High-Temperature Oxidation of Bulk RuAl Alloy

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
Zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Paul J. Bellina

aus Trieste (Italy)

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Rühle
Mitberichter:	Prof. Dr. F. Aldinger
Tag der Einreichung:	08 Dezember 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	13 Februar 2006

Max-Planck-Institüt für Metallforschung

Stuttgart 2006

CONTENTS

LIST OF ABBREVIATIONS

ABSTRACT **8**

ZUSAMMENFASSUNG **12**

1. INTRODUCTION **16**

2. FUNDAMENTALS ON THE OXIDATION OF METALS AND ALLOYS **19**

2.1 Thermodynamics of the oxidation of pure metals at high temperature **19**

2.2 Kinetics of the oxide growth **24**

2.3 Oxidation of alloys **28**

2.4 Different oxidizing atmospheres **31**

2.5 Stresses in the oxide **31**

3. LITERATURE OVERVIEW **35**

3.1 The Thermal Barrier Coating system **35**

3.1.1 The Top Coat 35

3.1.2 The thermal Grown Oxide and the Bond Coat 37

3.2 Description of the systems involved in the oxidation of RuAl: 39

3.2.1 The Ru-Al system 39

3.2.2 The Rul-O system 42

3.2.3 The Al-O system 43

3.3 Oxidation at High-temperature of IrAl, Ru, RuAl 45

3.3.1 Oxidation of IrAl 45

3.3.2 Oxidation of Ru 47

3.3.3 Oxidation of the RuAl 49

4. EXPERIMENTAL METHODS AND SAMPLE PREPARATION 51

4.1 Processing of the RuAl alloy 51

4.2 Thermogravimetric analysis 52

4.3 X-ray diffraction 55

4.4 Electron microscopy techniques: 58

4.4.1 Scanning electron microscopy 60

4.4.2 Transmission electron microscopy 62

5. RESULTS 71

5.1 Morphological investigation of RuAl oxidized in air 71

5.2 Characterization of the multiphase material 85

5.3 Oxidation's kinetics: air vs. O_2 plus Ar 93

5.4 Evaporation of RuO_3 and RuO_4 during oxidation in O_2 plus Ar 103

5.5 Evolution of stresses in α-Al_2O_3, δ-Ru and RuO_2 during oxidation in air at 1100 ˚C 106

6. DISCUSSION 109

6.1 Morphology of the Thermal Grown Oxide and substrate 109

6.2 Evolution of stresses during oxidation 113

6.3 Oxidation progress 114

7. CONCLUSIONS 121

8. REFERENCES 123

ACKNOLEDGEMENTS

CURRICULUM VITAE

ABSTRACT

It is known that the efficiency of advanced gas turbines depends on the working temperature and that for this reason the research of alloys with higher melting point and better mechanical properties has been carried out in the last decades. A substantial improvement has been offered by the application of multifunctional coatings, which enhance the thermo-chemical resistance of the components. Thermal barrier coatings (TBCs), which were firstly adopted in order to improve the durability of the metal components, nowadays are considered as a prime reliant element, since can offer an improvement in temperature capability of almost 200 ˚C.

In present systems, thermal insulation is provided by an outer Y_2O_3 partially-stabilized zirconia (YSZ) layer. Beneath this layer a chemical barrier is needed to protect the underlying superalloy from the thermal oxidation, because the porous YSZ is permeable to oxygen. Chemical protection is provided by a thin α-Al_2O_3 layer between the metal and thermal barrier. This layer grows during oxidation and hence is known as the thermally grown oxide (TGO). Since the superalloys are not optimized for oxidation resistance, development of a chemical barrier requires modification of the surface chemistry. A buffer layer is formed by adding specific elements, such as: Al, Pt, Cr, Co, Y. This buffer layer is commonly addressed as the bond coat (BC).

Improving the BCs is regarded as the highest priority for emerging TBC systems; in fact there is evidence that most of the TBC failures are related to the TGO and its interfacial separation. The common mode of failure is based on a partial buckling and subsequent spallation of the coating from the superalloy, and intuitively it can be understood that even the most sophisticated TBCs are not performing efficiently if they do not remain adherent to the turbine.

