schichten bei ca. 400 °C in der zugänglichen Literatur beschrieben [262]. Die beiden Messwerte D_0 könnten zu höheren Temperaturen mit einer gewissen Unsicherheit über den Zusammenhang $D(T) = D_0 \exp(E_a/T)$ extrapoliert werden, allerdings kann der Einfluss der Gitteraufweitung durch den Aluminiumgehalt in $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ nicht miteinbezogen werden. Daher wird von einer detaillierten Diskussion abgesehen.

Die dritte Schicht aus Mo-54Si-14Al (Al IV) zeigt ebenso einen Interdiffusion von überwiegend Silizium mit dem Substrat. Die Interdiffusionszone besitzt die geringste Ausdehnung, obwohl der Si-Gehalt der Schicht mit 54 At.-% zwischen denen Werten der anderen beiden Mo-Si-Al-Schichten mit 71 At.-% Si (Al III) und 48 At.-% Si (Al II) liegt. Somit ist der Gradient im chemischen Potential zwischen Al IV-Schicht und Substrat höher als bei der Al II-Schicht. Folglich müsste die Diffusionszone auf den Proben mit Al IV-Schicht nach der Vakuumglühung bei 900 C für 2 h dicker sein. Allerdings ist es der Diffusionspartner, im Fall von Schicht Al IV das Substrat, welches weniger Leerstellen im Gitter aufweist als die T2-Zwischenschicht in den anderen beiden Fällen von Al II und Al III. Dies wird bei Hochtemperaturlagerung der T2-Schicht und dem Substrat deutlich. Nur Erstere bildet Poren aufgrund von Leerstellenagglomeration. Nach der Interdiffusion liegt die Zusammensetzung der Schicht auf der Phasengrenze zwischen den Phasenfeldern C40- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ und C40- $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$. Gebildet wurde in der Schicht laut XRD-Analyse nur die hexagonale $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Phase. Tabelle 5-6 fasst die gebildeten Phasen und ihre Kristallstrukturen zusammen.

Tabelle 5-6: Schichtzusammensetzung und kristalline Phase im System Mo-Si-Al

Zusammensetzung in At.-%	$\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$	Phase
Mo-48Si-24Al (Al II)	$\text{Mo}(\text{Si}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2$	C40 hexagonal
Mo-71Si-8Al (Al III)	$\text{Mo}(\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$	C11 _b tetragonal
Mo-54Si-14Al (Al IV)	$\text{Mo}(\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2$	C40 hexagonal

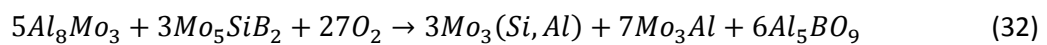
Daraus ergibt sich, dass die Löslichkeit der C11_b-Struktur von ca. 5 µm dünnen Schichten aus $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$ bei mindestens 8 At.-% Al liegt. Somit ist diese höher als in Bulk-Materialien mit 2–3 At.-% [260, 261].

Die beiden titanhaltigen Schichten mit einem maximalen Unterschied in den Gehalten von 8 At.-% weisen bei der Interdiffusion und Phasenbildung untereinander keine Unterschiede auf. Durch die Si-Einwärtsdiffusion in das Substrat werden die äußeren Schichtbereiche an Ti angereichert. Die entstandene Zusammensetzung liegt im Phasenfeld von Ti_3Si_4 und MoSi_2 [256]. Eben diese beiden Phasen entstehen auch laut XRD-Analyse. Durch diese Interdiffusion wird die Bildung der $(\text{Mo},\text{Ti})\text{Si}_2$ -Phase unterbunden. Unterhalb der verbliebenen Schicht entstehen Lagen aus MoSi_2 und Mo_5Si_3 . Die Ausdehnung der Interdiffusionszone ist größer im Vergleich zur Schicht im System Mo-Si-Al mit einem vergleichbaren Si-Gehalt von 71 At.-%. Folglich hat die rissige T2-Lage unter der Al-haltigen

Schicht die Interdiffusion mit dem Substrat etwas gehemmt. Dadurch ist die Volumenänderung im Substrat geringer, und die Risse in der Al-haltigen Schicht wurden nicht wie bei der Ti-haltigen Schicht aufgeweitet.

5.8.2. Oxidbildung und Aufbau auf Mo-, Si-, Al-/Ti-Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur

Auf der Schicht aus überwiegend Al_8Mo_3 (Al I) wird während der Oxidation bei 800 °C ein Al-Borat gebildet. Das Bor stammt vermutlich aus der Mo_5SiB_2 -Phase im Substrat. Es diffundiert schnell durch die dünne, im äußeren Bereich poröse Schicht nach außen und unterbindet dort die Bildung einer reinen Al-Oxidschicht. Dies läuft wahrscheinlich nach folgender Gesamtreaktion ab:



Beim Zerfall der T2-Phase bleibt Mo_3Si zurück, welches in Verbindung mit Aluminium $\text{Mo}_3(\text{Si, Al})$ bildet. Diese Phase tritt verstärkt in den unteren Schichtbereichen auf. Die Anordnung der hellen Ausscheidungen (Abb. 5-31) weist darauf hin, dass eine Diffusion von Si und B aus dem Substrat nach außen stattfindet. Die Abreicherung der Schicht an Aluminium durch die Bildung des Borates unterstützt die Bildung von $\text{Mo}_3(\text{Si, Al})$ und Mo_3Al , sodass diese Phasen auch in deutlich dickeren Schichten aus Al_8Mo_3 auf Mo-9Si-8B bei Oxidation entstehen [31, 36]. Auf den dickeren Schichten, welche durch Packzementation hergestellt wurden, entsteht Aluminiumoxid auf der Oberfläche. Dies liegt vermutlich an der höheren Schichtdicke, die eine Barriere für das Bor aus dem Substrat bietet. Die parabolische Wachstumskonstante der Bildung des Aluminiumborates ist mit $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g}^2\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ 9-Größenordnung höher als die Oxidationskonstante von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf NiAl bei 800 °C mit ungefähr $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ [263].

Aufgrund der geringen Wachstumskonstante von Al_2O_3 und der höheren Schichtdicke bietet die CVD- Al_8Mo_3 -Schicht einen längeren Schutz vor Substratoxidation als die 10 μm dicke, in dieser Arbeit untersuchte Schicht [31, 36], sodass in Arbeiten zu CVD- Al_8Mo_3 -Schichten noch kein Schichtversagen durch Al-Molybdat-Bildung beschrieben wurde. Das Molybdat entsteht an Kontaktstellen zwischen dünner Al_8Mo_3 -Schicht, Substrat und Luft. Diese Kontaktstellen können Risse in der Schicht oder die unbeschichtete Bohrung darstellen [225]. Die Gesamtreaktionsgleichung (33) und der angenommene Mechanismus (Abb. 5-59) werden wie folgt dargestellt).

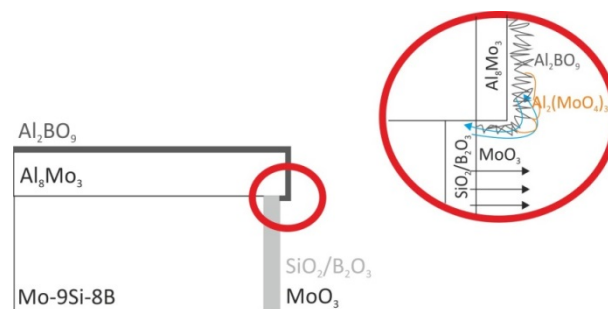
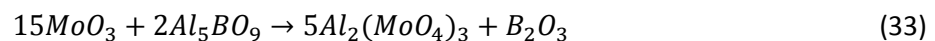
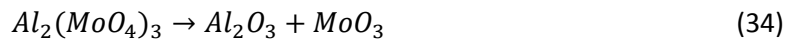


Abbildung 5-59: Schematische Darstellung der $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Bildung

Molybdänoxid ist bei 800 °C flüchtig und verdampft aus dem Substrat. Kommt es in Kontakt mit Aluminiumborat, läuft Reaktion (33) ab. Die $Al_2(MoO_4)_3$ -Bildung aus MoO_3 und Al_2O_3 bei 800 °C wurde bereits beobachtet und beschrieben [264, 265]. Das entstandene B_2O_3 wird bei 800 °C vermutlich in der Borosilikat-Schicht gelöst. Durch Reaktion (33) wird die Aluminiumborat-Schicht zersetzt, besonders kritisch ist hierbei die hohe Mobilität des gasförmigen MoO_3 .

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1000 °C beschleunigt die Reaktion. Dies wird durch eine höhere Rissdichte in der Schicht aufgrund größerer thermischer Spannung unterstützt. Nach 10 h Oxidation an Luft ist beinahe die komplette Al_8Mo_3 -Schicht auf der Probe mit Al-Molybdat bedeckt. Bereits nach 20 h ist die Schicht vollständig durchoxidiert. Das Al-Molybdat ist bei 1000 °C nicht mehr stabil und wird innerhalb des zweiten Zyklus nach Gleichung (34) zersetzt [264, 266, 267].



Durch das Auftreten mehrerer flüchtiger Verbindungen (MoO_3 , B_2O_3) und die starke Volumenzunahme bei der Bildung von SiO_2 auf dem Substrat wird die Aluminiumborat-Schicht abgehoben.

Die Reaktionen (32) und (33) laufen bei den Proben mit Mo-Si-Al-Schichten aufgrund des geringeren Aluminiumgehaltes langsamer ab. Allerdings ist auch auf Fotografien (Abb. 5-36) der Proben mit diesen drei Schichten ein helles Oxid um die Bohrung bei 800 und 1000 °C zu erkennen.

Die Schichten mit 14 bzw. 24 At.-% Aluminium (Al IV und Al II) bilden bei 800 °C ebenfalls ein Aluminiumborat mit nadeliger Struktur auf der Oberfläche aus. Das Bor stammt vermutlich aus dem Mo_5SiB_2 im Substrat oder der Zwischenschicht. Eine derartige Diffusion von Bor an die Oberfläche wird durch die dichte $MoSi_2$ -Schicht, welche durch Interdiffusion unterhalb der Schicht aus Mo-71Si-7Al (Al III) entstanden ist, verhindert. Nur auf dieser Probe wurde so die Bildung eines Borates bei 800 °C unterbunden. Anstelle dessen wurden eine dichte, gut haftende Oxidschicht aus SiO_2 und Mullit-ähnlichen Strukturen gebildet. Aufgrund der niedrigeren freien Standardbildungsenthalpie von Al_2O_3 hätte, laut Ellingham-Richardson-Diagramm, eine dichte Al_2O_3 -Schicht entstehen müssen. Auf $Mo(Si,Al)_2$ -Bulk-Keramiken konnte dies beobachtet werden [135, 139]. Durch die Risse in der Schicht und wegen der darunterliegenden Si-reiche $MoSi_2$ -Schicht war vermutlich ein deutlicher Überschuss an Silizium vorhanden, und nach einer lokalen Verarmung an Al wurde SiO_2 gebildet.

Nach den Oxidationsversuchen dieser drei Schichten aus Mo-Si-Al bei 1000 °C wurde auf allen Proben eine Si-Al-O-Oxidschicht mit Spuren von Mo gebildet. Das Verhältnis von Al/Si im Oxid liegt in allen Fällen über dem in der Schicht (Tab. 5-7).

Tabelle 5-7 Zusammensetzung der Schutzschichten aus Mo-Si-Al und deren Oxide bei 1000 °C

1	2	3	4	5	6
Zusammensetzung	Al/Si-Verhältnis Schicht	Al [At. %] Ox. 1000 °C	Si [At. %] Ox. 1000 °C	Al/Si-Verhältnis Oxid	Verhältnis der Werte aus Spalte 5 und 2
Mo-48Si-24Al (Al II)	0,50	19	11	1,73	3
Mo-71Si-8Al (Al III)	0,10	6	24	0,25	3
Mo-54Si-14Al (Al IV)	0,26	8	23	0,35	1

Dies unterstützt die thermodynamische Vorhersage, dass Aluminium vor Silizium oxidiert wird. Al_2O_3 und SiO_2 sind nicht mischbar [268]. Bis ca. 60 Mol.-% ist eine Mischung aus SiO_2 und Mullit unterhalb von 1600 °C stabil. Daher entstehen die Oxidschichten mit SiO_2 -Matrix und Mullit-Einschlüssen. In Schichten mit T2-Zwischenschicht, also einer Barriere für Si-Interdiffusion, ist das Verhältnis aus Al/Si in der Oxidschicht 3-mal höher als in der Schutzschicht. In der Schicht ohne T2-Schicht ist das Verhältnis ungefähr 1. Das lässt darauf schließen, dass der Si-Überschuss in der Oxidschicht ebenfalls durch die Interdiffusion mit dem Substrat entsteht.

Das katastrophale Versagen aller Schichten aus Mo-Si-Al bei 1300 °C ist auf die Kristallisation von Mullit und Cristobalit zurückzuführen. Wird eine Schmelze aus 15 Mol.-% Al_2O_3 und 85 Mol.-% SiO_2 (entspricht den Oxidschichten auf den Proben mit den Schichten Al III und Al IV) auf 1200 °C abgekühlt, steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient des Gemisches auf einen ungewöhnlich hohen Wert von $13,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei tieferen Temperaturen von 950 °C liegt dieser bei nur $1,52 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [269]. Der hohe Unterschied zum Substrat mit ungefähr $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ führt zu Rissen in der Schicht und verstärkter Substratoxidation [269]. Die Oxidschicht mit höherem Al-Gehalt zeigt eine höhere Neigung zur Kristallisation [269]. Während der Analyse der Oxidation von $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Keramiken führt dies zu keinem beschleunigten Versagen, da diese Substrate einen wesentlich höheren Ausdehnungskoeffizienten als Mo-9Si-8B besitzen.

