

Hochtemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen

STEFFEN BURK



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 1/2011
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



STEFFEN BURK

Hochtemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen

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

Zugl.: Siegen, Univ., Diss., 2011

Herausgeber:
Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung
Institut für Werkstofftechnik
Paul-Bonatz-Str. 9-11
Universität Siegen
D-57068 Siegen

© Copyright Steffen Burk 2011
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2011
Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

URN:nbn:de:hbz:467-5773
ISSN 2193-5114

**Hochtemperaturoxidation
Molybdän-basierter Legierungen unter
Berücksichtigung von Einflüssen aus
Umgebungsatmosphäre und
legierungstechnischen Maßnahmen**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Dipl.-Wirt.-Ing. Steffen Burk
aus Breidenbach

eingereicht dem
Department Maschinenbau
an der Fakultät IV der Universität Siegen

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

Juni 2011

„nanos gigantium humeris insidentes“
- JOHANNES VON SALISBURY -

Danksagung

Diese Arbeit ist das Ergebnis meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen im Rahmen der durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Forschergruppe 727 „Beyond Ni-Base Superalloys“. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank in besonderer Weise meinem Doktorvater Professor Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ für die Bereitstellung eines spannenden Forschungsthemas, die Schaffung erstklassiger Arbeits- und Forschungsbedingungen und sein stetes Interesse am erfolgreichen Projektfortschritt. Auch danke ich Professor Dr.-Ing. Martin Heilmaier für die stets angenehme Zusammenarbeit im Rahmen der Forschergruppe und darüber hinaus für die Übernahme des zweiten Gutachtens dieser Arbeit.

Meinen (ehemaligen) Kollegen am Institut für Werkstofftechnik, insbesondere innerhalb der Arbeitsgruppe Hochtemperaturkorrosion, danke ich für das familiäre Arbeitsklima. Im Besonderen gilt mein Dank Dipl.-Ing. Bronislava Gorr für die fruchtbare Zusammenarbeit in den vergangenen vier Jahren. Dr.-Ing. Carsten Müller-Bollenhagen, M.Sc. Ravisankar Naraparaju („Kollega“) und M.Sc. Teodolito Guillén danke ich für Freundschaft, Diskussionsbereitschaft und moralische Auferbauung in Phasen der Frustration. Den technischen Mitarbeitern am Institut für Werkstofftechnik sei für fachliche und organisatorische Unterstützung gedankt. An dieser Stelle sei besonders Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer zu nennen, der bei technischen Problemen stets eine Lösung wußte. Weiterhin danke ich den Studenten, die in Form wissenschaftlicher Arbeiten oder als HiWis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sei Thomas Mandel hervorgehoben.

Dipl.-Min. Marie-Christin Bölit (Lehrstuhl metallische Werkstoffe, Universität Bayreuth) und Dipl.-Ing. Timo Depka (Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft, Ruhr-Universität Bochum) gilt mein Dank für ihre Unterstützung bei der Herstellung von TEM-Lamellen und während der Durchführung von TEM-Untersuchungen. Dipl.-Chem. Hisham Abu Samra (Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie, Universität Siegen) danke ich für seine Einführung in die Raman-Spektroskopie, Dipl.-Chem. Christian Pritzel (Institut für Bau- und Werkstoffchemie, Universität Siegen) für die Durchführung von DSC- und Massenspektrometernmessungen. Dr. Michael Auinger (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf) sei für die gute Zusammenarbeit bei der Umsetzung der inneren Oxidation in ein Simulationsmodell gedankt. Auch danke ich Dr.-Ing. Manja Krüger (Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Universität Magdeburg) für die Versorgung mit Probenmaterial.

Furthermore, I want to express my gratitude to Dr. Triplicane „TAP“ Parthasarathy (Wright Patterson Air Force Base, Dayton, USA) for fruitful scientific discussions.

Ein herzliches Dankeschön gilt Dr. Michael Weis für seine kritische Durchsicht und Kommentare während der Fertigstellung dieser Arbeit.

Persönlichen Dank möchte ich meiner Familie aussprechen. Meinen Eltern danke ich in vielerlei Hinsicht, besonders dafür, dass sie meine Ausbildung in selbstverständlicher Weise ermöglichten. Meiner großartigen Frau Andrea danke ich für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihr Vertrauen - am meisten aber für ihre Liebe.

Siegen, im November 2011

STEFFEN BURK

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Molybdän-basierte Legierungen	7
2.1 Thermodynamik und metallphysikalische Eigenschaften	7
2.1.1 Refraktäre Metalle	7
2.1.2 Binäre Randsysteme Mo-Si und Mo-B	7
2.1.3 Ternäres Legierungssystem Mo-Si-B	9
2.2 Verfahren der Legierungsherstellung	11
2.2.1 Schmelzmetallurgie	11
2.2.2 Pulvermetallurgie	13
2.2.3 Phasenstabilität pulvermetallurgischer Mo-Si-B-Legierungen	15
2.3 Mechanische Eigenschaften	17
2.4 Legierungselementeinfluss und Phasenstabilität	20
3 Thermodynamik und Kinetik von Metall-Sauerstoff-Reaktionen	25
3.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen	25
3.1.1 Chemische Thermodynamik und thermodynamisches Gleichgewicht	25
3.1.2 Kinetik und Oxidationsmechanismen	27
3.1.3 Volumendiffusion in Festkörpern	30
3.1.4 Transportphänomene in Metalloxiden	33
3.1.5 Analytische Beschreibung der inneren Oxidation	35
3.2 Innere Oxidation von intermetallischen Verbindungen	38
3.3 Literaturkenntnisstand zum Oxidationsverhalten von Molybdän-basierten Legierungen	39
3.3.1 Oxidation von Molybdän	39
3.3.2 Oxidation von Silizium und Bor	40
3.3.3 Binäres System Mo-Si	41
3.3.4 Ternäres System Mo-Si-B	44
4 Werkstoffe und experimentelle Durchführung	49
4.1 Werkstoffe und Versuchsaufbau	49
4.1.1 Werkstoffe	49
4.1.2 Versuchsaufbau und Thermoanalyse	50

4.2	Mikrostrukturuntersuchungen	52
4.2.1	Analytische Rasterelektronenmikroskopie	52
4.2.2	Probenzielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl	52
4.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	53
4.3	Röntgendiffraktometrie	54
4.4	Raman-Spektroskopie	55
5	Hochtemperaturoxidation ternärer Molybdän-basierter Legierungen	57
5.1	Ergebnisse zum Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen	57
5.1.1	Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung	58
5.1.2	Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur	60
5.2	Diskussion des Oxidationsverhaltens ternärer Mo-Si-B-Legierungen	63
5.2.1	Temperatureinfluss	63
5.2.2	Konzentration der Legierungselemente und Mikrostruktur	70
5.2.3	Einfluss einer Voroxidation in statischer Laborluft	74
6	Mikro- und Makrolegierungseffekte	77
6.1	Literaturüberblick	77
6.1.1	Mikrolegieren	77
6.1.2	Makrolegieren	78
6.2	Mikrolegieren am Beispiel von Zirkon	79
6.2.1	Vergleich des Oxidationsverhaltens der beiden Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr	80
6.2.2	Oxidationsprodukte bei sehr hohen Temperaturen	85
6.2.3	Ergebnisse der Langzeitoxidation bei 1100 °C	88
6.2.4	Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr	91
6.3	Einfluss von Chrom	98
6.3.1	Ergebnisse zum Oxidationsverhalten nach dem Legieren mit Chrom	99
6.3.2	Diskussion des Einflusses von Chrom	104
6.4	Einfluss von Titan	106
6.4.1	Voruntersuchungen an der Legierung Mo-37Si-40Ti	107
6.4.2	Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-37Si-40Ti	108
6.4.3	Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti	110
6.4.4	Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti	112
7	Veränderte Umgebungsatmosphäre	113
7.1	Sauerstoffpartialdruck	113
7.1.1	Literaturüberblick zum Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	113
7.1.2	Ergebnisse bei niedrigem und sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck	114
7.1.3	Diskussion des Oxidationsverhaltens bei niedrigem und sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck	124
7.1.4	Einfluss einer Voroxidation bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck	131

7.2	Wasserdampfpartialdruck	133
7.2.1	Literaturüberblick zum Einfluss von Wasserdampf	133
7.2.2	Ergebnisse zum Oxidationsverhalten bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken	135
7.2.3	Diskussion des Einflusses von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr	139
8	Modellierung und Simulation der inneren Oxidation	143
8.1	Vorbetrachtungen und Modellannahmen	144
8.2	Implementierung	148
8.3	Simulation vor dem Hintergrund experimenteller Ergebnisse	152
9	Zusammenfassende Diskussion	155
9.1	Oxidationsmechanismen ternärer Mo-Si-B-Legierungen	155
9.2	Einfluss von Legierungselementen	162
10	Zusammenfassung und Ausblick	165
	Anhang	169
	Literaturverzeichnis	173