The use of Ru-containing BCs has been indicated as a promising alternative to (Ni,Pt)Al, which represents so far the most suitable material for BCs. It has been suggested that the utilization of platinum group metals (PGM) in the bulk buffer layer minimizes the interdiffusion with the superalloy. In particular, stoichiometric RuAl has a very good room temperature hardness and toughness. It possesses a high melting point, a coefficient of thermal expansion (CTE) close to that of α-Al_2O_3 and a good creep resistance. All

these characteristics render this alloy a potential candidate for high temperature applications.

The main objective of this thesis is to perform fundamental studies on the oxidation behaviour of polycrystalline RuAl bulk material.

All the experiments in this study were conducted on near stoichiometric polycrystalline RuAl (B2 structure) obtained by arc-melting and induction-melting. Mainly all the oxidation experiments were conducted isothermally at 1100 ˚C, which represents the desired working temperature for BCs used in TBC systems.

The oxidation experiments lasted for different times ranging from 0.1 to 500 h. Particular attention was paid to short oxidation times in order to detect whether transient alumina was formed at the initial oxidation stages.

Different oxidizing atmospheres have been used (air, and oxygen plus argon mixture) in order to detect possible formations of nitrides, which have been observed during the oxidation on other alumina-former alloys.

The surfaces of the RuAl samples were prepared prior to oxidation in two different ways: (i) by polishing, and (ii) by grinding. The choice of using 600SiC paper for grinding the samples was motivated by the wish of getting closer to the real working conditions.

In addition, thermogravimetric analyses (TGA) and X-ray diffraction (XRD) were performed during oxidation in order to investigate in-situ the growth of the TGO.

The oxidized samples were characterized using XRD, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM).

The results showed the formation of an α-Al_2O_3 layer on top of a δ-Ru layer. The δ-Ru phase forms during oxidation because of the depletion of Al in the RuAl substrate. In fact RuAl has a small stoichiometric gap, which induces a fast phase transformation due to the Al depletion. After oxidation a compositional modulation was observed in the RuAl substrate, which may rise from a self-rearrangement of the Al vacancies prior to the transformation to δ-Ru phase. This may suggest an orientation influence of the RuAl upon the δ-Ru formation.

Cross section investigations of the oxide scale presented an equiaxed morphology next to the gas phase and a columnar morphology next to the δ-Ru phase. There is evidence, which suggests a growth mechanism of the TGO based on a simultaneous inward diffusion of oxygen and an outward diffusion of Al.

The formation of α-Al_2O_3 needles has also been observed at the gas/oxide interface. No transient crystalline alumina has ever been detected after the performed oxidations. It is suggested that the early-formation of the δ-Ru phase enhances the nucleation of α-Al_2O_3.

During the early stages of the oxidation the microstructure of the scale is already well defined, showing the δ-Ru and the α-Al_2O_3 layers. Interface instability between these layers and evaporation of gaseous Ru-oxides lead to the formation of large elongated cavities and alternating α-Al_2O_3/δ-Ru layers.

The δ-Ru layer acts as a diffusion barrier for Al to migrate from the RuAl substrate to the oxide scale, and consequently renders the interface between the oxide and the metallic Ru unstable. In fact any inward protuberance of the interface shortens the diffusion distance, resulting in a favorite growing site. The wavy oxide/δ-Ru interface and the stresses, induced by the oxide growth and the δ-Ru formation, enhance the formation of cracks in the brittle δ-Ru layer.

Cracks in the δ-Ru layer act as free paths for oxygen to diffuse. Due to the low solubility of O in the δ-Ru phase, the oxide grows preferentially at the crack-sites and at the δ-Ru/RuAl interface. Therefore, the cracking of the δ-Ru layer represents the way through which oxygen can pass through, embedding the δ-Ru and creating the multilayer morphology. The growth of the oxide across the δ-Ru layer renders the TGO wavy and develops out-of-plane stresses, which may induce cracks in the oxide.

Once the δ-Ru is embedded in the α-Al_2O_3, it can form cavities because of the evaporation of its gaseous Ru-oxides (RuO_3 and RuO_4), which have a high partial pressure at 1100 ˚C. The gaseous Ru-oxides are supposed to find their way out through grain boundaries and cracks in the α-Al_2O_3 scale.