Die Morphologie der Oxidschicht auf den beiden Titan-haltigen Schichten ist identisch. Bei 800 °C wird eine Duplex-Schicht gebildet. Diese besteht aus einer äußeren Schicht aus TiO_2 -Kristallen sowie einer inneren Schicht mit kleinen TiO_2 -Kristallen in einer kontinuierlichen SiO_2 -Matrix. Diese Schichten bieten eine Barriere gegen Substratoxidation bei 800 °C für mindestens 100 h. Bei 1000 °C ist die Morphologie der Schicht ähnlich, allerdings wächst ihre Dicke schneller. Nachdem die Si-reichen Interdiffusionsbereiche unterhalb der Duplex-Schicht oxidiert wurden, beginnt das Substrat, nach nur 90 h Auslagerung bei 1000 °C an Luft zu oxidieren. Die Zunahme der Oxidschichtdicke auf der Proben Ti-I-Schicht bei 1000 °C ist 1,8-mal höher als auf den Proben mit Al II- und Al III-Schichten sowie 2- bis 3-mal höher im Vergleich zu den Proben mit Z I- und Z II-Schichten. Bei dieser Betrachtung wurde die interne Oxidation der Al II-, Al III-, Z I- und Z II-Schichten mit zu den Oxidschichtdicken gezählt. Die Ursache der schnelleren Zunahme der Oxiddicke ist die gute Sauerstoffleitfähigkeit im Rutilkristall im Vergleich zu Borosilikat, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid [9, 270]. Daher ist eine kontinuierliche SiO_2 -Matrix in Duplex-Schichten auch von hoher Bedeutung [41, 181, 254] für den Widerstand gegen katastrophale Oxidation. Dies wird auch beim Vergleich der Massenänderung des Mo-9Si-8B-27Ti-Materials von $-110 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu der Massenabnahme von $32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ der Mo-9Si-8B-Substrate mit Ti-I-Schicht nach 100 h Oxidation für 1300 °C deutlich. Auf dem Bulk-Material besitzt die Oxidschicht eine TiO_2 -Matrix. Auf den Proben mit der Schicht wird eine kontinuierliche SiO_2 -Matrix im Oxid gebildet.

Bei 1000 °C, nachdem die Schicht vollständig oxidiert wurde, zeigt sich in der Massenänderung der Einfluss des Zr-haltigen Substrates. Dies bietet unter 1100 °C ein verbessertes Oxidationsverhalten [42, 43, 45]. Die Ti-haltige Schutzschicht beeinflusst dieses nicht. Bei 1300 °C bieten die Ti-haltigen Schichten einen erhöhten Oxidationsschutz im Vergleich zu den Al-haltigen Schichten. Die Massenabnahme ist allerdings höher als bei den B-haltigen Schichten und steigt nach ca. 50 h, nach der vollständigen Oxidation der Schicht, an. Das etwas höhere Si-Reservoir der Schicht mit 21 At.-% wirkt sich nur bei 1300 °C mit einer geringeren Massenabnahme aus.

5.8.3. Der Einfluss des Ti,Al/Si-Verhältnisses auf die Massenänderung

Analog zur Diskussion des B/Si-Verhältnisses bei den Mo-, Si-, B-haltigen Schichten (B I–B III und Z I–Z IIIa) wird in diesem Abschnitt der Einfluss des Verhältnisses von Legierungselement zu Silizium der Oxidationsschutzschichten Al II bis Al IV und Ti I/II diskutiert. Tabelle 5-8 fasst die Werte für die fünf Schichten zusammen.

Das Verhältnis von Ti/Si ist sehr ähnlich, genauso wie das Oxidationsverhalten der Schichten T I und T II. Nur bei 1300 °C wird deutlich, dass ein höherer Gehalt an oxidschichtbildenden Elementen auf den Oxidationsschutz einen großen Einfluss hat. Daher wird von einer weiteren Diskussion im Hinblick auf dieses Verhältnis abgesehen.

Tabelle 5-8: Zusammenfassung der Al/Ti zu Silizium-Verhältnisse der Schichten aus Mo-Si-Al/Ti

Zusammensetzung	Al,Ti	Si	Al,Ti/Si
Mo-48Si-24Al (Al II)	24	48	0,50
Mo-71Si-8Al (Al III)	8	71	0,10
Mo-54Si-14Al (Al IV)	14	54	0,26
Mo-70Si-21Ti (Ti I)	21	70	0,30
Mo-65Si-18Ti (Ti II)	18	65	0,28

Bei den Al-haltigen Schichten ist bei 800 °C ein geringes Al/Si-Verhältnis, d. h. ein hoher Si-Gehalt, von Vorteil, weil durch die Bildung einer Diffusionsbarriere aus MoSi_2 für Bor die Bildung des nadeligen Aluminiumborates verhindert wird. Das darauf gebildete SiO_2 -reiche Oxid bietet aufgrund der dichten Struktur eine höhere Barriere für Sauerstoff. Bei 1000 °C ist der Einfluss des Al/Si-Verhältnisses gering. Bei 1300 °C versagen alle Al-haltigen Schichten bereits nach 10 h Oxidation. Daher ist auch hierbei kein Einfluss des Al/Si-Verhältnisses zu erkennen.

5.8.4. Versagensmechanismen der Schichten bei 1300 °C

Die $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$ -Schichten (Al II–Al IV) mit verschiedenen Aluminiumgehalten $1 - x$ versagen bei 1300 °C katastrophal durch Schichtabplatzungen. So war nur auf der Probe mit 14 At.-% Aluminium (Al IV) noch ein Überrest der Schicht im Querschliff zu erkennen. Dieses Teilstück war noch nicht vollständig oxidiert, was ein Indiz für Schichtabplatzungen ist. Analog zur Betrachtung in Kapitel 5.5.4. betragen die Schichtspannungen $\approx 1,5$ GPa unter Annahme einer MoSi_2 -Schicht auf Mo-9Si-8B und einer Abkühlung von 1300 °C. Mit steigendem Al-Gehalt nehmen die Schichtspannungen zu, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$ zunimmt [136]. Diese Zunahme ist zu gering, um zu erklären, warum die Al- MoSi_2 -Schichten (Al II–Al IV) deutlich stärker versagen als die B- MoSi_2 -Schichten (B I–B III und Z I–Z IIIa). Letztere Schichten bilden ein fließfähiges Borosilikatglas, was die Risse, hervorgerufen durch die Schichtspannungen, abdecken kann. Das Oxid auf den Al- MoSi_2 (Al II–Al IV)-Schichten besteht aus SiO_2 , Aluminiumborat und Mullit. Wie bereits in Kapitel 5.8.2. erklärt wurde, kristallisiert dieses Oxid bei einer Abkühlung von 1300 °C aus und bildet einen

ungewöhnlich hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zu höheren Spannungen auf Grund der Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen Oxid und Substrat führt. Somit führt diese Zunahme der Spannungen durch die Kristallisation des Oxides zu dem beschleunigten Versagen bei 1300 °C der Al-MoSi₂(Al II–Al IV)-Schichten.

Diese Fließfähigkeit ist neben der Borosilikat-Schicht in der Oxidschicht auf den Ti-haltigen Proben gegeben. TiO₂ und SiO₂ sind nicht mischbar unterhalb von 1550 °C [271]. Die TiO₂-Partikel behindern das Fließen der SiO₂-Matrix nicht signifikant. Nach Oxidation bei 1300 °C fällt auf, dass die Schicht eine höhere Schutzwirkung als die Al-haltigen Schichten ausbildet. Dies ist in der niedrigeren Oxiddicke nach 20 h erkennbar. Die fließfähige SiO₂-Matrix kann Risse in der Oxidschicht ausgleichen.

5.8.5. Einfluss der T2-Zwischenschicht auf die Schichteigenschaften

Die T2-Zwischenschicht unter den Al-haltigen Schichten (Al II und Al III) bietet aufgrund der Risse nur eine unvollständige Barriere gegen Interdiffusion. Dies wird besonders an der Si-Interdiffusion und der Bildung der MoSi₂-Phase an der Substratoberfläche deutlich (Al III). Aluminiumreiche Phasen wurden demgegenüber nicht im Substrat gebildet, und mittels EDX-Analysen wurden im Substrat nur Al-Gehalte unter 2 At.-% bestimmt. Auch die Al-haltigen Schichten (Al I und Al IV) ohne T2-Zwischenschicht zeigen keine Al-Interdiffusion, folglich ist für Al keine Diffusionsbarriere nötig. Allerdings begünstigt die T2-Zwischenschicht eine Bildung von aluminiumreicheren Oxidschichten, da die Si-Diffusion aus dem Substrat etwas gehemmt wird (Kapitel 5.8.2., Tab. 5-7). Außerdem werden über die T2-Schicht Spannungen abgebaut, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Mo₅SiB₂ zwischen dem von Mo(Si,Al)₂ und dem Substrat liegt. Dies führt zu einer längeren Schichthaltung bei 1000 °C und weniger Substratoxidation bei 800 und 1000 °C bei den Schichten mit T2-Zwischenschicht.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schutzschichtsysteme für Mo-Si-B-basierte Legierungen in oxidativer Atmosphäre zwischen 800 und 1300 °C entwickelt. Die Schichten sollten die katastrophale Oxidation des Substratwerkstoffes bei 800 °C unterdrücken sowie die Massenabnahme bei 1000 und 1300 °C im Vergleich zu unbeschichtetem Mo-9Si-8B vermindern. Nur mit derartig verbesserten Eigenschaften ist ein Einsatz von Mo-Si-B-basierten Werkstoffen in Verbrennungsmaschinen möglich.

Als Beschichtungstechnik wurde Magnetronspütern verwendet. Bisher wurden für Mo-Si-B-Legierungen überwiegend Schutzschichten über Packzementation und Plasmaspritzen abgeschieden. Sputtern liefert zwar verhältnismäßig dünne Schichten (typische Dicke: 2–10 µm), ist allerdings flexibler in der Einstellung der Schichtzusammensetzung. Außerdem zeichnen sich Sputter-Schichten durch einen geringen Grad an Verunreinigungen aus. Die Abscheidung dichter Mo-Si-reicher Schichten war mittels Magnetronspütern nicht möglich, auch unter Einsatz von Bias-Spannungen bis -30 V und einer Kammeremperatur von 400 °C sind kolumnare Schichten aufgewachsen. Anhand von Vergleichsstudien an MoSi₂-Schichten konnte gezeigt werden, dass mittels „Triode Sputtering“ dichte und kristalline Schichten abgeschieden werden können. Diese Methode zeichnet sich durch eine höhere Ionendichte im Plasma aus und erhöht so die Adatommobilität auf dem Substrat. So können kristalline MoSi₂-Schichten bereits bei Temperaturen, die nur bei ca. 30 % des Schmelzpunktes von Molybdän-disilizid liegen, abgeschieden werden.

Zur Quantifizierung der borhaltigen Schichten und Analyse der Interdiffusion mit dem borhaltigen Substrat wurden Geräte der optischen Glimmentladungsspektroskopie verwendet. Sowohl eine kontinuierliche Hochfrequenz(HF)anregung mit einer Anregungsspannung von 650 V und einem Druck von 2,5 hPa als auch eine gepulste HF-Anregung mit 40 % Tastgrad und einer Frequenz von 500 Hz (auch bei 650 V, 2,5 hPa) lieferten flache Sputter-Krater und hohe Intensitäten der zu analysierenden Elemente. Durch eine geeignete Kalibration über externe Standards konnte die Schicht-zusammensetzung zuverlässig und schnell bestimmt werden, ohne dass eine Überlagerung von Mo- und B-Signalen, wie bei röntgenographischen Verfahren, die Analyse stört.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxidationsschutzschichten basieren auf Molybdän-disilizid, welches über 1000 °C eine deckende Silizium-dioxid-Schicht bildet. Die beschleunigte Oxidation der MoSi₂-Phase unter 1000 °C wurde durch die Zugabe eines dritten Elementes (Bor, Aluminium oder Titan) in die Schutzschichten unterdrückt. Darüber hinaus wurde durch B, Al und Ti die Zusammensetzung der Oxidschicht beeinflusst. Alle Schichten waren nach der Abscheidung amorph und wurden vor der Oxidation unter vermindertem Druck bei 725 oder 900 °C für jeweils 2 h gegläht, um die Kristallisation hervorzurufen. Getestet wurden die Proben zyklisch in einem Kammerofen bei einer Zykluslänge von 10 h bei 800, 1000 und 1300 °C für maximal 10 Zyklen. Die Zielsetzung der einzelnen Zusammensetzungen (alle in Atomprozent) und die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt:

Im System Mo-Si-B wurden die Zusammensetzungen Mo-45Si-25B, Mo-55Si-10B und Mo-39Si-12B mit jeweils 5 µm Dicke abgeschieden. Diese Schichten bilden nach der Kristallisation die Phasen MoSi₂ und MoB mit einem Si/B-Verhältnis von 0,6 (Mo-45Si-25B) bzw. 0,2 (Mo-55Si-10B). Der Einfluss dieser Verhältnisse sowie der Mo₅Si₃-Phase (Mo-39Si-12B) auf das Oxidationsverhalten wurde untersucht. Ergänzend wurden drei Schichtsysteme mit vergleichbaren Oxidations-

schuttschichten zu Mo-45Si-25B, Mo-55Si-10B und Mo-39Si-12B mit einer zusätzlichen 2 µm dicken Mo₅SiB₂-Zwischenschicht, welche die Oxidationsschutzschichten stabilisieren soll, analysiert. Der Einfluss einer dünneren Mo₅SiB₂-Schicht wurde anhand von Experimenten mit einem Schichtsystem aus Mo-55Si-10B mit 0,5 µm Mo₅SiB₂ analysiert.