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a, c	Gitterparameter
A	Probenoberfläche
a_i	chemische Aktivität der Komponente i
A_T	durch einen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen benetzte Probenoberfläche
c	Konzentration
c^0	Anfangskonzentration
c^s	Oberflächenkonzentration im Diffusionsmodell
c_1	Randkonzentration der diffundierenden Komponente an der Grenzschicht Schicht/Gas
c_2	Randkonzentration der diffundierenden Komponente an der Grenzschicht Metall/Schicht
c_B	Konzentration der Komponente B
c_B^0	Ausgangskonzentration der Komponente B
c_B^{krit}	kritische Konzentration des unedlen Legierungselementes B
c_O	Konzentration des gelösten Sauerstoffs
c_O^s	Konzentration des ungelösten Sauerstoffs an der Legierungsoberfläche
d	Netzebenenabstand
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Frequenzfaktor
D_B	Diffusionskoeffizient des Legierungselementes B
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_O	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff
D_B^{Mo}	Diffusionskoeffizient von Bor in Molybdän
D_O^{Mo}	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Molybdän

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

D_{Si}^{Mo}	Diffusionskoeffizient von Silizium in Molybdän
$D_B^{SiO_2}$	Diffusionskoeffizient von Bor in SiO_2
$D_{Si}^{SiO_2}$	Diffusionskoeffizient von Silizium in SiO_2
D_{Si}	Diffusionskoeffizient von Silizium
e^-	Elektron
E_{H_2O}	Sättigungsdampfdruck
F	Kraft
F_{eigen}	Eigenspannung durch MoO_2 unter Borsilikatschicht
F_k	Kapillarkraft zwischen zwei Sphären
g	Gasphase
g^*	kritischer Volumenanteil des Oxides für den Übergang innere-äußere Oxidation
G	GIBBSsche freie Enthalpie einer Komponente
G_0	molare freie Enthalpie eines reines Elementes
h_m	Strömungsgeschwindigkeit
H	Enthalpie
J	Diffusionsstromdichte
k	BOLTZMANN-Konstante ($k = 1,3806 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
k_i	Verdampfungsrate der Komponente i im Vakuum
k_l	lineare Oxidationskonstante
k_p	parabolische Oxidationskonstante
k'_p	massebezogene parabolische Oxidationskonstante
k'_{pv}	masseverlustbezogene Oxidationskonstante
k_v	Verdampfungsrate
K_p	Massewirkungs- oder Gleichgewichtskonstante
l	Flüssigphase
m	Masse
m_{H_2O}	Teilchenmasse für ein Wassermolekül
m_i	Teilchenmasse der Spezies i
Me	Metall
Me^{2+}	Metall-Kation

MW_i	Molmasse der Spezies i
n	Anzahl der Komponenten eines Systems oder einer Phase
O^{2-}	Sauerstoff-Anion
OH^-	Hydroxid-Anion
p	Druck
p_0	Standarddruck ($p_0 = 101300 \text{ Pa}$)
$p_{B_2O_3}$	Partialdruck von B_2O_3
p_{H_2O}	Wasserdampfpartialdruck
p_i	Partialdruck
p_{MoO_3}	Partialdruck von MoO_3
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
$p_{O_2}(MoO_2)$	Gleichgewichtspartialdruck zur Bildung von MoO_2
$p_{O_2}(MoO_3)$	Gleichgewichtspartialdruck zur Bildung von MoO_3
$p_{O_2}(SiO_2)$	Gleichgewichtspartialdruck zur Bildung von SiO_2
p_{SiO}	Partialdruck von SiO
p_{SiO_2}	Partialdruck von SiO_2
p_t	Absolutdruck
Q	Aktivierungsenergie für Diffusion
r	Keimradius
R	allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R_S	Sphärenradius
s	Festphase
S	Entropie
S_B	Benetzungskraft
t	Zeit
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
V	Oxidvolumen einer Probe
V_{Leg}	Molvolumen einer Legierung
V_{Ox}	Molvolumen eines Oxides
V_T	durchschnittliches Volumen eines $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Tropfens

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

x	Positionskoordinate im kartesischen Koordinatensystem
x_i	Molenbruch einer Komponente i
X	Schichtdicke

Griechische Symbole

γ	dimensionsloser Parameter
γ_w	Wärmeausdehnungskoeffizient
γ_{LV}	Grenzflächenspannung Flüssigphase-Gasphase
γ_{SL}	Grenzflächenspannung Festphase-Flüssigphase
γ_{SV}	Grenzflächenspannung Festphase-Gasphase
ΔG	freie Bildungsenthalpie
ΔG^0	freie Standardbildungsenthalpie
ΔG_v	freie Keimbildungsenthalpie
Δm	Masseänderung
η	Viskosität
θ	Kontaktwinkel
Θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (BRAGG-Winkel)
κ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	chemisches Potenzial
μ_i	chemisches Potenzial der Komponente i
μ_i^0	Standardbildungspotenzial
v	stöchiometrischer Koeffizient
v_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ξ	Reaktionsfront/Ausscheidungstiefe
ρ	Dichte
ρ_{H_2O}	absolute Luftfeuchte/Wasserdampfdichte
σ	Grenzflächenenergie
ϑ_d	Taupunkt
ϕ	relative Luftfeuchtigkeit
Ω	spezifisches Oxidvolumen

Abkürzungen

BDTT	Spröd-Duktil-Übergangstemperatur (engl. Brittle to Ductile Transition Temperature)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Backscattered Electrons)
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CIP	Kaltisostatisches Pressen (engl. Cold Isostatic Pressing)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)
GID	Streifender Einfall (engl. Grazing Incidence Diffraction)
HAADF	ringförmiger Dunkelfelddetektor (engl. High Angle Annular Dark Field)
HIP	Heißisostatisches Pressen (engl. Hot Isostatic Pressing)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
krz	kubisch-raumzentriert
MK	Mischkristall
ML	Mechanisches Legieren
MS	Massenspektrometer
MSB	Magnetschwebewaage (engl. Magnetic Suspension Balance)
PM	Pulvermetallurgie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SDD	siliziumgedrifteter Detektor (engl. Silicon Drift Detector)
SE	Sekundärelektronen (engl. Secondary Electrons)
SM	Schmelzmetallurgie
SP	Schmelzpunkt
TBC	Wärmedämmschicht (engl. Thermal Barrier Coating)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

TET	Turbineneintrittstemperatur (engl. Turbine Entry Temperature)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UFG	Ultrafeinkörnige Matrix (engl. Ultra Fine Grained)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

1 Einleitung und Zielsetzung

Erst die Entwicklung geeigneter Turbinenriebwerke für die Luftfahrt in den 1930er Jahren durch VON OHAIN und WHITTLE führte zur modernen zivilen Massenluftfahrt [1]. Die Grundlage fortwährender technischer Weiterentwicklung ermöglichte einen enormen gesellschaftlichen wie wirtschaftlichen Wandel. Diese Dynamik wird auch in Zukunft durch globale Vernetzung der Volkswirtschaften und kontinuierliches Wachstum des „global village“ ungebremst voranschreiten. Betrug das weltweite Flugaufkommen 2005 noch zwei Milliarden Passagiere, so ist bereits im Jahr 2020 von vier Milliarden zu befördernden Passagieren auszugehen [2, 3]. Vor dem Hintergrund der Schonung fossiler Ressourcen ist die technische Entwicklung effizienter und leistungsstarker Antriebe eine zentrale Anforderung.

Moderne Nickelbasis-Superlegierungen der vierten Generation, welche die Basis dieser Entwicklung bilden, blicken auf nunmehr 70 Jahre Entwicklungsgeschichte zurück. Aufgrund ihrer Schmelztemperatur ($T_m \approx 1350 \text{ }^\circ\text{C}$) ist das Einsatzpotential bei dauerhaften Belastungen auf Temperaturen bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt. Bereits bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur Vergrößerung und Floßbildung der Festigkeit steigernden γ' -Phase, oberhalb von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ findet vollständige Auflösung statt [4, 5]. Um die Superlegierungen dennoch bei Temperaturen oberhalb von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzen zu können, wird Kühlluft, teilweise bis zu 20% der vom Kompressor zugeführten Luft, aktiv durch die Turbinenschaufeln geleitet [6]. Wärmedämmschichten (TBC, engl. Thermal Barrier Coating) bewirken eine zusätzliche Abschirmung aber auch einen erheblichen Wirkungsgradverlust (s. Abbildung 1.1) [7].