An amorphous oxy-nitride (Ru-Al-O-N) can be detected in the cavities after oxidation in air. This material is the outcome of the oxidation of the δ-Ru phase. Compared to the oxidation in O_2 plus Ar, the oxidation in air showed a much less severe evaporation of

gaseous Ru-oxides. It is proposed that N strongly reduces the evaporation rate of the gaseous Ru-oxides by enhancing the stability of this amorphous phase.

In-situ measurements of Debye-Scherrer diffraction patterns from α-Al_2O_3 and δ-Ru phases have been recorded during oxidation. The elliptical distortion of the diffraction rings has been analyzed in order to determine the in-plane strain.

The results showed that the stress in the α-Al_2O_3 is compressive at all times, with the largest stress appearing in early oxidation. This is in agreement with the fact that no transition aluminas have been observed. In fact, for alumina-formers at 1100 ˚C, a large tensile stress is commonly seen, which results from the θ to α phase conversion of the initial oxide. The residual stress, which develops during cooling in the oxide scale, is relatively small compared to other alumina-former alloys. In fact, as mentioned, the thermal expansion coefficients (CTE) of α-Al_2O_3 and RuAl are relatively comparable. The in-plane stress, calculated for the δ-Ru phase, is obtained for two different orientations and the measured stresses behave differently during the oxidation.

In conclusion, the high-temperature oxidation of polycrystalline RuAl presented properties, which are very advantageous for a potential BC, such as (i) the direct establishment of α-Al_2O_3 during oxidation, and (ii) the relatively small stresses developed by the TGO during oxidation and cooling. But the formation of the δ-Ru layer beneath the oxide scale appears detrimental for the TGO formation, because the evaporation of RuO_3 and RuO_4 does not allow a compact oxide to form.

Possible alternative routes to take advantage of the “good” properties of the Ru-containing alloys are: (i) to investigate alloying elements, which prevent the formation of the δ-Ru phase, and (ii) to investigate the oxidation of RuAl on specific grain orientation, since evidences have been observed, which suggested a possible orientation-influence of the RuAl substrate.

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist bekannt, dass die Effizienz von Gasturbinen von der Arbeitstemperatur abhängt. Daher hat man in den letzten Jahrzehnten Untersuchungen an Legierungen mit höherem Schmelzpunkt und besseren mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Eine erhebliche Verbesserung lieferte die Anwendung von multifunktionellen Beschichtungen, welche den thermo-chemischen Widerstand der einzelnen Komponenten erhöhen. Wärmedämmschichtsysteme (TBC) wurden zunächst eingeführt um die Haltbarkeit der metallischen Komponenten zu verbessern. Heute nutzt man die Tatsache, dass man sie bei höheren Temperaturen einsetzen kann.

In den heutigen Systemen, wird die thermische Isolierung durch eine äußere Y_2O_3, teilweise mit Zirkonium stabilisierte Schicht (YSZ), gewährleistet. Neben dieser Schicht wird eine weitere benötigt, um die darunter liegende Legierung vor thermischer Oxidation zu schützen, da die poröse YSZ Schicht Sauerstoffdiffusion zulässt. Dieser chemische Schutz wird durch eine dünne α-Al_2O_3 zwischen dem Metall und der thermischen Barriere gewährleistet. Diese Schicht wächst während der Oxidation und deshalb nennt man sie thermisch wachsende Oxidschicht (TGO). Diese TGO- Schicht stellt eine Diffusionsbarriere für den Sauerstoff dar. Zu diesem Zweck wird auf das Bauteil zunächst eine metallische Haftvermittlerschicht (Bond Coat BC) aufgebracht, die während der TBC Beschichtung eine thermisch wachsende Oxidschicht ausbildet. Die Haftvermittlerschicht enthält Elemente wie Al,Pt, Cr, Co und Y .

Eine Verbesserung dieser BC´s stellt einen Schwerpunkt bei der Herstellung der TBC Systeme dar, weil die meisten Ausfälle durch eine Trennung an den Grenzflächen Metall-BC oder BC-TGO zustande kommen. Die Hauptursache der Ausfälle ist eine teilweise Knickung und die nachzufolgende Abplatzung der Schicht von der Superlegierung.