Die bisher beschriebenen Oxidationsschutzschichten bilden alle während der Oxidation eine Borosilikatglas-Schicht. Zum Vergleich wurde anhand der Schichtzusammensetzungen Mo-77Al, Mo-47Si-24Al, Mo-61Si-8Al und Mo-54Si-14Al untersucht, welchen Einfluss eine Al₂O₃-Schicht oder Mischung aus Al- und Si-Oxidschicht auf das Oxidationsverhalten besitzt. Hierzu wurde eine 10 µm dicke Al-reiche Al₈Mo₃-Schicht (Mo-77Al) zunächst analysiert. Daran schließt sich die Analyse von zwei jeweils 5 µm dicken Mo(Si,Al)₂-Schichten in der C40(Mo-47Si-24Al)- bzw. C11_b(Mo-61Si-8Al)-MoSi₂-Struktur an. Da die MoSi₂-Phase eine ausgeprägte Neigung zur Interdiffusion besitzt, wurden die Schichten Mo-47Si-24Al und Mo-61Si-8Al durch eine 2 µm dicke Mo₅SiB₂-Schicht stabilisiert. Als Alternative wurde versucht, durch Mo₅Si₃ in der C40-Mo(Si,Al)₂-Schicht(Mo-54Si-14Al) die Al-haltigen Schichten gegen Interdiffusion zu stabilisieren. Zum Abschluss wurde der Einfluss von Ti auf die Oxidationseigenschaften der MoSi₂-Phase in Schichten auf Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten analysiert (Mo-70Si-21Ti, Mo-65Si-18Ti). Diese Analyse ist ein Vergleich zu Oxidationsuntersuchungen an (Mo,Ti)₅Si₃ und Mo-Si-B-Ti-Legierungen [41, 181].

Die Schichten wurden auf Substraten aus Mo-9Si-8B oder Mo-9Si-8B-1Zr abgeschieden. Die Proben mit den Abmessungen von 15 x 10 x 1(2) mm³ enthielten alle eine Bohrung zur Befestigung mit einem Draht in der Sputter-Kammer. Das Substrat wurde auf der Innenseite des Bohrloches aufgrund der Aufhängung nicht beschichtet. Während der Oxidationsexperimente stellte sich heraus, dass die Oxidbildung in der unbeschichteten Bohrung aufgrund der starken Oxidation des Substratmaterials die Massenänderung der Probe sowie das Schichtversagen signifikant verändert. Der Einsatz einer konisch zulaufenden Bohrung und eines dünnen Drahtes machte die vollständige Beschichtung der Proben möglich. Dies verminderte die Einflüsse des Substrates für mindestens die ersten 50 h der Oxidationstests.

Unabhängig von der Probengeometrie zeigen die Mo-Si-B-Schichten die beste Schutzwirkung durch die Bildung eines Borosilikat-Glases. So wird die Massenänderung nach 100 h Oxidation bei 1300 °C durch die beste Schicht um 95,6 % vermindert, bei 1000 °C um 99 % und bei 800 °C um 99,9 %. Einzelheiten zu den Schichtsystemen sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Der drastische Unterschied zwischen Substrat- und Schichtoxidation wird durch Abbildung 6-1 verdeutlicht. Diese finden vor allem in der Anfangsphase der Oxidation statt, indem die Schichten den anfänglichen Masseverlust durch die Bildung einer dünnen, deckenden Borosilikatglas-Schicht im Gegensatz zum unbeschichteten Substrat stark verringern. Obwohl innerhalb der ersten Zyklen bei 1300 °C die gesamte Schicht oxidiert, verringert diese schnellere und gleichmäßigere Bildung der Oxidschicht das Oxidwachstum für mindestens 100 h.

In der Analyse der Borosilikat-bildenden MoSi₂-reichen Schichten wurde die Tendenz bestätigt, dass bei Temperaturen von ca. 800 °C ein hohes B/Si-Verhältnis zu einem geringen Massenverlust führt und so von Vorteil ist. So ist die Fließfähigkeit des Borosilikat-Glases hoch, und Mo-reiche Bereiche und Risse können schneller abgedeckt werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität des Glases ab. Durch einen erhöhten Borgehalt in diesem Bereich wird die Sauerstoffdurchlässigkeit zusätzlich gesteigert. Daher ist bei Temperaturen von 1000 und 1300 °C ein niedrigeres B/Si-Verhältnis für einen effektiven Oxidationsschutz besser. Oxidationsschutzschichten aus Mo₅Si₃B_x

weichen von dieser Tendenz ab. Diese verhalten sich eher wie Si-reichere Schichten, vermutlich da zwei Phasen (MoSi_2 und Mo_5Si_3) zur Bildung von SiO_2 im Borosilikat-Glas beitragen. Diese Schichten zeigen bei 1300 °C die geringste Massenabnahme, obwohl die Schichten durch „Buckling“ versagen.

Tabelle 6-1: Zusammenfassung der Massenänderung der Systeme mit geringster Massenabnahme bei den drei Testtemperaturen nach jeweils 100 h Oxidation, die Massenänderung des unbeschichteten Substrates zum Vergleich sowie die relativen Massenänderungen von beschichteten Proben im Verhältnis zu den unbeschichteten Substraten in Prozent

Massenänderung des Mo-9Si-8B-Substrates [mg/cm ²]	1300 °C 100 h	1000 °C 100 h	800 °C 100 h
(Unbeschichtetes Mo-9Si-8B-Substrat)	-87,78	-55,54	-215,43
mit Mo-29Si-12B/T2-Schicht	-3,87		
mit Mo-55Si-10B-Schicht		-0,74	
mit Mo-55Si-10B/T2-Schicht			-0,24
Relative Änderung der beschichteten Proben bezogen auf die der unbeschichteten Substrate [%]	4,4	1,3	0,1

Die „Buckle“ wurden durch Druckspannungen in der Mo-29Si-12B-Schicht nach Oxidation bei 1300 °C aufgrund von Unterschieden im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der oxidierten Schichten aus Mo_5Si_3 und SiO_2 und dem Substrat hervorgerufen. Die Spannungen konnten durch ein vereinfachtes Modell abgeschätzt werden, indem die E-Moduln, Poisson-Koeffizienten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der entstandenen Schichten über Mittelungen nach Voigt, Reuss und Hill angenähert werden konnten [235]. In den MoSi_2 -reichen Schichten (Mo-45Si-25B, Mo-55Si-10B) entstehen aufgrund des höheren Ausdehnungskoeffizienten zur $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiO}_2$ -Schicht nach der Oxidation bei 1300 °C Zugspannungen. Diese erklären die beobachteten Risse in den Schichten, welche durch das fließfähige Borosilikat auf der Oberfläche der Probe wieder verschlossen werden.



Abbildung 6-1: Dieses Foto zeigt ein Substrat vor der Schichtabscheidung, das verbliebene unbeschichtete Substrat nach 70 h Oxidation bei 800 °C mit MoO_3 -Nadeln aus dem Ofen und zum Vergleich ein Substrat mit 7 µm dicker Borosilikat-Glas-bildender Oxidationsschutzschicht nach 100 h (10 Zyklen) bei 800 °C.

Neben Versagen durch Rissbildung oder „Buckling“ zeigen die Schichten aus Mo-Si-B (Mo-45Si-25B, Mo-55Si-10B) eine verstärkte Interdiffusion mit dem Substrat. Um die Schichten dagegen zu stabilisieren, wurden Mo_5SiB_2 -Zwischenschichten zwischen Substrat und Schichten abgeschieden. Diese Phase wurde von Perepezko et al. [31] als besonders geeignet beschrieben. Die im Rahmen

dieser Arbeit synthetisierten Schichten bilden nach der Kristallisation, aufgrund der höheren Raumerfüllung der T2-Phase, Schrumpfungsrisse aus. Durch diese ist eine Si-Diffusion in das Substrat aufgetreten. In den dichten Bereichen wurde dies nicht beobachtet. Neben der verminderten Si-Diffusion erhöhten die Zwischenschichten die Lebensdauer der Oxidationsschutzschichten durch die erhöhte Dicke, was besonders bei 1300 °C deutlich geworden ist.

Neben Borosilikat-bildenden wurden auch Aluminiumoxid-bildende Schichten zum Schutz in wasserdampfhaltiger Atmosphäre untersucht. In Untersuchungen der Al_8Mo_3 -Schichten fiel besonders die Interdiffusion von B aus der T2-Phase des Substrates auf, welche zur Bildung eines nadeligen Aluminiumborates führte. Die parabolische Oxidationskonstante liegt mit $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g}^2\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ 9 Größenordnungen über der von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf NiAl bei 800 °C [263]. Außerdem wurde ein beschleunigtes Versagen bei 800 und 1000 °C durch die Bildung von Aluminiummolybdat an Rissen in der Schicht deutlich. Durch den Übergang zu Schichten aus $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ wurden der Aluminiumgehalt und somit auch das beschleunigte Versagen durch Aluminiummolybdat-Bildung gesenkt. Allerdings bildet keine Schicht, auch wenn an $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Volumenmaterialien und Schichten so beschrieben, ein reines Aluminiumoxid, sondern eine Mischung aus Siliziumdioxid, einer Mullit-ähnlichen Phase und Aluminiumborat bei 800–1300 °C. Letzteres Oxid ist aufgrund der hohen, bereits oben erwähnten Wachstumskonstante nicht erwünscht. Durch die Bildung einer dichten MoSi_2 -Schicht unter der $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -Schicht im Schichtsystem mit Mo-71Si-8Al-Oxidationsschutz- und T2-Zwischenschicht wurden die Bor-Interdiffusion und somit auch die Bildung des Borates effektiv unterdrückt. So bieten die Mo-71Si-8Al-basierten Schichten bei 800 °C und bei 1000 °C für mindestens 100 h einen Schutz vor Substratoxidation. Die Mo-48Si-24Al-Schichten schützen auch bei 1000 °C durch die Ausbildung einer Si-Al-O-Schicht. Das Oxidationsverhalten der Schichten des Systems Mo-Si-Al wird bei 1300 °C durch die verstärkte Kristallisation der Oxidschicht aus Al-Si-O und den dadurch ungewöhnlich hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verändert. So kommt es bereits innerhalb des ersten Zyklus zu ausgeprägten Schichtabplatzungen und deutlicher Substratoxidation.

Neben Schutzschichten wurde auch durch die Zugabe von 1 At.-% Zr das Oxidationsverhalten von Proben aus Mo-9Si-8B bei 1000 °C verbessert. Anhand der titanhaltigen Schichten auf Mo-9Si-8B-1Zr-Substraten wurde erfolgreich gezeigt, dass die entwickelte Schutzschicht auf ein anderes Substrat übertragen werden kann, denn die Massenabnahme der beschichteten Proben wurde bei 1000 °C durch die Zr-haltige Legierung vermindert.

Neben Zirkonium wird derzeit von Forschergruppen der Einfluss von Titan auf das mechanische und oxidative Verhalten von Mo-9Si-8B-Legierungen untersucht. Speziell dafür wurden titanhaltige Schichten synthetisiert. Diese auf $(\text{Mo},\text{Si})\text{Ti}_2$ basierenden Schutzschichten verringern die Massenabnahme im Vergleich zum unbeschichteten Substrat, die Oxidationsschutzwirkung bleibt allerdings deutlich hinter derjenigen der borhaltigen Schichten zurück. Die Ursache liegt in den von SiO_2 -umschlossenen TiO_2 -Partikeln in der Oxidschicht. Letztere besitzen eine deutlich höhere Sauerstoffleitfähigkeit als SiO_2 . Als Schutzschichten sind diese nicht geeignet, allerdings könnte eine Anreicherung dieser Phasen in einem Mo-Si-B-Ti-Gradientenwerkstoff eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bewirken, da diese Schichten eine durchgängige SiO_2 -Matrix bilden und der Si-Gehalt deutlich höher ist als in der derzeit bevorzugten $(\text{Mo},\text{Ti})_5\text{Si}_3$ -Phase. Im direkt Vergleich der Massenänderung des Mo-9Si-8B-27Ti-Materials von $-110 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu der Massenabnahme von $32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ der Mo-9Si-8B-Substrate mit 5 μm Mo-70Si-21Ti-Schicht nach 100 h Oxidation für 1300 °C wird deutlich, dass die 5 μm dünnen Schichten die Massenabnahme um ungefähr den Faktor 4 senken.

7. Ausblick

Obwohl die 7 μm dicken Mo-Si-B-Oxidationsschutzschichten eine signifikante Verbesserung im Oxidationsverhalten für mindestens 100 h bei der Einsatztemperatur von 1300 °C bewirken, ist ein Einsatz von Mo-9Si-8B-Turbinenschaufeln mit gesputterten Oxidationsschutzschichten fraglich, da für die geforderten Standzeiten von 10.000 h in der zivilen Luftfahrt die Schichtdicke zu gering ist. Für Magnetronsputter-Schichten ist diese allerdings bereits hoch. Weitere Nachteile sind die hohe Porosität und Leerstellendichte in den Schichten. Daher sollten in Zukunft auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit Oxidationsschutzschichten mittels optimierter PVD-Verfahren entwickelt werden. Gasfluss-Sputtern ist wegen der höheren Abscheiderate eine geeignete Erweiterung für dickere Oxidationsschutzschichten. Für dichtere Schichten, insbesondere Diffusionsbarriereschichten, sind Methoden, welche eine höhere Ionendichte im Plasma bieten, wie z. B. „Triode-Sputtering“, aussichtsreiche Alternativen.