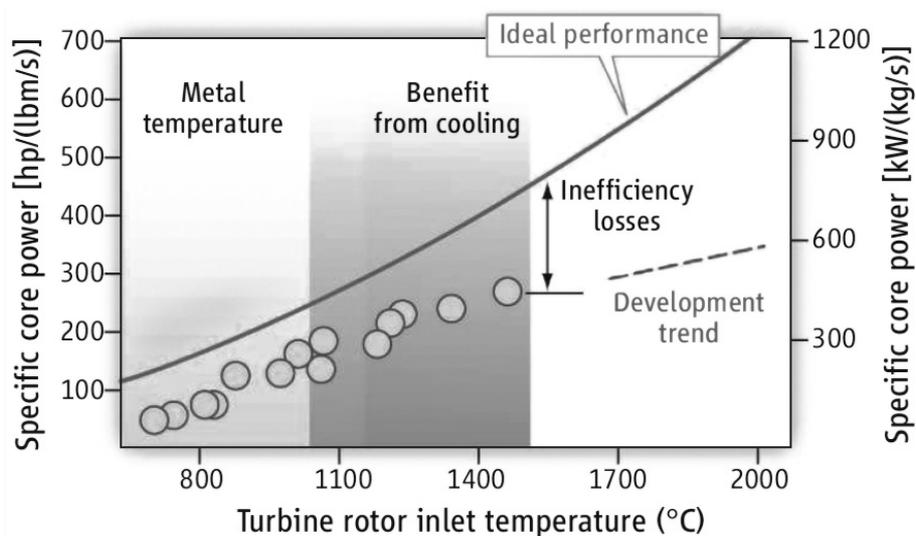


Abbildung 1.1: Entwicklungstendenzen für Flugtriebwerke auf Nickel-Basis seit 1950: Spezifische Leistung in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur [7].

1 Einleitung und Zielsetzung

Um den weiterhin steigenden Mobilitätsbedarf zu decken und Ressourcen zu schonen, sind somit Hochtemperaturwerkstoffe erforderlich, die jenseits von 1100 °C dauerhaft ungekühlt verwendbar sind. Diese müssen für strukturelle Anwendungen dem Anforderungsprofil hoher Zuverlässigkeit, geringen Gewichtes bei gleichzeitig hoher Leistung, Wirtschaftlichkeit und ausreichender Lebensdauer gerecht werden. Seitens der Materialwissenschaft und Werkstofftechnik ergeben sich daraus die Anforderungen einer hohen thermischen Gefüge- und Phasenstabilität, ausreichender mechanischer Eigenschaften (Kriech- und Zeitstandfestigkeit, zyklische und thermische Ermüdungsfestigkeit sowie Duktilität und Zähigkeit) nebst Korrosionsbeständigkeit [8, 9].

Eine Turbine besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten, die betriebsbedingt unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sind. Der Verdichter, welcher aus Verdichterscheibe und -schaufeln besteht, komprimiert die von außen einströmende Luft und besteht üblicher Weise aus ferritischen Stählen oder Titan-Legierungen. Die gängigste Titan-Legierung ist Ti-6Al-4V, welche im Verdichtergehäuse und für Scheiben bis 550 °C zum Einsatz kommt. Die verdichtete Luft strömt in die Brennkammer, wo sie mit Treibstoff gemischt und gezündet wird. Innerhalb der eigentlichen Turbine kann die Expansion heißen Verbrennungsgases in mechanische Arbeit umgewandelt werden. Turbinenteile werden weitestgehend aus Nickelschmiede-, Guss- oder Kobalt-Legierungen gefertigt. Für Scheiben kommt bis 730 °C häufig die Nickel-Legierung IN 718, für Schaufeln vornehmlich IN 100 bzw. SER 99 EK ungekühlt bis 850 °C zum Einsatz [2]. Bei Verbrennungstemperaturen oberhalb von 1000 °C werden seit etwa 1965 neben aktiver Kühlung auch gerichtet erstarrte Nickelbasis-Superlegierungen verwendet. Abbildung 1.2 zeigt die Entwicklungshistorie. Seit einigen Jahren findet auch eine Kombination einkristalliner Nickelbasis-Superlegierungen mit Oxidationsschutzschichten auf Basis von α -Al₂O₃ in Kombination mit Wärmedämmschichten und so genannter MCrAlY-Haftschichten (M = Nickel oder Kobalt) Einsatz.

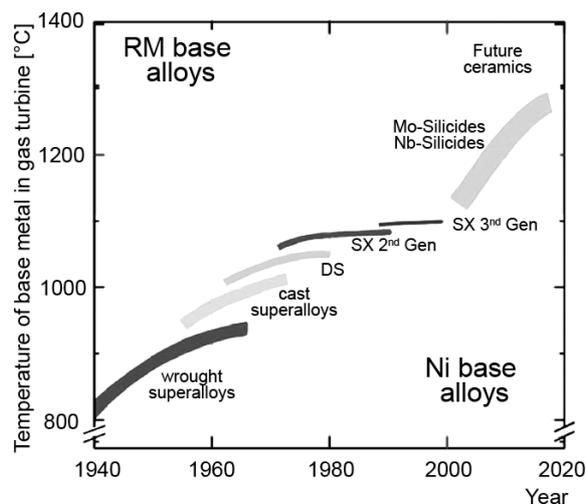


Abbildung 1.2: Historie maximaler Arbeitstemperaturen von Nickelbasis-Legierungen: Über Schmiedeprozesse (wrought) und konventionelle Gießverfahren zur gerichtet erstarrten Erstarrung (D.S.), später einkristalline Legierungen (S.X.) sowie Verbesserungspotential durch Einsatz von Refraktärmetall-Siliziden [10].

Die Effizienz von Flugtriebwerken hängt zum einen vom Vortriebswirkungsgrad, d.h. der Umwandlung der Strömungsgeschwindigkeit in Schub, ab. Dieser kann durch Gewichtsreduktion in Form eines gezielten Einsatzes von Werkstoffen mit geringer Dichte realisiert werden und äußert sich in deutlicher Treibstoffeinsparung. Zum anderen kann der thermische Wirkungsgrad in einfacher Weise durch höhere Turbineneintrittstemperaturen (TET, engl. Turbine Entry Temperature) gesteigert werden. Der Anstieg erhöht das Turbinendruckgefälle und steigert die Leistungsabgabe der Turbine [2]. Für eine Optimierung des thermischen Wirkungsgrades durch Steigerung der Verbrennungstemperaturen jenseits von 1150 °C kommen nur Werkstoffe mit Schmelztemperaturen oberhalb von 2000 °C in Frage. Dieses Anforderungsprofil kann aus wirtschaftlicher Sicht nur von Refraktärmetallen (z.B. Molybdän, Niob, Wolfram), intermetallischen Phasen (z.B. NiAl, TiAl), Keramiken (z.B. SiC, Al₂O₃ und Si₃N₄) oder Kompositen der Genannten erfüllt werden.

Zwar weisen monolithische Keramiken und intermetallische Phasen als Einzelkomponenten hohe Oxidations- und Kriechbeständigkeiten bei geringer Dichte auf, ihre geringe Verformbarkeit und Kerbempfindlichkeit schränken die Anwendung jedoch deutlich ein. Seitens der mechanischen Eigenschaften sind die Refraktärmetalle Molybdän und Niob den Nickelbasis-Legierungen durch ihren hohen Verformungswiderstand bei sehr hohen Temperaturen überlegen. Allerdings kommt es bei Niob oberhalb von 600 °C in Anwesenheit von Sauerstoff zur Bildung einer porösen, nicht-schützenden Nb₂O₅-Schicht, während Molybdän oberhalb von 700 °C zu flüchtigem MoO₃ reagiert [11, 12]. Grundsätzlich besteht Einigkeit, dass gute mechanische Eigenschaften eines Strukturwerkstoffes oberhalb von 1100 °C nur in Form einer Refraktärmetall-Matrix zu realisieren sind [13]. Da der Hochtemperatureinsatz in korrosiver Atmosphäre nicht in monolithischer Form erfolgen kann, sind reaktive Legierungselemente (z.B. Silizium, Aluminium, Chrom) zur gezielten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch Ausbildung oxidischer Schutzschichten notwendig. Für Einsatzbedingungen bei sehr hohen Temperaturen ist Silizium als Legierungselement zu bevorzugen, da SiO₂ bis 1700 °C stabil ist und im Vergleich zu Al₂O₃ eine langsamere Oxidationsrate aufweist [9, 12, 14].