Die Anwendung von BCs, die Ru enthalten, hat sich als eine vielversprechende Alternative zu (Ni, Pt)Al erwiesen. Es wurde angenommen, dass Anwenden von Platingruppe Metallen in der Buffer-Schicht die Interdiffusion mit der Superlegierung minimiert. Die stöchiometrische Zusammensetzung von RuAl besitzt eine sehr gute Härte und Zähigkeit bei Raumtemperatur. Desweiteren besitzt RuAl einen hohen Schmelzpunkt, eine gute Kriechbeständigkeit sowie einen themischen

Ausdehnungskoeffizienten, der in der Größenordnung des α- Al_2O_3 liegt. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es ein guter potentieller Kandidat für Hochtemperaturanwendungen. Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, das Oxidationsverhalten von RuAl zu untersuchen.

Alle Experimente wurden an nahezu stöchiometrischem RuAl durchgeführt , welches durch Lichtbogenofenschmelzen und Induktionsschmelzen hergestellt wurde. Alle Oxidationsexperimente wurden isotherm bei 1100 °C durchgeführt. Dies ist die übliche Arbeitstemperatur von BCs, welche in TBCs verwendet werden.
Die Dauer der Oxidationsexperimente variierte von 0.5-500h. Besondere Beachtung wurde den Kurzzeituntersuchungen gewidmet, um zu beobachten, ob sich während der ersten Oxidationsstufen besondere Oxide des Aluminiums bilden.
Unterschiedliche Oxidationsathmosphären wurden verwendet (Luft , sowie eine Sauerstoff-Argonmischung) um die Enstehung möglicher Nitride zu beobachten. Diese wurden schon bei bei anderen Al-bildenden Legierungen beobachtet.
Die Oberflächen der RuAl Proben wurden vor dem Versuch in folgender Weise präpariert: (i) Polieren,(ii) Schleifen. Bei den geschliffenen Proben wurde 600SiC Papier für das Schleifen verwendet, um näher an den Realbedingungen zu sein. Bei den polierten Proben wurde mit Diamant bis Körnung 1 µm poliert.
Zusätzlich wurden thermogravimetrische Untersuchungen und Röntgenuntersuchungen durchgeführt, um das insitu-Wachstum der TGO-Schicht zu beobachten. Die oxidierten Proben wurden mit XRD, REM und TEM untersucht.

Die Ergebnisse zeigten die Bildung einer α-Al_2O_3 -Schicht über einer δ-Ru -Schicht, Das δ-Ru bildet sich während der Oxidation infolge einer Al-Verarmung des RuAl-Grundwerkstoffes. Wegen des geringen Löslichkeitsbereiches der Phase RuAl geschieht der Übergang zum Ru-Mischkristall sehr schnell. Nach der Oxidation wurde eine Modulation der Zusammensetzung im Grundwerkstoff gefunden. Diese kommt durch Selbstorganisation der Leerstellen, die durch Al-Ausdiffusion entstanden sind, zustande. Dies legt einen Zusammenhang zwischen der Orientierung einzelner Al-Körner und der Bildung von δ-Ru nahe.

Querschliffuntersuchungen des Oxides zeigten aequiaxiales Wachstum an der Außenseite und Stengelkristallwachstum zum δ-Ru hin. Der ableitbare Wachstumsmechanismus des TGO besteht darin, dass es eine Eindiffusion von Sauerstoff und eine Ausdiffusion von Aluminium gibt.

Das Wachstum von α-Al_2O_3 -Nadeln an der Atmosphärenseite wurde ebenfalls beobachtet. Andere Aluminiumoxide als α-Al_2O_3 wurden zu keiner Zeit der Oxidation gefunden. Es wird angenommen, dass die frühe Bildung von δ-Ru die Keimbildung von α-Al_2O_3 begünstigt.

Während der Frühphase der Oxidation wird das Gefüge der Schicht schnell mit δ-Ru und α-Al_2O_3 -Lagen ausgebildet. Grenzflaecheninstabilitaet zwischen diesen Lagen und die Abdampfung von Ru-Oxiden führt zur Bildung großer, lang gestreckter Poren und den abwechselnden Lagen von α-Al_2O_3 und δ-Ru.