Um die Lebensdauer der Schicht zu verlängern, ist eine Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nötig. Durch das Einbringen einer zweiten Phase in die Schicht kann dieser Parameter angepasst werden. Laut Literaturstudien sind für MoSi₂-reiche Mo-Si-B-Schichten SiC-Partikel geeignet. Zur Schichtstabilisierung gegen Si-Interdiffusion mit dem Substrat sollte eine Mo₅SiB₂-basierte Schicht zwischen Oxidationsschutzschicht und Substrat verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit, die Lebensdauer der Schichten zu erhöhen, ist, das Oxidationsverhalten der Schichten durch den Reaktiven-Elemente-Effekt, z. B. durch die Zugabe von ca. 1 At.-% Yttrium, Zirkonium oder Lanthan in die Schicht, zu verbessern. In Schutzschichten auf Ni-Basissuperlegierungen und γ -Titanaluminiden sowie in Mo-9Si-8B-Legierungen hat dies bereits zur Erhöhung des Oxidationswiderstandes geführt [4, 182]. Durch Sputter-Verfahren können diese Elemente in gewünschter Konzentration zugegeben werden.

Es ist mit diesen oder anderen PVD-Verfahren weiterhin möglich, sogenannte „Environmental Barrier Coatings“ aus Keramiken auf einer Borosilikat-bildenden Schicht aufzubringen, um einen Schutz gegen Wasserdampfkorrosion in der Turbinenatmosphäre zu erzeugen. Gängige Materialien wie mit Yttrium teilstabilisiertes Zirkon-dioxid scheiden aufgrund des vergleichsweise hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aus. Y₂SiO₅ besitzt einen Ausdehnungskoeffizienten von $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sowie eine hohe Stabilität in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Weitere Materialien mit einem Ausdehnungskoeffizienten im selben Bereich wie das Mo-Si-B-Substrat von ca. $5\text{-}6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sind Sc₂Si₂O₇, HfTiO₄ und Al₂TiO₅ [249]. Abbildung 7-1 (a) zeigt eine schematische Darstellung des anhand der Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit verbesserten Schutzschichtsystems basierend auf MoSi₂-reichen Mo-Si-B-Schichten mit SiC-Partikeln.

Als Alternative zu „Environmental Barrier Coatings“ eignen sich Al₂O₃-bildende Schutzschichten. Diese müssen allerdings gegen die Eindiffusion von B aus dem Substrat durch eine MoSi₂-Barriereschicht geschützt werden, welche wiederum vor Si-Einwärtsdiffusion durch eine T2-Schicht stabilisiert werden muss (Abb. 7-1b). Aufgrund der beobachteten Schichtabplatzungen bei 1300 °C bei Mo(Si,Al)₂-Schichten sind diese Schichtsysteme auf Temperaturen von ca. 1000 °C begrenzt.

Für die Ti-haltigen Legierungen Mo-Si-B-Ti erscheint anhand der Analyse der Mo-Si-Ti-Schichten ein Gradientenwerkstoff mit der Si-reicheren MoSi₂-Phase an der Oberfläche zur Erhöhung des Oxidationswiderstandes aussichtsreich (Abb. 7-1c). Vorteile sind der geringere prozesstechnische

Aufwand und die geringere Fehleranfälligkeit, da durch einen Gradientenwerkstoff auf die Abscheidung von Multilagensystemen verzichtet werden kann.

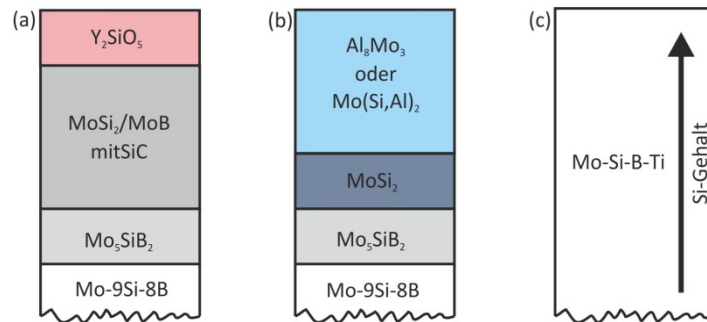


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung von verbesserten Schutzschichtsystemen für Mo-Si-B-Legierungen auf Basis der Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit (a) $MoSi_2$ -Schicht mit SiC-Partikeln, T2-Diffusionsbarriere und EBC, (b) Al_8Mo_3 oder $Mo(Si,Al)_2$ -Schicht mit $MoSi_2$ - und T2-Diffusionsbarriere, (c) Gradiertes Mo-Si-B-Ti-Werkstoff

Anhang A: Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
a. u.	Willkürliche Einheit (Engl. Arbitrary Units)
A15	Mo ₃ Si
Abb.	Abbildung
ACARE	Advisory Council for Aeronautics Research in Europe
AES	Augerelektronenspektroskopie
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ARF	Abbauratenfaktor
At.-%	Atomprozent
B	Bor
B ₂ O ₃	Boroxid
CCD	Charge Coupled Device
CFUBMS	Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering
CMSX4	Cannon Muskegon Single Crystal 4
Cr	Chrom
Cr ₂ O ₃	Chromoxid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichstrom
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
EBC	Environmental Barrier Coating
EDX	Energiedispersive Röntenspektroskopie
EMPA	Elektronenstrahlmikroanalyse (Engl. Electron micro probe analyzer)
GD-OES	Optische Glimmentladungs-Spektroskopie (Engl. Glow discharge optical emission spectroscopy)
Gew.-%	Gewichtsprozent

VI | Anhang A: Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

Gl.	Gleichung
HF	Hochfrequenz
HiPIMS	High Pulsed Ionized Magnetron Sputtering
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
La	Lanthan
La ₂ O ₃	Lanthanoxid
M	Metall
Mo	Molybdän
Mo ₃ Si	Tri-Molybdänsilizid
Mo ₅ Si ₃	Penta-Molybdän-tri-Silizid
Mol.-%	Molprozent
MoSi ₂	Molybdän-disilizid
Mo _{ss}	Molybdän-Mischkristall
O	Sauerstoff
PMT	Photonenvervielfacher (Engl. Photomultiplier Tube)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
RE	Reaktive Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
Si	Silizium
SIMS	Sekundär Ionenmassenspektroskopie
SiO ₂	Siliziumdioxid
T2	Mo ₅ SiB ₂
TBC	Thermal Barrier Coating
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskop
Ti	Titan
TiO ₂	Titan-dioxid
TZM	Titan-Zirkon-Molybdän-Legierung

Vol.-%	Volumenprozent
WDX	Wellenlängendispersive Röntenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
Y	Yttrium
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Zirkon-dioxid

Anhang B: Verzeichnis verwendeter Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
$A_{S/B}$	cm^2	Querschnitt der/des Schicht/Basismaterials
b_i	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Hintergrundkorrektur
c_i	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Konzentration des Elementes i
d	cm	Durchmesser des Sputterkraters
$E_{S/B}$	GPa	Elastizitätsmodul der/des Schicht/Basismaterials
$E_{S/R/V/H}$	GPa	Elastizitätsmodul der Schicht laut Reuss/Voigt/Hill-Mittelung
f	Hz	Frequenz
h	μm	Tiefe des Sputterkraters
I	A	Strom
I_i		Intensität des Elementes i
I_j		Interferenz j
k_i		Gerädefaktor
k_l	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	Lineare Oxidationskonstante
k_p	$\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$	Parabolische Oxidationskonstante
m	g	Masse des abgetragenen Materials
m_{Probe}	mg	Gesputterte Masse der Probe
m_{Standard}	mg	Gesputterte Masse des Standards
O	cm^2	Oberfläche
p	mbar	Druck
p_{Ar}	mbar	Argon-Druck
q_e	g/s	Sputterrate des Materials e
q_{Fe}	$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	Sputterrate von Eisen
q_{rel}		Relative Sputterrate
R_i	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Emissionsausbeute
S_i		Selbstabsorptionskoeffizient

t	s	Oxidationszeit
T	°C	Temperatur $T_1 < T_0$
T_h	°C	Homologe Temperatur
T_m	°C	Schmelztemperatur
t_s	s	Sputterzeit
T_s	°C	Substrattemperatur
U	V	Elektr. Spannung
U_l	V	Grenzspannung
V_{Zyl}	cm ³	Volumen des Sputterkraters
$\alpha_{S/B}$	K ⁻¹	Thermischer Ausdehnungskoeffizient der/des Schicht/Basismaterials
α_{th}	K ⁻¹	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
ΔG^0	kJ·mol ⁻¹	Standardsreaktionsenthalpie
Δm	mg	Massenänderung
ΔT	K	Temperaturdifferenz
$\epsilon(\text{Gerät/Methode})$	At.-%	Mittlere Abweichung Gerät/Methode
ν_s		Poission-Koeffizient der Schicht
ρ_e	g·cm ⁻³	Dichte des Materials e
$\sigma_{S/B}$	MPa	Spannung in der/des Schicht/Basismaterials

Anhang C: Kalibrationsproben für die quantitative Analyse mittels GD-OES

Methode a.

	ARF	B 183	B 209	O 130	Si 250	Si 251	Si 252	Si 288	Mo 174	Mo 386	Mo 390	Mo 551	Mo 553	Mo 557
JK49	0,76				0,5	0,5	0,5	0,5	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
MBH 24X WASP4 BATCH B	0,69	0,014	0,014		0,1	0,1	0,1	0,1	7,217	7,217	7,217	7,217	7,217	7,217
MOSIB	0,625	1,21	1,21	0,3357	3,63	3,63	3,63	3,63	94,6876	94,6876	94,6876	94,6876	94,6876	94,6876
N4224-KAL3	1,19	3,74	3,74		6,19	6,19	6,19	6,19						
N4225-STANDARD1	1,15	1,59	1,59		8,88	8,88	8,88	8,88						
N4336-STANDARD2	1,26	5,79	5,79											
N4338-KAL5	1,42	7,83	7,83		0	0	0	0						
NBS-1142	1,25				3,33	3,33	3,33	3,33	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022
NBS-1203	1				0,86	0,86	0,86	0,86	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
NBS-1763	0,94	0,0054	0,0054		0,63	0,63	0,63	0,63	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PC 99088	0,74				0,86	0,86	0,86	0,86	6	6	6	6	6	6
SILICIUM	5,882				99,999	99,999	99,999	99,999						
TI-5-2,5_SERIES D	2,37			0,205	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
TI 6-6-2_SERIES D	2,39			0,157	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
WIAM 617-77	0,35	0,007	0,007		0,72	0,72	0,72	0,72	2	2	2	2	2	2
WIAM 617-80	1	0,014	0,014		0,48	0,48	0,48	0,48	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
CALAMIN	2,324			25	0,008	0,008	0,008	0,008						
CC 650	5,5			32,4605										
CKD 244	1,1109	0,084	0,084		2,11	2,11	2,11	2,11	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
IARM 157 A	0,66				0,39	0,39	0,39	0,39	6,18	6,18	6,18	6,18	6,18	6,18

Methode b.

	ARF	Mo 553	Mo 551	Mo 386	Si 251	Si 288	B 183	B 209	Ti 399	Ti 335	C 193	O 130	Al 396	C 166	Al 167	Al 308	Al 309	Al 394	Si 252	Si 250	
TI-6242	2,05	1,96	1,96	1,96	0,04	0,04			85,69	85,69	0,02	0,136	6,41	0,02	6,41	6,41	6,41	6,41	6,41	0,04	0,04
BS T13	2,2	1,23	1,23	1,23	0,03	0,03			87,916	87,916	0,08		3,7	0,08	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	0,03	0,03
BS T14	2,2	1,72	1,72	1,72	0,04	0,04			87,916	87,916			4,94		4,94	4,94	4,94	4,94	4,94	0,04	0,04
BS T15	2,2	3,1	3,1	3,1	0,02	0,02			87,916	87,916	0,07		6,23	0,07	6,23	6,23	6,23	6,23	6,23	0,02	0,02
BS T19	2,2	0,011	0,011	0,011	0,026	0,026			87,916	87,916	0,01		7,1	0,01	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	0,026	0,026
BS T20	2,2	0,021	0,021	0,021	0,03	0,03			87,916	87,916		0,001	5,9		5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	0,03	0,03
BS T23	2,2	0,91	0,91	0,91					91,561	91,561	0,06		0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		
BS TX4	2,2								90,009	90,009	0,07		2,66	0,07	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66		
IARM 177 A	1,86	2	2	2	0,089	0,089			85,7906	85,7906	0,08	0,15	5,87	0,08	5,87	5,87	5,87	5,87	5,87	0,089	0,089
IARM 178 A	2,2	0,009	0,009	0,009	0,022	0,022			85,847	85,847	0,12	0,19	5,45	0,12	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	0,022	0,022
TI-5-2-5	2,15	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04			91,6	91,6	0,03	0,205	5,48	0,03	5,48	5,48	5,48	5,48	5,48	0,04	0,04
CMSX-486	0,4	0,7	0,7	0,7			0,015	0,015	0,7	0,7	0,07		5,7	0,07	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7		
INCONELBNFB 7047	0,75	0,58	0,58	0,58	0,17	0,17			2,71	2,71	0,035		0,49	0,035	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,17	0,17
MBH 22X 751 D	0,69	0,22	0,22	0,22	0,61	0,61			0,51	0,51	0,07		0,2	0,07	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,61	0,61
MBH 22X 753 D	0,77	0,06	0,06	0,06	1,05	1,05			0,2	0,2	0,04		0,2	0,04	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,05	1,05
MBH 22X 755 D	0,67	0,49	0,49	0,49	0,27	0,27			0,83	0,83	0,05		0,36	0,05	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,27	0,27
MBH 22X 803 E	0,77	0,5	0,5	0,5	1,05	1,05			1,93	1,93	0,06		1,6	0,06	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,05	1,05
MBH 22X 805 D	0,66	0,1	0,1	0,1	0,22	0,22			2,71	2,71	0,2		1,06	0,2	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	0,22	0,22
MBH 210X	0,	3,09	3,09	3,09	0,3	0,3	0,02	0,02	5,7	5,7	0,1		5,07	0,1	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	0,3	0,3

Anhang D: Chemische Zusammensetzung des Mo-9Si-8B-Substratmaterials

Revierlabor, Chemische Laboratorien für Industrie und Umwelt GmbH (Essen):

	Gew.-%	At.-%
Si	3,81	10,8957669
Fe	0,08	0,00011506
O	0,375	1,88261342
H	0,0001	0,00796903
C	0,002	0,01337438
B	1,07	7,94951497
Mo	94,6629	79,2506462

Die Zusammensetzung wurde nasschemisch bestimmt.