Molybdän bildet aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften das Basiselement innerhalb dieser Arbeit. Im Vergleich zu Niob weist es eine geringere Sauerstoff- und Stickstofflöslichkeit und eine nahezu dreifache thermische Leitfähigkeit (138 gegenüber 52 W·m⁻¹·K⁻¹) sowie einen sehr geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf [7, 8]. Neben Silizium wird Bor als Legierungselement eingesetzt. Eine von BERCZIK vorgeschlagene Referenzlegierung der Zusammensetzung Mo-9Si-8B (Angabe in at.%) führt zur Ausbildung einer dreiphasigen Mikrostruktur aus Molybdän-Mischkristall (Mo(MK)) sowie den intermetallischen Phasen Mo₃Si und Mo₅SiB₂ (auch T2-Phase genannt) [15–17]. Die intermetallischen Phasen ermöglichen durch den überwiegend kovalenten Bindungsanteil neben ihrer Oxidationsbeständigkeit hohe Festigkeiten bei hohen Temperaturen, während ihr teilweiser metallischer Bindungscharakter hohe thermische Leitfähigkeiten und gute Beständigkeit gegenüber thermozyklischen Beanspruchungen garantiert [18, 19]. Seitens der Oxidationsbeständigkeit wirken Silizium und Bor durch Bildung von Borsilikatglas synergetisch. B₂O₃ reduziert die Viskosität der

Oxidschicht in vorteilhafter Weise, um nach anfänglichem Masseverlust durch flüchtiges MoO_3 bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ die flächige Bildung der Glasschicht über die Legierungsoberfläche zu ermöglichen [20–22]. Unterhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ tritt „katastrophale Oxidation“ unter Bildung flüchtiger Oxide auf, was die dauerhafte Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen von $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ bisher deutlich einschränkt.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Teilprojektes „Hochtemperaturoxidationsverhalten und Oxidschichtstabilität“ der DFG-Forschergruppe „Beyond Ni-Base Superalloys“. Sie möchte einen Beitrag zur systematischen und mechanismenorientierten Beschreibung des Hochtemperaturoxidationsverhaltens von Mo-Si-B-Legierungen leisten, um Optimierungsansätze ableiten zu können. Nach der Darstellung des aktuellen Literaturkenntnisstandes von Mo-Si-B-Legierungen, grundlegender theoretischer Begrifflichkeiten zur Hochtemperaturoxidation und experimenteller Techniken in den Kapiteln 2-4 beschreibt Kapitel 5 Ergebnisse an ternären Modelllegierungen variabler Silizium- und Borkonzentrationen im Phasengebiet $\text{Mo}(\text{MK})\text{-Mo}_3\text{Si-T2}$. Die Diskussion soll hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit und der relevanten Oxidationsmechanismen in diesem Phasengebiet und bei Temperaturen zwischen $750\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ geführt werden. Niedrigere Untersuchungstemperaturen sind insofern nicht relevant, da gebildetes Mo-Oxid jenseits von $700\text{ }^\circ\text{C}$ keine Schutzwirkung bietet [23]. Auf Grundlage der Ergebnisse wird eine erste Einschätzung zum Potenzial ternärer Mo-Si-B-Legierungen seitens des Oxidationsverhaltens vorgenommen, auf der die weiteren Entwicklungen in den nachfolgenden Kapiteln aufbauen. Die Optimierung der Legierungszusammensetzungen findet in Rückkopplung mit der mechanischen Eigenschaftsentwicklung statt, die in einem weiteren Forschungsteilprojekt untersucht werden. Dies gilt besonders bei der Betrachtung des Mikrolegierens am Beispiel von Zirkon im ersten Teil von Kapitel 6. Da aufgrund der geringen Konzentration keine geschlossene Oxidschicht gebildet wird, sind Auswirkungen auf die Qualität der Borsilikatschicht und der Mikrostruktur Schwerpunkt der Untersuchungen. Zur gezielten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bei für „katastrophale Oxidation“ kritischen Temperaturen von $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ und potentiell möglicher Dichtereduktion wird im zweiten Teil von Kapitel 6 der Einfluss von Chrom und Titan untersucht. Im Zusammenhang mit Chrom wird die Schutzwirkung einer simultan zur Borsilikatschicht gebildeten Chromoxidschicht bewertet. Durch Legieren mit Titan hingegen findet die Stabilisierung der im Vergleich zu Mo_3Si Silizium-reicheren Mo_5Si_3 -Phase bei gleichzeitig geringerer Dichte statt. Es wird untersucht, inwieweit Mo-Si-B-Ti-Legierungen eine Alternative zu Mo-Si-B-Legierungen darstellen können. Neben dem veränderten Oxidationsverhalten durch Legieren mit zusätzlichen Elementen hängt dieses auch von den Umgebungsbedingungen ab. Kapitel 7 führt die Untersuchung der grundsätzlichen Oxidationsmechanismen aus Kapitel 5 fort und erweitert die Erkenntnisse auf den Einfluss eines reduzierten Sauerstoff- bzw. stark erhöhten Wasserdampfpartialdrucks. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Oxidationskinetik gewöhnlich bis maximal 200 h stattfinden, wird in Kapitel 8 ein Simulationswerkzeug zur Beschreibung innerer Oxidationsvorgänge in Mo-Si-B-Legierungen vorgestellt. Solche Berechnungen sind beispielsweise bei Lebensdauerabschätzungen von Relevanz. Die modellmäßige Beschreibung findet mittels

der Finite-Elemente-Methode statt und gründet sich auf die in Kapitel 5, 6 und 7 gewonnenen Erkenntnisse. Unter Berücksichtigung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes wird die Sauerstoffdiffusion in Abhängigkeit von der realen Mikrostruktur betrachtet. Sie ermöglicht Aussagen über den Einfluss der Borsilikatschicht und Phasenverteilung auf das Langzeitoxidationsverhalten. Aufgrund der Vielzahl untersuchter Legierungen unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wird abschließend in einer zusammenfassenden Diskussion in Kapitel 9 der Versuch einer Verknüpfung der verschiedenartigen Erkenntnisse unternommen, um zu einer abschließenden Bewertung der Oxidationsbeständigkeit ternärer Mo-Si-B-Legierungen in Kapitel 10 zu gelangen.

1 Einleitung und Zielsetzung

2 Molybdän-basierte Legierungen

2.1 Thermodynamik und metallphysikalische Eigenschaften

2.1.1 Refraktäre Metalle

Molybdän als Matrixelement von Mo-Si- bzw. Mo-Si-B-Legierungen zählt neben Chrom und Wolfram zu den kubisch-raumzentrierten (krz) Übergangsmetallen der Nebengruppe VI im Periodensystem der Elemente. Ihre Eigenschaft, bis zu ihrem sehr hohen Schmelzpunkt (SP) keinen kristallografischen Umwandlungspunkt aufzuweisen, prädestiniert sie für einen Einsatz als Hochtemperaturwerkstoffe [24]. Dies gilt ebenfalls für die Übergangsmetalle Vanadium, Niob und Tantal der Nebengruppe V. Zwischen den Gruppen besteht eine nahezu vollständige Mischbarkeit.

2.1.2 Binäre Randsysteme Mo-Si und Mo-B

Die binären Randsysteme Mo-Si und Mo-B, die zum weiterführenden Verständnis im Hinblick auf das Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen relevant sind, wurden bereits in den frühen 1950er Jahren intensiv betrachtet [25–27]. Abbildung 2.1 zeigt das Phasendiagramm im Legierungssystem Mo-Si.

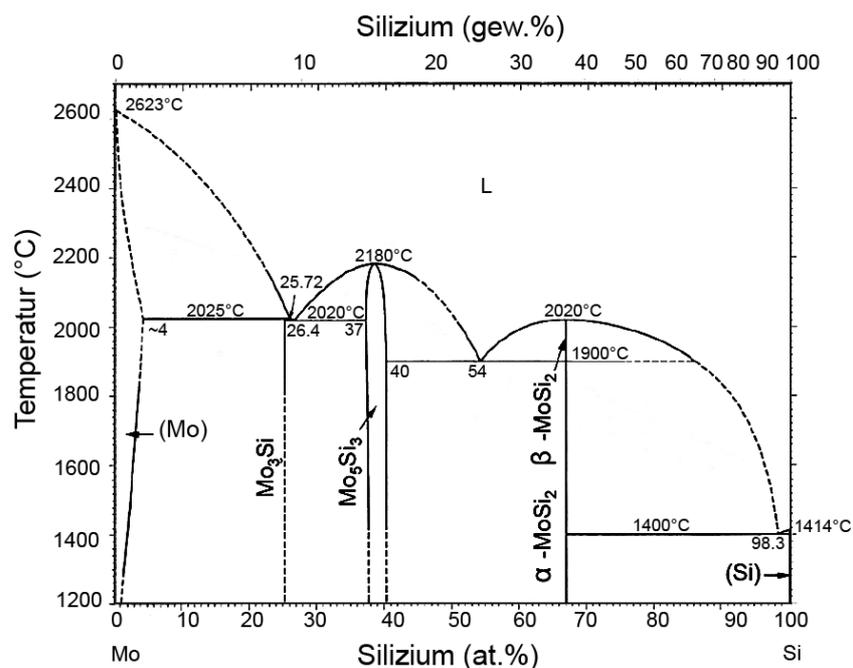


Abbildung 2.1: Binäres Phasendiagramm Mo-Si [24].