Die δ-Ru -Lagen wirken als Diffusionssperre für Al und destabilisieren die Grenzfläche zum Oxid hin. Protuberanzen des Oxids in Richtung Grundwerkstoff verkürzen den Diffusionsweg und verstärken sich dadurch selbst. Die wellenförmige Grenzfläche zwischen Oxid und δ-Ru und die Spannungen fördern die Rissbildung im spröden δ-Ru.

Risse in der δ-Ru -Schicht wirken als bevorzugte Diffusionspfade für Sauerstoff. Wegen der schlechten Diffusion von Sauerstoff im Ru-Mischkristall wächst das Oxid bevorzugt in Rissen und an der Grenzfläche Ru-RuAl. Das Risswachstum wird deshalb als wesentlicher Mechanismus für die Bildung der Mehrlagenoxide angesehen. Das Wachstum des Oxids entlang der δ-Ru -Lagen wird deshalb wellenförmig und die Spannungen bilden sich nicht in einer Ebene aus. Dies wiederum kann zu Rissen im Oxid führen.

Sobald δ-Ru von α-Al_2O_3 eingeschlossen, können sich bei Oxidation an Luft Poren wegen des Abdampfens von Ru-Oxiden (RuO3 und RRuO4) bilden. Diese Oxide haben bei 1100C einen hohen partiellen Dampfdruck. Es wird angenommen, dass die Gase entlang von Korngrenzen und Rissen im Oxid entweichen können.

In den Poren wurde nach Oxidation ein amorphes Oxinitrid (Ru-Al-O-N) gefunden. Im Vergleich zu einer Oxidation in Sauerstoff mit Argon wurde bei Oxidation an Luft weniger Abdampfung von Ru-Oxid gefunden. Es wird angenommen, dass Stickstoff die Abdampfrate durch die Bildung des Oxinitrides nennenswert heruntersetzt.

Es wurden Insitu-Messungen mit Debye-Scherrer-Technik während der Oxidation durchgeführt. Die elliptische Verzeichnung der Beugungsringe wurde zur Ermittlung der Spannungen ausgewertet.

Die Ergebnisse zeigten, dass im α-Al_2O_3 stets Druckspannungen vorliegen. Dabei liegen die höchsten Spannungen im Frühstadium der Oxidation vor. Diese Ergebnisse stimmen damit überein, dass beim Anfangsstadium keine anderen Oxide gefunden wurden. Bei anderen Legierungen, die bei Aluminiumoxidbildung bei 1100C einen Übergang von T zu α-Al_2O_3 durchmachen, werden in der Regel Zugspannungen gefunden. Die nach der Abkühlung im Oxid verbleibenden Spannungen sind im Vergleich zu α-Al_2O_3 auf anderen Hochtemperaturwerkstoffen niedrig. Dies liegt daran, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxid und RuAl annähernd gleich sind. Die ebenen Spannungen wurden für δ-Ru in zwei Orientierungen berechnet. Die wahren Spannungen, die während der Oxidation auftreten, weichen davon vermutlich wegen einer Orientierungsabhängigkeit ab.

Zusammenfassend zeigte die Hochtemperaturoxidation von polykristallinem RuAl Eigenschaften, die ein Potential für einen Einsatz von RuAl als BC-Material darstellen. Diese bestehen (i) darin, dass sich α-Al_2O_3 direkt während der Oxidation bildet und (ii) darin, dass sich bei der TGO-Bildung und bei der anschließenden Abkühlung wenig Spannungen aufbauen. Die Bildung der δ-Ru -Lagen hingegen ist kritisch für die Bildung einer funktionellen TGO-Schicht, weil die Abdampfung der Ru-Oxide kein massives, fehlerfreies Oxid zulässt.

Mögliche weitere Wege, mit denen die hier gefundenen positiven Eigenschaften genutzt werden könnten, wären: Erstens die Untersuchung der Wirkung weiterer Legierungselemente, die die Bildung von δ-Ru unterbinden und zweitens die Untersuchung der Oxidation in Abhängigkeit der Orientierung der Körner des Grundwerkstoffes.