Referenzen

- [1] Flightpath 2050, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2011.
- [2] Braun, M., Bürkle, D., Dambowsky, F., Heinemann, E., Schaub, A., Trovatello (Leitung), M., Walker, F.: DLR-Homepage. URL www.dlr.de, 21.02.2014.
- [3] Bräunling, W.J.G.: Flugzeugtriebwerke. 1647. Berlin, Heidelberg: Springer VDI Buch, 2009.
- [4] Bürgel, R., Maier, H.J., Niendorf T.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen. 599. Wiesbaden: Vieweg Teubner, 2011.
- [5] Bewlay, B., Lewandowski, J., Jackson, M.: Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 49 (1997), S. 44-45.
- [6] Meetham, G.W.: High-temperature materials — a general review. In: Journal of Materials Science 26 (1991), S. 853-860.
- [7] Tamarin, Y.: Protective Coatings for Turbine Blades. 247. Ohio: ASM International The Materials Society, 2002.
- [8] Nicholls, J.R.: Designing oxidation-resistant coatings. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 52 (2000), S. 28-35.
- [9] Kofstad, P.: High Temperature Corrosion. 558. London and New York: Elsevier Applied Science, 1988.
- [10] Schulz, U., Saruhan, B., Fritscher, K., Leyens, C.: Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications. In: International Journal of Applied Ceramic Technology 1 (2004), S. 302-315.
- [11] Schulz, U., Leyens, C., Fritscher, K., Peters, M., Saruhan-Brings, B., Lavigne, O., Dorvaux, J.-M., Poulain, M., Mévrel, Remy, C., M.: Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. In: Aerospace Science and Technology 7 (2003), S. 73-80.
- [12] Darolia, R.: Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. In: International Materials Reviews 58 (2013), S. 315-348.
- [13] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Rösler, J., Mukherji, D., Glatzel, U., Völkl, R., Hüttner, R., Eggeler, G., Somsen, Ch, Depka, T., Christ, H., Gorr, B., Burk, S.: Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 61 (2009), S. 61-67.
- [14] DFG Forschergruppe 727 - Beyond Ni base Superalloys, <http://www.iam.kit.edu/wk/1051.php>, 07.01.2014.
- [15] Bewlay, B.P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., Zhao, J. C.: A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. In: Metallurgical and Materials Transactions A 34 (2003), S. 2043-2052.
- [16] Gorr, B., Wang, L., Burk, S., Azim, M., Majumdar, S., Christ, H. J., Mukherji, D., Rösler, J., Schliephake, D., Heilmaier, M.: High-temperature oxidation behavior of Mo–Si–B-based and Co–Re–Cr-based alloys. In: Intermetallics 48 (2014), S. 34-43.
- [17] Bewlay, B., Jackson, M., Subramanian, P.: Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 51 (1999), S. 32-36.
- [18] Pint, B.A., DiStefano, J. R., Wright, I. G.: Oxidation resistance: One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. In: Materials Science and Engineering: A 415 (2006), S. 255-263.
- [19] Perepezko, J.H.: The Hotter the Engine, the Better. In: Science 326 (2009), S. 1068-1069.
- [20] Kelly, P.J., Arnell, R. D.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. In: Vacuum 56 (2000), S. 159-172.
- [21] Ebach-Stahl, A., Fröhlich, M., Braun, R., Leyens, C.: Improvement of the High-Temperature Oxidation Resistance of γ -TiAl by selectively pre-treated Si-based Coating. In: Advanced Engineering Materials 10 (2008), S. 675-677.
- [22] Leyens, C., Schmidt, M., Peters, M., Kaysser, W. A.: Sputtered intermetallic Ti–Al–X coatings: phase formation and oxidation behavior. In: Materials Science and Engineering: A 239–240 (1997), S. 680-687.
- [23] Leyens, C., van Liere, J. W., Peters, M., Kaysser, W. A.: Magnetron-sputtered Ti–Cr–Al coatings for oxidation protection of titanium alloys. In: Surface and Coatings Technology 108–109 (1998), S. 30-35.
- [24] Ebach-Stahl, A., Eilers, C., Laska, N., Braun, R.: 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. In: Surface and Coatings Technology 223 (2013), S. 24-31.
- [25] Laska, N.: Lebensdauer und Oxidationsverhalten von Wärmedämmschicht-Systemen auf γ -Titanaluminiden. Universität zu Köln, Mathematisch-Naturwissenschaftlich Fakultät, 2014.

- [26] Leyens, C., Braun, R., Fröhlich, M., Hovsepien, P.: Recent progress in the coating protection of gamma titanium-aluminides. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 58 (2006), S. 17-21.
- [27] Braun, R., Lange, A., Hovsepien, P.Eh., Arutiun P., Tietema, R., Leyens, C.: Oxidation behaviour of TiAlYN/CrN and CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings with Al₂O₃ topcoat deposited on gamma TiAl alloys In: Materials at High Temperatures 28 (2011), S. 324-335.
- [28] Jéhanno, P., Heilmaier, M., Kestler, H.: Characterization of an industrially processed Mo-based silicide alloy. In: Intermetallics 12 (2004), S. 1005-1009.
- [29] Park, J., Kim, J., Kim, H., Yi, S., Perepezko, J.H.: Oxidation resistance coatings of Mo–Si–B alloys via a pack cementation process. In: Metals and Materials International 14 (2008), S. 1-7.
- [30] Park, J.S., Sakidja, R., Perepezko, J. H.: Coating designs for oxidation control of Mo-Si-B alloys. In: Scripta Materialia 46 (2002), S. 765-770.
- [31] Perepezko, J., Sakidja, R.: Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 62 (2010), S. 13-19.
- [32] Perepezko, J.H., Sakidja, R.: Oxidation Resistant Coatings for Ultrahigh Temperature Refractory Mo-Base Alloys. In: Advanced Engineering Materials 11 (2009), S. 892-897.
- [33] Perepezko, J.H., Sakidja, R.: Extended Functionality of Environmentally-Resistant Mo-Si-B-Based Coatings. In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 65 (2013), S. 307-317.
- [34] Perepezko, J.H., Park, J.S., Sakidja, R.: Oxidation resistant coatings for ultra high temperature transition metals and transition metal alloys, 2006, U.S. Patent, 10/428,336.
- [35] Perepezko, J.H., Sakidja, R.: High Temperature Oxidation Resistant Mo-Si-B Alloys and Coatings. In: MS&T '11 (2011).
- [36] Sakidja, R., Rioult, F., Werner, J., Perepezko, J. H.: Aluminum pack cementation of Mo–Si–B alloys. In: Scripta Materialia 55 (2006), S. 903-906.
- [37] Sakidja, R., Park, J. S., Hamann, J., Perepezko, J. H.: Synthesis of oxidation resistant silicide coatings on Mo-Si-B alloys. In: Scripta Materialia 53 (2005), S. 723-728.
- [38] Mendiratta, M.G., Parthasarathy, T. A., Dimiduk, D. M.: Oxidation behavior of α -Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ (T2) three phase system. In: Intermetallics 10 (2002), S. 225-232.
- [39] Parthasarathy, T.A., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M.: Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo₅SiB₂(T2)–Mo₃Si alloys. In: Acta Materialia 50 (2002), S. 1857-1868.
- [40] Azim, A.M., Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Bornemann, R., Bolívar, Haring, P.: Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ternary Mo–Si–B Alloys at 820–1,300 °C. In: Oxidation of Metals (2013), S. 1-12.
- [41] Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Hochmuth, C., Glatzel, U.: High-temperature oxidation behaviour of a single-phase (Mo,Ti)₅Si₃ (Mo–Si–Ti) alloy. In: Scripta Materialia 66 (2012), S. 223-226.
- [42] Burk, S., Gorr, B., Trindade, V., Christ, H. J.: Effect of Zr Addition on the High-Temperature Oxidation Behaviour of Mo–Si–B Alloys. In: Oxidation of Metals 73 (2010), S. 163-181.
- [43] Burk, S., Gorr, B., Krüger, M., Heilmaier, M., Christ, H. J.: Oxidation behavior of Mo-Si-B-(X) alloys: Macro- and microalloying (X= Cr, Zr, La₂O₃). In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 63 (2011), S. 32-36.
- [44] Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J.: High temperature oxidation of Mo–Si–B alloys: Effect of low and very low oxygen partial pressures. In: Acta Materialia 58 (2010), S. 6154-6165.
- [45] Burk, S.: Hochttemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen. Universität Siegen, Department Maschinenbau, 2011.
- [46] Majumdar, S., Burk, S., Schliephake, D., Krüger, M., Christ, H. J., Heilmaier, M.: A Study on Effect of Reactive and Rare Earth Element Additions on the Oxidation Behavior of Mo–Si–B System. In: Oxidation of Metals 80 (2013), S. 219-230.
- [47] Mahan, J.E.: Physical vapor deposition of thin films. 312. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [48] Leyens, C., Wright, I. G., Pint, B. A.: Hot Corrosion of an EB-PVD Thermal-Barrier Coating System at 950°C. In: Oxidation of Metals 54 (2000), S. 401-424.
- [49] Schiller, S., Goedicke, K., Reschke, J., Kirchhoff, V., Schneider, S., Milde, F.: Pulsed magnetron sputter technology. In: Surface and Coatings Technology 61 (1993), S. 331-337.
- [50] Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L., Greene, J. E.: Microstructural evolution during film growth. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 21 (2003), S. 117-128.
- [51] Thornton, J.A.: The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode. In: Thin Solid Films 40 (1977), S. 335-344.

- [52] Thornton, J.A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974), S. 666-670.
- [53] Thornton, J.A.: The microstructure of sputter-deposited coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 4 (1986), S. 3059-3065.
- [54] Thornton, J.A.: High Rate Thick Film Growth. In: *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977), S. 239-260.
- [55] Harper, J.E., Cuomo, J.J., Gambino, R.J., Kaufman, H.R.: Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 7–8, Part 2 (1985), S. 886-892.
- [56] Wendt, R., Ellmer, K.: Desorption of Zn from a growing ZnO:Al-film deposited by magnetron sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 93 (1997), S. 27-31.
- [57] Arnell, R.D., Kelly, P. J.: Recent advances in magnetron sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 112 (1999), S. 170-176.
- [58] Kelly, P.J., Arnell, R. D.: The influence of deposition parameters on the structure of Al, Zr and W coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 86–87, Part 1 (1996), S. 425-431.
- [59] Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A.P., Gudmundsson, J.T.: Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. In: *Thin Solid Films* 513 (2006), S. 1-24.
- [60] Ehiasarian, A.P., New, R., Münz, W.-D., Hultman, L., Helmersson, U., Kouznetsov, V.: Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. In: *Vacuum* 65 (2002), S. 147-154.
- [61] Arnell, R.D., Kelly, P. J., Bradley, J. W.: Recent developments in pulsed magnetron sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 188–189 (2004), S. 158-163.
- [62] Golan, G., Axelevitch, A.: Novel method of low-vacuum plasma triode sputtering. In: *Microelectronics* 33 (2002), S. 651-657.
- [63] Sakidja, R., Perepezko, J. H., Kim, S., Sekido, N.: Phase stability and structural defects in high-temperature Mo-Si-B alloys. In: *Acta Materialia* 56 (2008), S. 5223-5244.
- [64] Fournelle, J.H., Donovan, J.J., Kim, S., Perepezko, J.H.: Analysis of Boron by EMPA: correction for dual Mo and Si interferences for phases in the Mo-B-Si system. In: *Inst. Phys. Conf. Ser. No 165: Symposium 14* (2000), S. 425-427.
- [65] Grimm, W.: Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektroskopie. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 23 (1968), S. 443-454.
- [66] Boumans, P.W.J.: Studies of Sputtering in a Glow-Discharge for Spectrochemical Analysis. In: *Analytical Chemistry* 44 (1972), S. 1219-1228.
- [67] Neils, T., Payling R. (Hrsg.): *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*. 211. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003.
- [68] Raith, A., Hutton, R.C., Huneke, J.C.: Optimization of quantitative depth profiling with glow discharge mass spectrometry. Part 1. Optimization studies on crater shape and time-depth conversion. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993), S. 867-873.
- [69] Jakubowski, N., Stuewer, D.: Application of glow discharge mass spectrometry with low mass resolution for in-depth analysis of technical surface layers. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992), S. 951-958.
- [70] Child, C.D.: Discharge from hot CaO. In: *Physical Review (Series I)* 32 (1911), S. 492-511.
- [71] Langmuir, I.: The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum. In: *Physical Review* 2 (1913), S. 450-486.
- [72] Hodoroaba, V.-D., Wirth, T.: Pressure influence on the depth resolution of rf-glow discharge depth profiling of multilayer coatings. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999), S. 1533-1535.
- [73] Gibeau, T.E., Kenneth, M.R.: Influence of discharge parameters on the resultant sputtered crater shapes for a radio frequency glow discharge mass spectrometry source. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998), S. 1303-1311.
- [74] Galindo, E.R., Fornies, E., Albella, J. M.: Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 1. Crater shape and sputtering rate effects. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), S. 1108-1115.
- [75] Payling, R., Michler, J., Aeberhard, M., Popov, Y.: New aspects of quantification in r.f. GDOES. In: *Surface and Interface Analysis* 35 (2003), S. 583-589.
- [76] Andersen, H.H.: The depth resolution of sputter profiling. In: *Applied physics* 18 (1979), S. 131-140.