2 Molybdän-basierte Legierungen

Mit zunehmendem Siliziumgehalt scheiden sich über dem Mo(MK) die Molybdänsilizide Mo_3Si , Mo_5Si_3 und α - bzw. β - MoSi_2 aus. Die Löslichkeit von Silizium im Mo(MK) beträgt bei 1300 °C etwa 1 at.% und erreicht ihr Maximum von etwa 4 at.% bei der peritektischen Zusammensetzung des Mo_3Si bei 2025 °C. Silizide gehören der Werkstoffklasse der intermetallischen Phasen an. Diese weisen unterhalb T_m langreichweitig geordnete Kristallstrukturen auf, was zu hoher Fernordnung und Bindungsstärke sowie dichten Atompackungen führt. Durch die beschränkte Atombeweglichkeit begründen sich langsame Diffusionsprozesse und hohe Kriechbeständigkeiten [18, 28].

Innerhalb der Werkstoffklasse der Molybdänsilizide gilt gegenüber der Hochtemperaturoxidation beständiges MoSi_2 als historischer Vorfahre für ternäre Mo-Si-B-Legierungen. Seine hohe Sprödigkeit und geringe Kriechfestigkeit schränken die Eignung als Strukturwerkstoff bisher allerdings stark ein. Der technische Einsatz ist auch in Zukunft nicht absehbar [29]. Anwendung findet MoSi_2 bisher als Funktionswerkstoff für Heizleiter, wo es sich durch die Bildung einer SiO_2 -Deckschicht schützt.

In stöchiometrischer Zusammensetzung wurde es erstmalig Anfang des 20. Jahrhunderts von HÖNIGSCHMID synthetisiert und kristallografisch von ZACHARIASEN indiziert [30, 31]. Oberhalb von 1900 °C existiert MoSi_2 in hexagonaler Struktur und weist einen etwas geringeren Siliziumanteil als die tetragonale Modifikation auf. MoSi_2 ist nahezu stöchiometrisch aufgebaut, so dass eine interstielle Löslichkeit für Fremdelemente, beispielsweise Bor im Hinblick auf die Steigerung der Oxidationsbeständigkeit, unwahrscheinlich ist. Dies gilt in ähnlicher Weise für Mo_3Si . Von ROSALES et al. konnte gezeigt werden, dass die Mo_3Si -Phase einen geringen Homogenitätsbereich für Silizium zwischen 24-25 at.% aufweist, demnach etwas unterhalb des stöchiometrischen Wertes liegt [32–35]. Innerhalb der Gruppe der Molybdänsilizide hat die Mo_5Si_3 -Phase (früher fälschlicher Weise als Mo_3Si_2 bezeichnet) den höchsten SP und zeigt von Raumtemperatur (RT) bis SP keine Phasenumwandlung. Mo_5Si_3 besitzt als einziges der genannten Silizide einen ausgedehnten Homogenitätsbereich und ist damit prädestiniert für das Legieren mit Fremdatomen zur Optimierung der Werkstoffeigenschaften. Von NOWOTNY et al. wurde zunächst eine Borlöslichkeit im Gitter der intermetallischen Matrix von 4,5-5 at.% festgestellt, die entweder substitutionell oder über Leerstellen erfolgt. Dieser Befund wurde später von HUEBSCH et al. nach unten auf eine maximale Borlöslichkeit von 2 at.% korrigiert [32, 36].

Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite zeigt das Phasendiagramm im binären Legierungssystem Mo-B. Bei RT liegen die Molybdänboride Mo_2B , α -MoB, Mo_2B_3 und MoB_4 vor. Die Hochtemperaturphasen Mo_3B_2 , MoB_2 sowie β -MoB scheiden sich oberhalb von 1500 °C aus. Die maximale Löslichkeit von Bor im Mo(MK) beträgt rund 1,5 at.% bei einer Temperatur von 2175 °C. Von den Boriden ist grundsätzlich bekannt, dass sie hohe Schmelztemperaturen und Festigkeiten sowie sehr gute Korrosionsbeständigkeit selbst bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C aufweisen, insofern gewünschte Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit besitzen [37, 38].

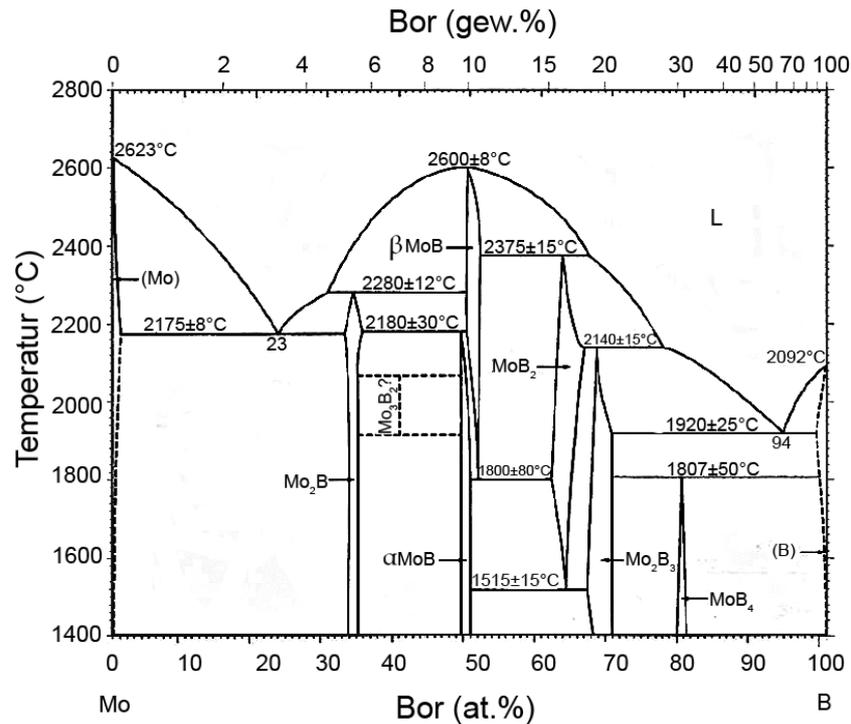


Abbildung 2.2: Binäres Phasendiagramm Mo-B [39].

2.1.3 Ternäres Legierungssystem Mo-Si-B

Eine oxidationsbeständige sowie mit guten mechanischen Eigenschaften ausgestattete Molybdän-Basislegierung erscheint bereits nach der kurzen Analyse einiger weniger Eigenschaften der Legierungssysteme Mo-Si und Mo-B im vorherigen Abschnitt nur über deren Kombination möglich. Die Phasengleichgewichte im Mo-reichen Gebiet des Legierungssystems Mo-Si-B wurden zuerst von NOWOTNY et al. untersucht, später von PEREPEZKO et al. korrigiert und erweitert [32, 40]. Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite zeigt den isothermen Schnitt bei 1600 °C unter zusätzlicher Angabe der Basislegierungs-Zusammensetzungen, die in Kapitel 5 dieser Arbeit auf ihre Oxidationsbeständigkeit untersucht und diskutiert werden.