- [77] Dessenne, O., Quantmeier, A., Bubert, H.: Heterogeneous element distribution: a contribution to quantitative GDOES depth analysis. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993), S. 340-345.
- [78] Efimova, V.: Study in analytical glow discharge spectrometry and its application in materials science. Technische Universität Dresden, Fakultät für Maschinenwesen, Institut für Werkstoffwissenschaft, 2011.
- [79] Schwaller, P., Aeberhard, M., Nelis, T., Fischer, A., Thapliyal, R., Michler, J.: Rapid depth profiling of lead zirconate titanate (PZT) thin films by pulsed glow-discharge optical emission spectroscopy. In: *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), S. 757-760.
- [80] Alberts, D.F., B., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011), S. 776-783.
- [81] Harrison, W.W.: Pulsed glow discharge as a solids analysis. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998), S. 1051-1056.
- [82] Bengtson, A., Nelis, T.: The concept of constant emission yield in GDOES. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (2006), S. 568-585.
- [83] Payling, R., Aeberhard, M., Michler, J., Authier, C., Chapon, P., Nelis, T., Pitchford, L.: Theory of relative sputtering rates in GDOES. In: *Surface and Interface Analysis* 35 (2003), S. 334-339.
- [84] Bengtson, A.: A contribution to the solution of the problem of quantification in surface analysis work using glow discharge atomic emission spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 40 (1985), S. 631-639.
- [85] Bengtson, A.: Quantitative depth profile analysis by glow discharge. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 49 (1994), S. 411-429.
- [86] Weiss, Z.: New method of calibration for glow discharge optical emission spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994), S. 351-354.
- [87] Harrison, W.: Pulsed glow discharge as a solids analysis source. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998), S. 1051-1056.
- [88] Moeller, E. (Hrsg.): *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*. 1035. München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [89] Jain, P., Kumar, K. S.: Tensile creep of Mo-Si-B alloys. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 2124-2142.
- [90] Jain, P., Kumar, K.S.: Dissolved Si in Mo and its effects on the properties of Mo-Si-B alloys. In: *Scripta Materialia* 62 (2010), S. 1-4.
- [91] Miller, M.K., Bryhan, A. J.: Effect of Zr, B and C additions on the ductility of molybdenum. In: *Materials Science and Engineering: A* 327 (2002), S. 80-83.
- [92] Sturm, D., Heilmaier, M., Schneibel, J. H., Jéhanno, P., Skrotzki, B., Saage, H.: The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum. In: *Materials Science and Engineering: A* 463 (2007), S. 107-114.
- [93] Gunter, I.M., Schneibel, J. H., Kruzic, J. J.: Ductility and fracture toughness of molybdenum with MgAl₂O₄ additions. In: *Materials Science and Engineering: A* 458 (2007), S. 275-280.
- [94] Rasor, N.S., McClelland, J. D.: Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1960), S. 17-26.
- [95] Middlemas, M., Cochran, J.: The microstructural engineering of Mo-Si-B alloys produced by reaction synthesis. In: *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 62 (2010), S. 20-24.
- [96] Gulbransen, E.A., Andrew, K.F., Brassart, F.A.: Oxidation of Molybdenum 550° to 1700 °C. In: *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963), S. 952-959.
- [97] Magnéli, A., Andersson, G., Blomberg, B., Kihlberg, L.: Identification of Molybdenum and Tungsten Oxides. In: *Analytical Chemistry* 24 (1952), S. 1998-2000.
- [98] Chang, L.L.Y., Phillips, B.: Phase Relations in Refractory Metal-Oxygen Systems. In: *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969), S. 527-533.
- [99] Floquet, N., Bertrand, O., Heizmann, J. J.: Structural and morphological studies of the growth of MoO₃ scales during high-temperature oxidation of molybdenum. In: *Oxidation of Metals* 37 (1992), S. 253-280.
- [100] Sandvik: <http://www.kanthal.com/products/furnace-products-and-heating-systems/electric-heating-elements/molybdenum-disilicide-heating-elements/>, 21.02.2014.
- [101] Plansee: <http://www.plansee.com/de/Werkstoffe-Molybdaen-402.htm#TZM>, 21.02.2014.
- [102] Eiter, J., Schatte, J., Glatz, W., Knabl, W., Leichtfried, G., Schönauer, S.: Roatry x-ray anode, Plansee SE, Reutte, 2013, U.S. Patent, 13/AT2012/000009.
- [103] Port, J.H., Kukoleck, D.G., Guezuraga, R.M.: Core for molybdenum alloy s-ray anode substrate, 1986, U.S. Patent, 613,489.

- [104] Nowotny, H., Dimakopoulou, E., Kudielka, H.: Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 - TaSi_2 . In: Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly 88 (1957), S. 180-192.
- [105] Harada, Y., Morinaga, M., Saso, D., Takata, M., Sakata, M.: Refinement in crystal structure of MoSi_2 . In: Intermetallics 6 (1998), S. 523-527.
- [106] Chu, F., Thoma, D. J., McClellan, K., Peralta, P., He, Y.: Synthesis and properties of Mo_5Si_3 single crystals. In: Intermetallics 7 (1999), S. 611-620.
- [107] Templeton, D.H.: The Crystal Structure of Mo_3Si . In: Acta Cryst. 3 (1950), S. 261-262.
- [108] Okamoto, H.: Mo-Si (Molybdenum-Silicon). In: Journal of Phase Equilibria and Diffusion 32 (2011), S. 176-176.
- [109] Hubbard, C.R., Calvert, L.D.: The Pearson Symbol. In: Bulletin of Alloy Phase Diagrams 2 (1981), S. 153-157.
- [110] Gokhale, A., Abbaschian, G.: The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system. In: Journal of Phase Equilibria 12 (1991), S. 493-498.
- [111] Petrovic, J.J., Vasudevan, A. K.: Key developments in high temperature structural silicides. In: Materials Science and Engineering: A 261 (1999), S. 1-5.
- [112] Petrovic, J.J., Pena, M.I., Reimanis, I.E., Sandlin, M.S., Conzone, S.D., Kung, H.H., Butt, D.P.: Mechanical Behavior of MoSi_2 Reinforced- Si_3N_4 Matrix Composites. In: Journal of the American Ceramic Society 80 (1997), S. 3070-3076.
- [113] Deevi, S.C.: Self-propagating high-temperature synthesis of molybdenum disilicide. In: Journal of Materials Science 26 (1991), S. 3343-3353.
- [114] Knittel, S., Mathieu, S., Vilasi, M.: The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi_2 in air from 400 to 1400 °C. In: Intermetallics 19 (2011), S. 1207-1215.
- [115] Wirkus, C.D., Wilder, D. R.: High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide. In: Journal of the American Ceramic Society 49 (1966), S. 173-177.
- [116] Mechnich, P., Schmücker, M., Schneider, H.: Reaction Sequence and Microstructural Development of CeO_2 -Doped Reaction-Bonded Mullite. In: Journal of the American Ceramic Society 82 (1999), S. 2517-2522.
- [117] Ito, K., Inui, H., Shirai, Y., Yamaguchi, M.: Plastic deformation in MoSi_2 single crystals. In: Philosophical Magazine A 72 (1995), S. 1075-1097.
- [118] Lee, C.-H.: Formation of nanocrystalline MoSi_2 compound subjected to mechanical alloying. In: Journal of Ceramic Processing Research 9 (2008), S. 321-324.
- [119] Alam, M.Z., Venkataraman, B., Sarma, B., Das, D.K.: MoSi_2 coating on Mo substrate for short-term oxidation protection in air. In: Journal of Alloys and Compounds 487 (2009), S. 335-340.
- [120] Martinz, H.-P., Sulik, M., Disam, J.: Oxidationsschutzschicht, 1999, E.P. Office, 97200888.2.
- [121] Chou, T.C., Nieh, T. G.: Pest disintegration of thin MoSi_2 films by oxidation at 500° C. In: Journal of Materials Science 29 (1994), S. 2963-2967.
- [122] Chou, T.C., Nieh, T. G.: Pesting of the high-temperature intermetallic MoSi_2 . In: JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 45 (1993), S. 15-21.
- [123] Fitzer, E.: Molybdenum Disilicide as High-Temperature Material. In: Plansee Proc., 2nd Seminar, Reutte/Tyrol (1955), S. 56-79.
- [124] Meschter, P.J.: Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. In: Metallurgical Transactions A 23 (1992), S. 1763-1772.
- [125] Liu, Y.Q., Shao, G., Tsakirooulos, P.: On the oxidation behaviour of MoSi_2 . In: Intermetallics 9 (2001), S. 125-136.
- [126] Feng, T., Li, H.-J., Fu, Q.-G., Shen, X.-T., Wu, H.: Microstructure and oxidation of multi-layer MoSi_2 - CrSi_2 -Si coatings for SiC coated carbon/carbon composites. In: Corrosion Science 52 (2010), S. 3011-3017.
- [127] Yanagihara, K., Przybylski, K., Maruyama, T.: The role of microstructure on pesting during oxidation of MoSi_2 and $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ at 773 K. In: Oxidation of Metals 47 (1997), S. 277-293.
- [128] Tabaru, T., Kim, J.-H., Shobu, K., Sakamoto, M., Hirai, H., Hanada, S.: Development of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -base oxidation-resistant coating on Nb-base structural materials. In: Metallurgical and Materials Transactions A 36 (2005), S. 617-626.
- [129] Dasgupta, T., Umarji, A. M.: Thermal properties of MoSi_2 with minor aluminum substitutions. In: Intermetallics 15 (2007), S. 128-132.
- [130] Maruyama, T., Yanagihara, K.: High temperature oxidation and pesting of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$. In: Materials Science and Engineering: A 239-240 (1997), S. 828-841.
- [131] Majumdar, S., Sharma, I. G., Raveendra, S., Samajdar, I., Bhargava, P.: In situ chemical vapour co-deposition of Al and Si to form diffusion coatings on TZM. In: Materials Science and Engineering: A 492 (2008), S. 211-217.

- [132] Majumdar, S.: Formation of MoSi₂ and Al doped MoSi₂ coating on molybdenum base TZM Alloy. In: MS&T '11 (2011).
- [133] Majumdar, S., Sharma, I. G.: Oxidation behavior of MoSi₂ and Mo(Si, Al)₂ coated Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C alloy. In: Intermetallics 19 (2011), S. 541-545.
- [134] Mitra, R., Rama Rao, V. V.: Effect of minor alloying with Al on oxidation behaviour of MoSi₂ at 1200°C. In: Materials Science and Engineering: A 260 (1999), S. 146-160.
- [135] Ramberg, C.E., Worrell, W.L.: Oxidation Kinetics and Composite Scale Formation in the System Mo(Al,Si)₂. In: Journal of the American Ceramic Society 85 (2002), S. 444-452.
- [136] Tabaru, T., Shobu, K., Sakamoto, M., Hanada, S.: Effects of substitution of Al for Si on the lattice variations and thermal expansion of Mo(Si,Al)₂. In: Intermetallics 12 (2004), S. 33-41.
- [137] Yanagihara, K., Maruyama, T., Nagata, K.: High temperature oxidation of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ti, Ta, Zr and Y). In: Intermetallics 3 (1995), S. 243-251.
- [138] Yanagihara, K., Maruyama, T., Nagata, K.: Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y). In: Intermetallics 4 (1996), S. 133-139.
- [139] Tabaru, T., Shobu, K., Hirai, H., Hanada, S.: Influences of Al content and secondary phase of Mo₅(Si,Al)₃ on the oxidation resistance of Al-rich Mo(Si,Al)₂-base composites. In: Intermetallics 11 (2003), S. 721-733.
- [140] Ochiai, S.: Improvement of the oxidation-proof property and the scale structure of Mo₃Si intermetallic alloy through the addition of chromium and aluminum elements. In: Intermetallics 14, S. 1351-1357.
- [141] Meyer, M.K., Kramer, M.J., Akinc, M.: Compressive creep behavior of Mo₅Si₃ with the addition of boron. In: Intermetallics 4 (1996), S. 273-281.
- [142] Huebsch, J.J., Kramer, M. J., Zhao, H. L., Akinc, M.: Solubility of boron in Mo_{5+y}Si_{3-y}. In: Intermetallics 8 (2000), S. 143-150.
- [143] Akinc, M., Meyer, M.K., Kramer, M. J., Thom, A. J., Huebsch, J.J., Cook, B.: Boron-doped molybdenum silicides for structural applications. In: Materials Science and Engineering A 261 (1999), S. 16-23.
- [144] Meyer, M.K., Thom, A. J. : Oxidation Behaviour of Boron-Modified Mo₅Si₃ at 800-1300 °C. In: Journal of the American Ceramic Society 79 (1996), S. 938-944.
- [145] Mandal, P., Thom, A.J., Kramer, M.J., Behrani, V., Akinc, M.: Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in wet air. In: Materials Science and Engineering A 371 (2004), S. 335-342.
- [146] Zhao, H.L., Kramer, M. J., Akinc, M.: Thermal expansion behavior of intermetallic compounds in the Mo-Si-B system. In: Intermetallics 12 (2004), S. 493-498.
- [147] Schneibel, J.H., Rawn, C.J., Payzant, E.A., Fu, C.L.: Controlling the thermal expansion anisotropy of Mo₅Si₃ and Ti₅Si₃ silicides. In: Intermetallics 12 (2004), S. 845-850.
- [148] Kim, S., Perepezko, J.H.: Interdiffusion kinetics in the Mo₅SiB₂ (T2) phase. In: Journal of Phase Equilibria and Diffusion 27 (2006), S. 605-613.
- [149] Yoshimi, K., Nakatani, S., Nomura, N., Hanada, S.: Thermal expansion, strength and oxidation resistance of Mo/Mo₅SiB₂ in-situ composites at elevated temperatures. In: Intermetallics 11 (2003), S. 787-794.
- [150] Yoshimi, K., Nakatani, S., Suda, T., Hanada, S., Habazaki, H.: Oxidation behavior of Mo₅SiB₂-based alloy at elevated temperatures. In: Intermetallics 10 (2002), S. 407-414.
- [151] Meyer, M.K., Thom, A. J., Akinc, M.: Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600-1000°C. In: Intermetallics 7 (1999), S. 153-162.
- [152] Tortorici, P., Dayananda, M.: Growth of silicides and interdiffusion in the Mo-Si system. In: Metallurgical and Materials Transactions A 30 (1999), S. 545-550.
- [153] Supatarawanich, V., Johnson, D. R., Liu, C. T.: Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys. In: Materials Science and Engineering: A 344 (2003), S. 328-339.
- [154] Rosales, I., Martinez, H., Bahena, D., Ruiz, J. A., Guardian, R., Colin, J.: Oxidation performance of Mo₃Si with Al additions. In: Corrosion Science 51 (2009), S. 534-538.
- [155] Rosales, I., Bahena, D., Colín, J.: Microstructure and mechanical properties of molybdenum silicides with Al additions. In: Materials Science and Engineering: A 459 (2007), S. 132-136.
- [156] Spear, K.E., Liao, P.K.: The B-Mo (Boron-Molybdenum) system. In: Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9 (1988), S. 457-466.
- [157] Storms, E., Mueller, B.: Phase Relationships and Thermodynamic Properties of Transition Metal Borides 1. The Molybdenum-Boron System and Elemental Boron. In: The Journal of Physical Chemistry 81 (1977), S. 318-324.
- [158] Brewer, L., Sawyer, D.L., Templeton, D.H., Dauben, C.H.: A Study of the Refractory Borides. In: Journal of the American Ceramic Society 34 (1951), S. 173-179.

- [159] Zhang, M., Wang, H., Wang, H., Cui, Ti., Ma, Y.: Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 6722-6725.
- [160] Voitovich, R.F., Pugach, E.A.: Oxidation of refractory compounds, III. borides of the group VI metals. In: *Poroshkovaya Metallurgiya* 3 86-92 (1974), S. 239-243.
- [161] Kuznetsov, S.A., Kuznetsova, S.V., Rebrov, E.V., Mies, M.J.M., de Croon, M.H.J.M., Schouten, J.C.: Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air-water mixture. In: *Surf. Coat. Technol.* 195 (2005), S. 182-188.
- [162] Akulova, L.T., Vlasova, M. V., Voropaeva, I. V., Horpyakov, O. T.: Behaviour of molybdenum diboride in resistive thick film. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), S. 3293-3296.
- [163] Berczik, D.M.: Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloys, and a method of making a molybdenum alloys, 1997, U.S. Patent, 475,534. C22F 1/18.
- [164] Lemberg, J.A., Ritchie, R.O.: Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications. In: *Advanced Materials* 24 (2012), S. 3445-3480.
- [165] Cochran, J., Daloz, Marschall: Oxidation Resistant Mo-Mo₂B-Silica and Mo-Mo₂B-Silicate Composites for High Temperature Applications. In: *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 63 (2011), S. 44-49.
- [166] Jéhanno, P., Heilmaier, M., Saage, H., Böning, M., Kestler, H., Freudenberger, J., Drawin, S.: Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys. In: *Materials Science and Engineering: A* 463 (2007), S. 216-223.
- [167] Jéhanno, P., Heilmaier, M., Saage, H., Heyse, H., Böning, M., Kestler, H., Schneibel, J.H.: Superplasticity of a multiphase refractory Mo-Si-B alloy. In: *Scripta Materialia* 55 (2006), S. 525-528.
- [168] Krüger, M., Franz, S., Saage, H., Heilmaier, M., Schneibel, J. H., Jéhanno, P., Böning, M., Kestler, H.: Mechanically alloyed Mo-Si-B alloys with a continuous α -Mo matrix and improved mechanical properties. In: *Intermetallics* 16 (2008), S. 933-941.
- [169] Schneibel, J., Tortorelli, P., Ritchie, R., Kruzic, J.: Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), S. 525-531.
- [170] Schneibel, J.H., Liu, C. T., Easton, D. S., Carmichael, C. A.: Microstructure and mechanical properties of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ silicides. In: *Materials Science and Engineering A* 261 (1999), S. 78-83.
- [171] Schneibel, J.H., Sekhar, J. A.: Microstructure and properties of MoSi₂-MoB and MoSi₂-Mo₅Si₃ molybdenum silicides. In: *Materials Science and Engineering A* 340 (2003), S. 204-211.
- [172] Choe, H., Chen, D., Schneibel, J.H., Ritchie, R.O.: Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8.5B (at.%) intermetallic. In: *Intermetallics* 9 (2001), S. 319-329.
- [173] Krüger, M., Jain, P., Kumar, K. S., Heilmaier, M.: Correlation between microstructure and properties of fine grained Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ alloys. In: *Intermetallics* 48 (2014), S. 10-18.
- [174] Jéhanno, P., Kestler, H., Venskutonis, A., Böning, M., Heilmaier, M., Bewlay, B., Jackson, M.: Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), S. 515-523.
- [175] Kruzic, J.J., Schneibel, J. H., Ritchie, R. O.: Fracture and fatigue resistance of Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications. In: *Scripta Materialia* 50 (2004), S. 459-464.
- [176] Schneibel, J.H.: High temperature strength of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ molybdenum silicides. In: *Intermetallics* 11 (2003), S. 625-632.
- [177] Krüger, M., Schliephake, D., Jain, P., Kumar, K. S., Schumacher, G., Heilmaier, M.: Effects of Zr Additions on the Microstructure and the Mechanical Behavior of PM Mo-Si-B Alloys. In: *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 65 (2013), S. 301-306.
- [178] Paswan, S., Mitra, R., Roy, S. K.: Isothermal oxidation behaviour of Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al alloys in the temperature range of 400-800 °C. In: *Materials Science and Engineering: A* 424 (2006), S. 251-265.
- [179] Paswan, S., Mitra, R., Roy, S. K.: Oxidation behaviour of the Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al alloys in the temperature range of 700-1300 °C. In: *Intermetallics* 15 (2007), S. 1217-1227.
- [180] Hochmuth, C., Schliephake, D., Völkl, R., Heilmaier, M., Glatzel, U.: Influence of zirconium content on microstructure and creep properties of Mo-9Si-8B alloys. In: *Intermetallics* 48 (2014), S. 3-9.
- [181] Schliephake, D., Azim, M., Klinski-Wetzel, K., Gorr, B., Christ, H.-J., Bei, H., George, E., Heilmaier, M.: High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014), S. 1102-1111.
- [182] Majumdar, S., Schliephake, D., Gorr, B., Christ, H. J., Heilmaier, M.: Effect of Yttrium Alloying on Intermediate to High-Temperature Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013), S. 2243-2257.

- [183] Majumdar, S., Kumar, A., Schliephake, D., Christ, H. J., Jiang, X., Heilmaier, M.: Microstructural and micro-mechanical properties of Mo–Si–B alloyed with Y and La. In: *Materials Science and Engineering: A* 573 (2013), S. 257-263.
- [184] Hasemann, G., Bogomol, I., Schliephake, D., Loboda, P. I., Krüger, M.: Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo–Si–B alloy. In: *Intermetallics* 48 (2014), S. 28-33.
- [185] Thom, A.J., Summers, E., Akinc, M.: Oxidation behavior of extruded Mo₅Si₃B_x-MoSi₂-MoB intermetallics from 600-1600 °C. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 555-570.
- [186] Perepezko, J.H., Park, J.S., Sakidja, R. : Oxidation resistant coatings for ultra high temperature transition metals and transition metal alloys, 2009, U.S. Patent, 11/299,427.
- [187] Ito, K., Murakami, T., Adachi, K.I, Yamaguchi, M.: Oxidation behavior of Mo-9Si-18B alloy pack-cemented in a Si-base pack mixture. In: *Intermetallics* 11 (2003), S. 763-772.
- [188] Tang, Z., Thom, A.J., Kramer, M. J., Akinc, M.: Characterization and oxidation behavior of silicide coating on multiphase Mo–Si–B alloy. In: *Intermetallics* 16 (2008), S. 1125-1133.
- [189] Kramer, M.J., Tang, Z., Akinc, M.: Characterization and oxidation behaviour of silicide coatings on multiphases Mo-Si-B alloys. In: *MS&T '11* (2011), S. 109-116.
- [190] Fox, D.S., Opila, E.J. , Nguyen, Q.G.N., Humphrey, D.L., Leweton, S.M. : Paralineer Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment. In: *J. Am. Ceram. Soc* 86 (2003), S. 1256-1261.
- [191] Jacobson, N., Myers, D., Opila, E., Copland, E.: Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005), S. 471-478.
- [192] Opila, E.: Water Vapor Effects on the Volatility of Borides, Silicides and Aluminides for Refractory Alloy Coatings. In: *MS&T '11* (2011).
- [193] Opila, E.: Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions. In: *Materials Science Forum* 461-464 (2004), S. 765-774.
- [194] Opila, E.J.: Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), S. 1238-1248.
- [195] Opila, E.J.: Water vapor effects on silica-forming ceramics. In: http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20010059950_2001093559.pdf, 25.02.2014, S. 1-6.
- [196] Opila, E.J., Smialek, J.L., Robinson, R.C., Fox, D.S., Jacobson, N.S.: SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), S. 1826-1834.
- [197] Wu, H., Li, H.-J., Ma, C., Fu, Q.-G., Wang, Y.-J., Wei, J.-F., Tao, J.: MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010), S. 3267-3270.
- [198] Okumus, K., Thom, A.: Microstructure and Oxidation Behaviour of Plasma Sprayed Mo-Si-B Intermetallic Coatings. In: *Key Engineering Materials* 264-268 (2004), S. 509-512.
- [199] Fan, X., Ishigaki, T.: Mo₅Si₃-Boron Composites Fabricated by Induction Plasma Deposition and Their High-Temperature Oxidation Resistance. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), S. 1965-1968.
- [200] Nomura, N., Suzuki, T., Yoshimi, K., Hanada, S. : Microstructure and oxidation resistance of plasma sprayed Mo-Si-B multiphase alloy coating. In: *Intermetallics* 11 (2003), S. 735-742.
- [201] Totmeier, T.C., Wright, R.N., Swank, D. : FeAl and Mo-Si-B Intermetallic Coatings Prepared by Thermal Spraying. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 1335-1344.
- [202] Martinz, H.P., Nigg, B., Matej, J., Sulik, M., Larcher, H., Hoffmann, A.: Properties of the SIBOR® oxidation protective coating on refractory metal alloys. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24 (2006), S. 283-291.
- [203] Taxler, H., Jörg, R., Zabering, M., Sigl, L.S.: Protective Oxide Coatings for Molybdenum/Oxidationsschutzschichten für Molybdän. In: *Pract. Metallor.* 48 (2011), S. 428-441.
- [204] Erkens, G., Vetter, J., Müller, J., Krienke, Th.: SIBONICA, The next Generation of Highest Oxidation Resistant Tool Coatings Synthesized by Means of Novel High Ionization Hybrid PVD processing HI3. In: *Tool Engineering* 9 (2013), S. 18-24.
- [205] University of Cambridge: The interactive Ellingham diagram. URL http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php, 22.01.2014.
- [206] Birks, N., Meier, G.H., Pettit, F.S.: *Introduction to the high-Temperature oxidation of Metals*. 338. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [207] Spectruma Analytik GmbH, *Programmhandbuch WinGDOES Version 4.3*. 2008.
- [208] Fischer, U., Heinzler, M., Kilgus, R., Näher, F., Oesterle, S., Peatzold, H., Röhrer, W., Stephan, A., Winkow, R.: *Tabellenbuch Metall*. Haan-Gruiten, 2002.