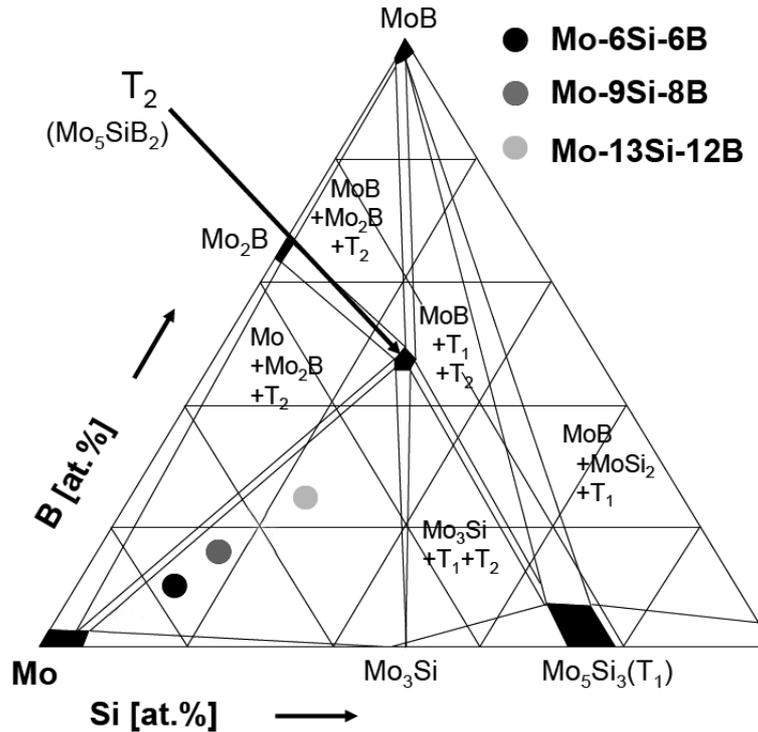
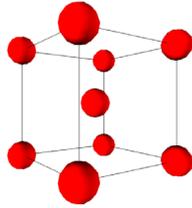
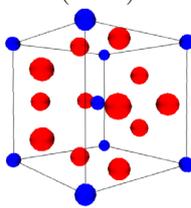
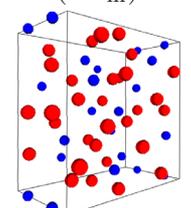
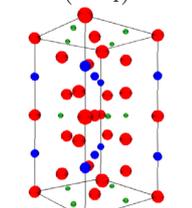


Abbildung 2.3: Isothermer Schnitt durch die Mo-reiche Ecke des ternären Mo-Si-B-Phasendiagrammes bei 1600 °C unter Angabe der in dieser Arbeit untersuchten Grundlegierungszusammensetzungen [32, 40].

Mo_5SiB_2 oder auch T2-Phase genannt, stellt die einzige ternäre Phase im System Mo-Si-B dar und ist wegen seiner Oxidationsbeständigkeit sowie mechanischen Eigenschaften gleichermaßen von Bedeutung. Die T2-Phase steht im Gleichgewicht mit den Siliziden Mo_3Si und Mo_5Si_3 , den Boriden Mo_2B , MoB sowie dem Mo(MK) und stellt das Übergangsglied zwischen den Siliziden und Boriden dar. Sie entsteht aus der Mo_5Si_3 -Phase durch Austausch von Silizium durch Bor zunächst unter Bildung der Mischphase $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{B})_3$. Mit zunehmender Borkonzentration scheidet sich aus der T2-Phase Mo_5B_3 aus [40].

Die T2-Phase weist eine raumzentrierte Gitterstruktur auf, die zuerst von ARONSSON charakterisiert wurde. Dabei besteht eine Elementarzelle mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung aus 32 Atomen (20 Molybdän, 4 Silizium und 8 Bor). Diese können sich auf vier Untergittern befinden, innerhalb derer aber auch Substitution von Silizium durch Bor möglich ist [41]. Von PEREPEZKO et al. konnte gezeigt werden, dass die T2-Phase einen ausgeprägten Homogenitätsbereich entlang der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist. Die Löslichkeit von Silizium und Bor nimmt so mit steigender Temperatur ab, während die Löslichkeit für Molybdän zunimmt [42, 43]. Ein geringer Stabilitätsbereich der T2-Phase garantiert zudem hohe Stabilität des Gefüges bis zu Temperaturen jenseits von 1500 °C. Niedrige Diffusionskoeffizienten, die zwar der thermischen Stabilität zu Gute kommen, erschweren eine Modifizierung des Gefüges [44]. Tabelle 2.1 auf der nächsten Seite zeigt die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Phasen im Mo-Si-B-Legierungssystem.

Tabelle 2.1: Ausgewählte metallphysikalische Eigenschaften relevanter Phasen im Legierungssystem Mo-Si-B (rot = Molybdän, blau = Silizium, grün = Bor) [45–49].

	Mo(MK)	Mo ₃ Si	Mo ₅ Si ₃	Mo ₅ SiB ₂
SP (°C)	2623	2025	2180	> 2100
Gitterstruktur	krz 	kubisch (A15) 	tetragonal (D8 _m) 	tetragonal (D8 ₁) 
theoretische Dichte ρ (g·cm ⁻³)	10,21	8,98	8,24	8,86
γ_w bei RT (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	4,8	6,5	7	6
κ bei RT (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	138	62,8	34,4	48,9
Gitterparameter (pm)	a = 314,72	a = 489,30	a = 964,83 c = 491,30	a = 601,30 c = 1103,2

2.2 Verfahren der Legierungsherstellung

Für die großtechnische Herstellung von Mo-Si-B-Legierungen sollen die im Labormaßstab erzielten Werkstoffeigenschaften in vergleichbarer Weise reproduzierbar sein. Daher ist die Wahl des Herstellverfahrens von entscheidender Bedeutung. Dies hängt zuletzt nicht nur von der technischen Umsetzbarkeit, sondern in hohem Maße auch von wirtschaftlichen Gesichtspunkten ab. Grundsätzlich können bei der Herstellung von Mo-Si-B-Legierungen pulver- und schmelzmetallurgische Verfahren bzw. ihre Verfahrenskombination eingesetzt werden. Die größte Herausforderung besteht dabei in der großtechnischen Einstellung der gewünschten Mikrostruktur, deren Herstellrouten bereits in den 1990er Jahren intensiv beforscht und patentiert wurden [13, 15, 16, 50]. Durch gezielte Variation der Prozessroute kann die Matrix entweder kontinuierlich aus Mo(MK) oder intermetallischen Phasen bestehen.

2.2.1 Schmelzmetallurgie

Die Schmelzmetallurgie (SM) erfordert, dass alle am Herstellprozess beteiligten Elemente in den schmelzflüssigen Zustand überführt werden. Zwar können Phasenanteile, Korngrößen und Homogenität des Gefüges in Grenzen durch eine Variation der Prozessführung angepasst werden, jedoch bleibt ein prinzipielles Problem der Herstellung weiterhin bestehen. Da der SP des Mo(MK) ($T_m \approx 2600$ °C) weit über den beiden intermetallischen Phasen (≈ 2000 °C) liegt, wird dieser immer zuerst erstarren, bevor zum Abschluss auch die bei-

den intermetallischen Phasen eutektisch erstarren. Dies führt zwangsläufig zur Bildung von Mo(MK)-Inseln, die in einem Netzwerk aus den beiden intermetallischen Phasen eingebettet sind und auch durch eine anschließende Wärmebehandlung nicht zusammenfinden. Zusätzlich treten infolge des Abkühlvorgangs Mikro- und Makrorisse auf [51, 52]. Seitens der mechanischen Eigenschaften äußert sich dies in niedrigen Werten der Bruchzähigkeit und hohe Spröd-Duktil-Übergangstemperaturen (BDTT, engl. Brittle to Ductile Transition Temperature) von über 1000 °C [53–55].

Zusätzlich wurde berichtet, dass beim schmelzmetallurgischen Herstellungsprozess selbst nach Wärmebehandlung über mehrere hundert Stunden herstellungsbedingte Boridsegregationen im thermodynamischen Ungleichgewicht zu finden sind [17]. Ergänzende Prozessrouten wie Strangpressen oder isothermes Schmieden zur Optimierung der Mikrostruktur sind aufgrund der hohen Vorwärmtemperatur des Werkzeugs im Bereich von 1800 °C seitens industrieller Sachzwänge nur schwer umzusetzen. Ein von BERCZIK gewählter Ansatz zur Erzielung einer zweiphasigen Mikrostruktur mit kontinuierlicher Mo(MK)-Matrix und dispergiert intermetallischer Phase sieht eine Helium-Rascherstarrung vor, bei der die Schmelze mittels einer Zerstäubervorrichtung zu Pulver verfestigt wird. Nach einer Wärmebehandlung wird das Pulver extrudiert und geschmiedet unter Ausbildung einer kontinuierlichen Mo(MK)-Matrix [56]. Seitens großtechnischer Umsetzung stellt diese Prozessroute trotz optimaler Mikrostruktur ein aufwändiges Verfahren dar. Abbildung 2.4 zeigt exemplarische Mikrostrukturen von Mo-Si-B-Legierungen, die zum einen über eine konventionell schmelzmetallurgische Prozessroute (links) sowie über Helium-Rascherstarrung (rechts) hergestellt wurden.

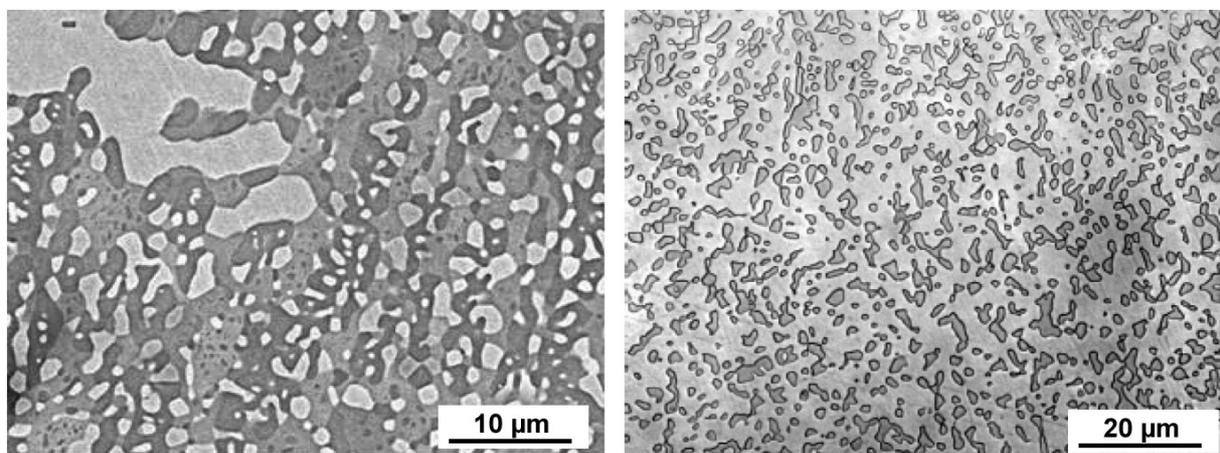


Abbildung 2.4: REM-Mikrostruktur der Legierung Mo-12,5Si-8,5B mit den Phasen Mo(MK)-Mo₃Si-T₂ aus schmelzmetallurgischer Herstellung (links) und REM-Mikrostruktur der Legierung Mo-9Si-8B mit den Phasen Mo(MK)-T₂ über Helium-Rascherstarrung (rechts) [15, 16, 53].

2.2.2 Pulvermetallurgie

Theoretischer und technischer Hintergrund

In der Pulvermetallurgie werden elementare Pulver durch Kompaktieren und Sintern unterhalb T_m zu Halbzeugen oder Formteilen hergestellt, was bei hochschmelzendem Molybdän von Vorteil ist. Seitens der Fertigungstechnik birgt dies zusätzliche Vorteile wie hohe Materialausnutzung und Energieeinsparung bei geometrisch komplexen Strukturen wie Turbinenschaufeln [57]. Die Pulvermetallurgie im Zusammenhang mit Mo-Si-B-Legierungen beschreibt zusammengefasst die Verfahrensschritte des mechanischen Legierens (ML), Kompaktierens, Sinterns und heißisostatischem Pressens (HIP, engl. Hot Isostatic Pressing). Das mechanische Legieren ist erforderlich, weil die Pulver im Rohzustand zumeist nicht verwendbar sind und einer Aufbereitung unterzogen werden müssen. Das Mahlen der Pulvermischungen mit hohem Energieeintrag wurde erstmals von BENJAMIN detailliert untersucht [58, 59]. Durch die intensive mechanische Behandlung kann eine Homogenisierung auf atomarem Niveau erreicht werden.

Neben Planetenkugelmöhlen finden vor allem Attritoren zum Mahlen der Pulver Anwendung. Während des Mahlprozesses kommt es ständig zu Kugel-Pulver-Kugel-Kollisionen. Hohe Mahlkörperenergien führen zur starken Verformung der Pulverpartikel und -kristallite und einer kontinuierlichen Folge von Verschweißungs-, Aufbrech- und Wiederverschweißungsvorgängen [57]. Die kurzzeitig auftretenden Temperaturerhöhungen von einigen hundert Grad Celsius während der Kollisionen ermöglichen Diffusionsvorgänge innerhalb der Pulverpartikel [60]. Wegen des hohen Anteils an Defektenergien führt dies zur Ausbildung von metastabilen Phasen oder durch mechanisch induzierte Zwangslösung zu so genannten übersättigten Mischkristallen [61].

Im Falle der Mo-Si-B-Legierungen werden die Elemente Silizium und Bor im Molybdän während des mechanischen Legierens zunächst zwangsgelöst, um die Ausbildung eines übersättigten Mo(MK) zu ermöglichen. Im nächsten Arbeitsschritt werden die Pulvermischungen kaltisostatisch kompaktiert (CIP, engl. Cold Isostatic Pressing), während bei der nachfolgenden Sinterbehandlung unter H_2 -Atmosphäre die Ausscheidung der intermetallischen Phasen innerhalb einer kontinuierlichen Mo(MK)-Matrix stattfindet. In einem letzten Arbeitsschritt findet die Nachverdichtung des Halbzeugs durch „HIPpen“ statt. Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite zeigt die wesentlichen Unterschiede der beiden Prozesse der Schmelz- und Pulvermetallurgie zur Erzeugung eines Mo(MK).

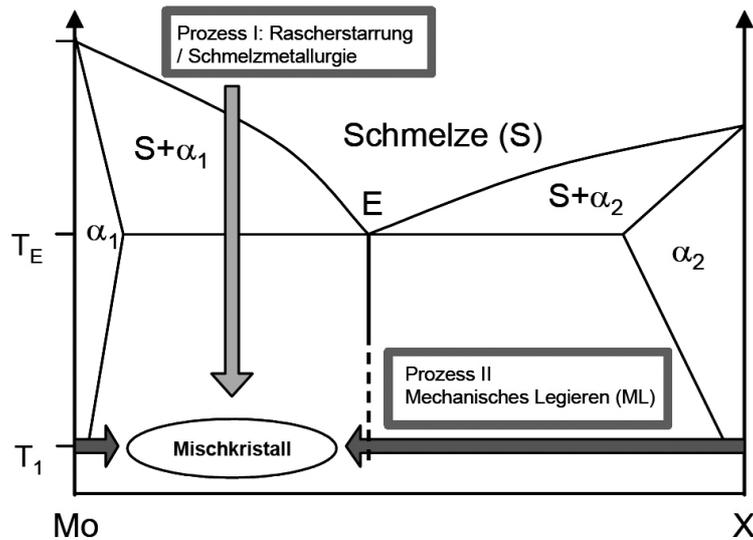


Abbildung 2.5: Schematisches binäres Phasendiagramm zur Darstellung der prinzipiellen Möglichkeiten, einen übersättigten Mo(MK) zu erzeugen [62].

Der Vorteil des Mechanischen Legierens liegt in der industriellen Umsetzbarkeit und der Möglichkeit, ultrafeinkörnige Mikrostrukturen (UFG, engl. Ultra Fine Grained) zu erzielen [62, 63]. Als nachteilig ist die Problematik von Sauerstoffrückständen im Pulver zu sehen, die zu oxidischen Verunreinigungen führen können sowie hohen Porositäten im gesinterten Material, die bei Mo-Si-B-Legierungen eine aufwendige HIP-Nachbehandlung erforderlich machen.

Neben dem Ansatz des mechanischen Legierens wurde von JÉHANNO et al. auch die Gas-Atomisation von Pulver als mögliche Herstellroute zur Erzielung optimaler Mikrostrukturen untersucht, die allerdings nicht zur Ausbildung einer kontinuierlichen Mo(MK)-Matrix führte [55, 64, 65]. Als vielversprechend hat sich ebenfalls eine pulvermetallurgische Prozessroute mit Mo, Si₃N₄ und BN als Ausgangsmaterial erwiesen aufgrund des nur geringen Grades an Sauerstoffverunreinigung [66].

Mikrostrukturen pulvermetallurgischer Mo-Si-B-Legierungen

Als Ausgangsmaterial der in dieser Arbeit untersuchten mechanisch legierten Mo-Si-B-Legierungen werden elementare Pulver mit Reinheitsgraden von 99,95% (Molybdän), 99,9% (Silizium) und 99,6% (Bor) verwendet. Das Ergebnis des Herstellprozesses zeigt Abbildung 2.6 auf der nächsten Seite in Form von FIB-Tomogrammen der in Kapitel 5 auf ihre Oxidationsbeständigkeit untersuchten Modelllegierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B sowie Mo-13Si-12B (at.%).