- [209] Kanaya, K., Okayama, S.: Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5 (1971), S. 43-58.
- [210] Besocke, K., Berger, S., Hofer, W. O., Littmark, U.: A search for a thermal spike effect in sputtering. I. Temperature dependence of the yield at low-keV, heavy-ion bombardment. In: *Radiation Effects* 66 (1982), S. 35-41.
- [211] Behrisch, R., Eckstein, W.: Sputtering yield increase with target temperature for Ag. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 82 (1993), S. 255-258.
- [212] Bohdanský, J., Lindner, H., Hechtel, E., Martinelli, A. P., Roth, J.: Sputtering yield of Cu and Ag at target temperatures close to the melting point. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 18 (1986), S. 509-514.
- [213] Nelson, R.S., Thompson, M. W., Montgomery, H.: The influence of thermal vibration on focused collision sequences. In: *Philosophical Magazine* 7 (1962), S. 1385-1405.
- [214] Okamoto, H.: Al-Mo (Aluminum-Molybdenum). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31 (2010), S. 492-493.
- [215] Deevi, S.C.: Differential thermal analysis of exothermic reactions in the synthesis of MoSi₂. In: *Journal of Materials Science Letters* 13 (1994), S. 868-871.
- [216] Ma, E., Pagán, J., Cranford, G., Atzmon, M.: Evidence for self-sustained MoSi₂ formation during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders. In: *J. Mater. Res.* 8 (1993), S. 1837-1844.
- [217] Kondratenko, V.V., Pershin, Y.P., Poltseva, O.V., Fedorenko, A.I., Zubarev, E.N., Yulin, S.A., Kozhevnikov, V., Sagitov, S.I., Chirkov, V. A., Levashov, V.E., Vinogradov, A.V.: Thermal stability of soft x-ray Mo-Si and MoSi₂-Si multilayer mirrors. In: *Applied Optics* 32 (1993), S. 1811-1816.
- [218] Guo, Q.H., Shen, J.J., Du, H.M., Jiang, E.Y., Bai, H.L.: Structure and thermal stability of Mo/Al multilayers for soft x-ray mirrors. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), S. 1936-1942.
- [219] Perepezko, J.H., Sakidja, R., Kim, S.: Phase Stability in Processing and Microstructure Control in High Temperature Mo-Si-B Alloys. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 646 (2001), S. 4.5.1-4.5.12.
- [220] Tortorici, P.C., Dayananda, M.A.: Diffusion structures in Mo vs. Si solid-solid diffusion couples. In: *Scripta Materialia* 38 (1998), S. 1863-1869.
- [221] Spectrums Analytik GmbH, WIN GDOES 4 Version 4.3.7.
- [222] Krebber, U., Metallographie und Mikroanalytik, Institut für Werkstoff-Forschung, DLR e.V., 2014.
- [223] Hassomeris, O., Schumacher, G., Krüger, M., Heilmaier, M., Banhart, J.: Phase continuity in high temperature Mo-Si-B alloys: A FIB-Tomography Study. In: *Intermetallics* 19 (2011), S. 470-475.
- [224] White, D., Walsh, P.N., Goldstein, H.W., Dever, D.F.: Rare Earth. II. A Mass Spectrometric Determination of the Heats of Sublimation (or Vaporization) of Neodymium, Praseodymium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium and Lutetium. In: *The Journal of Physical Chemistry* 65 (1961), S. 1404-1409.
- [225] Lange, A., Braun, R.: Magnetron Sputtered Oxidation Protection Coatings for Mo-Si-B alloys. In: *Corrosion Science* 84 (2014), S. 74-84.
- [226] Sakidja, R., Perepezko, J.H.: Phase stability and alloying behavior in the Mo-Si-B system. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), S. 507-514.
- [227] Lange, A., Braun, R., Heilmaier, M.: Oxidation behavior of magnetron sputtered double layer coatings containing molybdenum, silicon and boron. In: *Intermetallics* 48 (2014), S. 19-27.
- [228] Goldschmidt, V.M.: Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. In: *Naturwissenschaften* 18 (1930), S. 999-1013.
- [229] Whittaker, E.J.W., Muntus, R.: Ionic radii for use in geochemistry. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34 (1970), S. 945-956.
- [230] Pauling, L.: The principles determining the structure of complex ionic crystals. In: *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1929), S. 1010-1026.
- [231] Yan, M.F., Macchesney, J. B., Nagel, S. R., Rhodes, W. W.: Sintering of optical wave-guide glasses. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), S. 1371-1378.
- [232] Thom, A.J., Kramer, M. J., Mandal, P., Akinc, M.: Wet air and simulated combustion gas exposures of Mo-Si-B alloys. In: *Scripta Materialia* 53 (2005), S. 915-919.
- [233] Smigelskas, A.D., Kirkendall, E.O.: Zinc Diffusion in Alpha Brass. In: *Trans. AIME* 171 (1947), S. 130-142.
- [234] Kirkendall, E.O.: Diffusion of Zinc in Alpha Brass. In: *Trans. AIME* 147 (1942), S. 104-110.
- [235] Bunge, H., Kiewel, R., Reinert, T., Fritsche, L.: Elastic Properties of Polycrystals, Influence of Texture and Stereology. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000), S. 29-66

- [236] Tada, H., Kumpel, A.E., Lathrop, R.E., Slanina, J.B.: Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperature. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 4189-4193.
- [237] Zhao, J.-H., Ryan, T., Ho, P.S.: Measurement of elastic modulus, poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of on wafer submicron films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 6421-6424.
- [238] Rawn, C.J., Schneibel, J. H., Hoffmann, C. M., Hubbard, C. R.: The crystal structure and thermal expansion of Mo_5SiB_2 . In: *Intermetallics* 9 (2001), S. 209-216.
- [239] Hutchinson, J.W., He, M.Y., Evans, A.G.: The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000), S. 709-734.
- [240] Popezeko, J.: in: A. Lange (Hrsg.), 2013.
- [241] Li, Z., Bradt, R.C.: Thermal Expansion and Thermal Expansion Anisotropy of SiC polytypes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987), S. 445-448.
- [242] Elkind, A., Barsoum, M., Kangutkar, P.: Thermal Expansion of Silicon Carbide Monofilament and Silicon Carbide-Borosilicate Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992), S. 2871-2873.
- [243] Jorgensen, P.J., Wadsworth, M.E., Cutler, I.B.: Oxidation of Silicon Carbide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1986), S. 613-616.
- [244] Scit, D., Guicciardi, S., Melandri, C., Bellosi, A.: High-Temperature Resistant Composites in the AlN-SiC- MoSi_2 System. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), S. 1720-1726.
- [245] Tabaru, T., Shobu, K., Sakamoto, M., Hirai, H., Hanada, S.: Oxidation behavior of $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2/\text{HfB}_2$ composites as aluminum reservoir materials for protective Al_2O_3 formation. In: *Scripta Materialia* 49 (2003), S. 767-772.
- [246] Hsieh, T., Choe, H., Lavernia, E. J., Wolfenstine, J.: The effect of Si_3N_4 on the thermal expansion behavior of MoSi_2 . In: *Materials Letters* 30 (1997), S. 407-410.
- [247] Natesan, K., Deevi, S. C.: Oxidation behavior of molybdenum silicides and their composites. In: *Intermetallics* 8 (2000), S. 1147-1158.
- [248] Klemm, H.: Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment. In: *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), S. 2735-2740.
- [249] Fritsch, M., Klemm, H.: The Water-Vapour hot Gas Corrosion Behavior of Al_2O_3 - Y_2O_3 Materials, Y_2SiO_5 and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Coated Alumina in a Combustion Environment. In: *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (2008), S. 148-159.
- [250] Klemm, D.: Analyse dünner Schichten mit der optischen Glimmladungsspektroskopie. Technische Universität Dresden, Fakultät für Maschinenwesen, 2008.
- [251] Liu, Y., Shao, G., Tsakirooulos, P.: Thermodynamic reassessment of the Mo-Si and Al-Mo-Si systems. In: *Intermetallics* 8 (2000), S. 953-962.
- [252] Majumdar, S., Arya, A., Sharma, I. G., Suri, A. K., Banerjee, S.: Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium. In: *Applied Surface Science* 257 (2010), S. 635-640.
- [253] Gonzalez-Martinez, I., Bachmatiuk, A., Gorantla, S., Kunstmann, J., Bezugly, V., Gemming, T., Buchner, B., Cuniberti, G., Rummeli, M.H.: Defect assisted thermal synthesis of crystalline aluminum borate nanowires. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), S. 024308-024301-024308-024305.
- [254] Azim, A.M., Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Bornemann, R., Bolívar, Haring, P.: Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ternary Mo-Si-B Alloys at 820–1,300 °C. In: *Oxidation of Metals* 80 (2013), S. 231-242.
- [255] Anatoliy Bondar, H.L.L.: Molybdenum – Silicon – Titanium. In: *Landolt-Börnstein New Series IV/11A4*, S. 385-405.
- [256] Yang, Y., Chang, Y. A., Tan, L., Du, Y.: Experimental investigation and thermodynamic descriptions of the Mo-Si-Ti system. In: *Materials Science and Engineering: A* 361 (2003), S. 281-293.
- [257] Hubert, H., Garvie, L.A.J., Buseck, P.R., Petuskey, W.T., McMillan, P.F.: High-Pressure, High-Temperature Syntheses in the B-C-N-O System. In: *Journal of Solid State Chemistry* 133 (1997), S. 356-364.
- [258] Eumann, M., Sauthoff, G., Palm, M.: Re-evaluation of phase equilibria in the Al-Mo system. In: *International Journal of Materials Research* 97 (2006), S. 1502-1511.
- [259] Schuster, J.C., Ipser, H.: The Al- Al_3Mo_3 section of the binary system aluminum-molybdenum. In: *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), S. 1729-1736.
- [260] Ponweiser, N.t., Paschinger, W., Ritscher, A., Schuster, J. C., Richter, K. W.: Phase equilibria in the Al-Mo-Si system. In: *Intermetallics* 19 (2011), S. 409-418.

- [261] Brukl, C., Nowotny, H., Benesovsky, F.: Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V—Al—Si, Nb—Al—Si, Cr—Al—Si, Mo—Al—Si bzw. Cr(Mo)—Al—Si. In: Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 92 (1961), S. 967-980.
- [262] Stearns, D.G., Stearns, M. B., Cheng, Y., Stith, J. H., Ceglie, N. M.: Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers. In: Journal of Applied Physics 67 (1990), S. 2415-2427.
- [263] Grabke, H.J.: Oxidation of NiAl and FeAl. In: Intermetallics 7 (1999), S. 1153-1158.
- [264] Said, A.A.: Mutual influences between ammonium heptamolybdate and γ -alumina during their thermal treatments. In: Thermochemica Acta 236 (1994), S. 93-104.
- [265] Delarco, M., Sanfelipe, M.F.M., Rives, V., Malet, P., Ulibarri, M. A.: Reactivity of Molybdena with Silica and Alumina. In: Journal of Materials Science 27 (1992), S. 2960-2966.
- [266] Nassau, K., Levinstein, H. J., Loiacono, G. M.: A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type $L_2(MO_4)_3$. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 26 (1965), S. 1805-1816.
- [267] Leyrer, J., Zaki, M.I., Knözinger, H. : Solid/Solid Interactions. Monolayer Formation in MoO_3/Al_2O_3 Physikal Mixtures. In: J. Phys. Chem. 90 (1986), S. 4775-4780.
- [268] Aramaki, S., Roy, R.: Revised Phase Diagram for the System $Al_2O_3-SiO_2$. In: Journal of the American Ceramic Society 45 (1962), S. 229-242.
- [269] Macdowell, J.F., Beall, G. H.: Immiscibility and Crystallization in $Al_2O_3-SiO_2$ Glasses. In: Journal of the American Ceramic Society 52 (1969), S. 17-25.
- [270] Kofstad, P.: High-temperature oxidation of titanium. In: Journal of the Less Common Metals 12 (1967), S. 449-464.
- [271] Ricker, R.W., Hummel, F. A.: Reactions in the System TiO_2-SiO_2 ; Revision of the Phase Diagram. In: Journal of the American Ceramic Society 34 (1951), S. 271-279.

Lebenslauf

von Annika Lange geboren am 21.05.1986 in Offenbach am Main, Deutschland

WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG

- Juni 2005 **Abitur**
Claus-von-Stauffenberg-Schule, Rodgau-Dudenhofen
- Oktober 2010 **Abschluss zum Diplom-Ingenieur der Materialwissenschaften**
Technische Universität Darmstadt
Diplomarbeitsthema: Reaktive Infiltration eines Al₂O₃/Cu
Verbundwerkstoffes über Cr-/Mo-Carbid
- Erasmus-Austausch-Semester (Februar – Juli 2008)**
Technische Universität Tampere (Finnland)
- Ab Januar 2011 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Köln
Institut für Werkstoff-Forschung, Abteilung für Hochtemperatur- und
Funktionsschichten
Arbeitsgebiet: Entwicklung von Oxidationsschutz- und Wärme-
dämmschichten für Materialien jenseits der Nickelbasissuper-
legierungen
- Doktorarbeit in Kooperation mit der Technischen Hochschule
Karlsruhe, Fakultät für Maschinenbau (2011-2014)**
Thema: Magnetrongesputterte Oxidationsschutzschichten für
Mo-Si-B-Legierungen
- Studienaufenthalt (Oktober-November 2013)**
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional (Cinvestav) Queretaro (Mexiko)

PUBLIKATIONEN

Lange, A., Braun R., Magnetron sputtered oxidation protection coatings for Mo-Si-B alloys, In: Corrosion Science 84 (2014), S. 74-84.

Lange, A., Braun,R., Heilmaier, M., Oxidation behavior of magnetron sputtered double layer coatings containing molybdenum, silicon and boron, In: Intermetallics 48 (2014), S. 19-27.

Mechnich, P., Lange, A., Braun, R., Büttner, C., Corrigendum to “Y₂SiO₅ coatings fabricated by RF magnetron sputtering”, In: Surface & coatings technology 242 (2014), S. 252

Braun, R., Lange, A., Hovsepian, P.Eh., Ehiasarian, A.P., Tietema, R., Leyens, C., Oxidation behaviour of TiAlYN/CrN and CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings with Al₂O₃ topcoat deposited on gamma TiAl alloys, In: Materials at High Temperatures 28 (2011), S. 324-335.