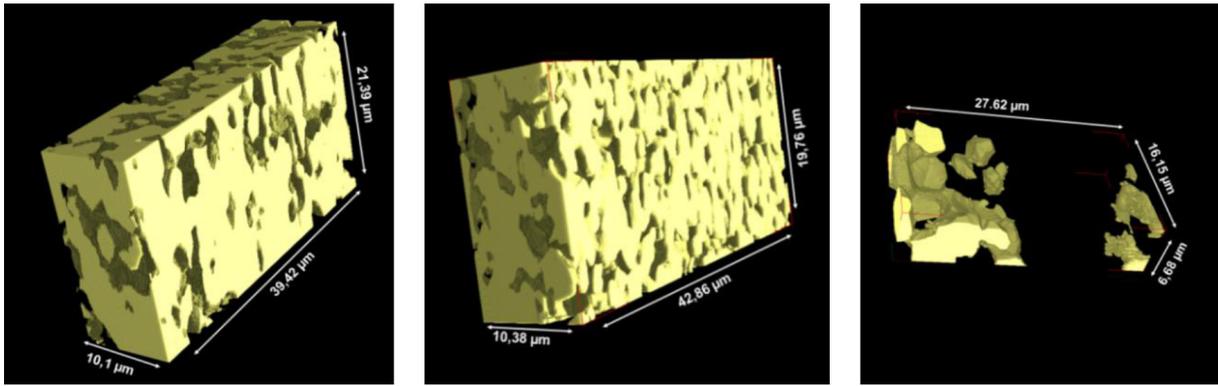


Abbildung 2.6: FIB-Tomogramme untersuchter ternärer Mo-Si-B-Legierungen mit Darstellung des Mo(MK) für die Legierungen Mo-6Si-5B (links), Mo-9Si-8B (mittig) und Mo-13Si-12B (rechts) [67].

Die hohe Sensitivität des Legierungssystems gegenüber Variation des Silizium- und Bor-gehalts führt dazu, dass die Legierungen Mo-6Si-5B und Mo-9Si-8B eine kontinuierliche Mo(MK)-Matrix aufweisen, während die intermetallischen Phasen in diese Struktur eingebettet sind. Bei der Legierung Mo-13Si-12B hingegen wird die Matrix durch die intermetallischen Phasen gebildet, während der Mo(MK) inselartig in diese eingelagert ist. Da durch die FIB-Tomografie keine Unterscheidung zwischen den beiden intermetallischen Phasen vorgenommen werden kann, zeigt Tabelle 2.2 die spezifischen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen in vol.% im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1600 °C.

Tabelle 2.2: Phasenzusammensetzung der mechanisch legierten Legierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B (Angaben in vol.%).

Theoretische Phasenzusammensetzung gemäß dem ternären Phasendiagramm bei 1600 °C (vol.%)			
	Mo(MK)	Mo ₃ Si	Mo ₅ SiB ₂ (T2-Phase)
Mo-6Si-5B	65,0	15,1	19,9
Mo-9Si-8B	49,2	19,9	30,9
Mo-13Si-12B	26,4	25,8	47,8

2.2.3 Phasenstabilität pulvermetallurgischer Mo-Si-B-Legierungen

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung von Superlegierungen besteht in der Sicherstellung einer hohen Phasenstabilität, die das gezielte Design dauerhaft hochtemperaturstabiler Mikrostruktur bereits während der Herstellung ermöglicht. SAKIDJA et al. berichten, dass Diffusionsvorgänge im Legierungssystem Mo-Si-B unterhalb von 1700 °C äußerst langsam und träge verlaufen [44]. Insofern ist es wichtig, die Ausscheidung von Oxidationsbeständigkeit und mechanische Eigenschaften einschränkenden metastabilen Phasen bereits während der Herstellung zu unterdrücken. Im Folgenden werden Argumente aufgezeigt, warum seitens der Legierungsthermodynamik die Pulvermetallurgie gegenüber der

Schmelzmetallurgie bei der Herstellung oxidationsbeständiger Mo-Si-B-Legierungen zu bevorzugen ist.

Langsame Diffusionsprozesse in Mo-Si-B-Legierungen sind vor allem der T2-Phase geschuldet. Platzwechsel zwischen Silizium und Bor werden weitestgehend über den Konzentrationsgradienten im Siliziumuntergitter vorangetrieben. Sie erfordern allerdings hohe Aktivierungsenergien, was durch Versuche an Diffusionspaaren von SUPATARAWANICH et al. gezeigt wurde. Die Ursache wird in der komplexen Kristallstruktur der intermetallischen Verbindungen gesehen [68, 69]. Abbildung 2.7 zeigt ein mit FactSage berechnetes quasi-binäres Phasendiagramm im Legierungssystem Mo-Si-B mit konstanter Borkonzentration von 8 at.-%.

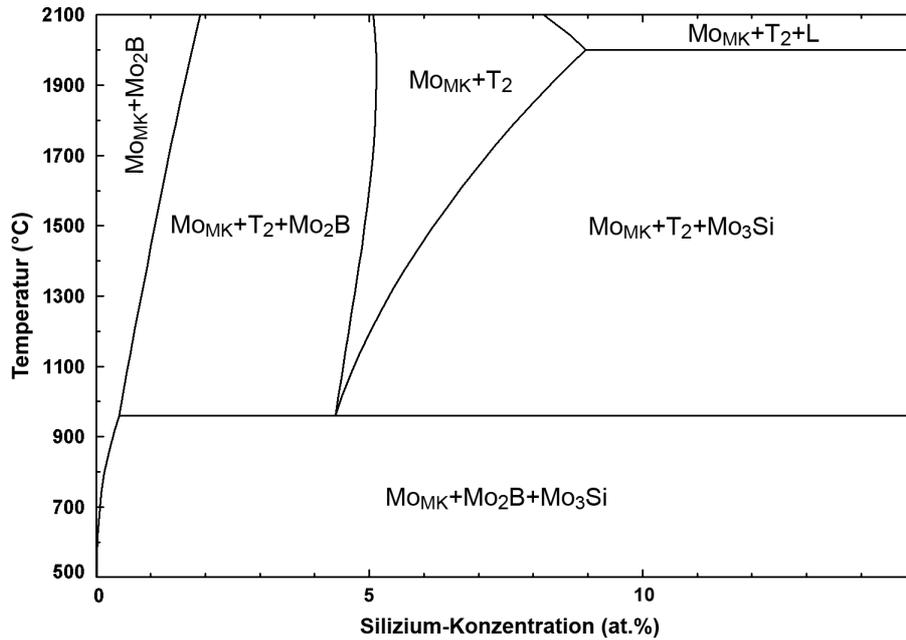


Abbildung 2.7: Berechnetes quasi-binäres Phasendiagramm Mo-Si-B mit variabler Siliziumkonzentration (B = konst. = 8 at.-%).

Oberhalb von 960 °C liegen für die beispielhafte Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B die Phasen Mo(MK), Mo_3Si und T2 vor, während bei niedrigeren Temperaturen und langsamer Abkühlung die T2-Phase zu unerwünschtem Molybdänborid zerfällt. Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes nach schmelzmetallurgischer Herstellung der Legierung sind teilweise Glühzeiten von mehreren hundert Stunden erforderlich, um versprödendes Mo_2B in merklicher Konzentration auflösen zu können [70]. Aufgrund der nicht vorhandenen Erstarrungspfade beim Einsatz der Pulvermetallurgie wird ausschließlich die T2-Phase ausgeschieden. Bei Temperaturen unterhalb von 960 °C befindet sich das System theoretisch betrachtet im thermodynamischen Ungleichgewicht, die langsamen Diffusionsprozesse lassen allerdings erwarten, dass die T2-Hochtemperaturphase dauerhaft stabil bleibt [36]. Für die Beurteilung der Oxidationsbeständigkeit ist diese Feststellung insofern von hoher Relevanz, als dass die Reaktionspartner des Sauerstoffs nur in Form der dreiphasigen Mikrostruktur Mo(MK)- Mo_3Si -T2 zur Verfügung stehen.

Zur Bestätigung der thermodynamischen Betrachtungen wurden Untersuchungen an ternären Mo-Si-B-Legierungen mittels in situ-Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD, engl. High-Temperature X-ray Diffraction) vorgenommen und ergänzend durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) abgesichert. Dazu wurde die Phasenzusammensetzung jeweils bei 1100 °C und bei 950 °C über einen Zeitraum von mehreren hundert Stunden kontinuierlich mit dem Ergebnis aufgezeichnet, dass keine Phasenumwandlung in Form einer Ausscheidung von Mo₂B erkannt wurde. Insofern bestätigt dies die Trägheit der Diffusionsprozesse für die in Tabelle 2.2 auf Seite 15 dargestellten Mo-Si-B-Legierungen. Im Hinblick auf Oxidationsreaktionen unterhalb von 960 °C ist somit davon auszugehen, dass die bei 1600 °C berechneten Legierungszusammensetzungen auch unterhalb von 960 °C gültig sind.

2.3 Mechanische Eigenschaften

Neben der Herstellung einer hochtemperaturstabilen Mikrostruktur und der im Rahmen dieser Arbeit noch zu untersuchenden Oxidationsbeständigkeit stellt die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Mo-Si-B-Legierungen ein weiteres Ziel der Legierungsentwicklung dar. Diese wurden simultan im Rahmen der Teilprojekte der Universitäten Magdeburg und Bayreuth charakterisiert und optimiert. Im Folgenden wird ein Überblick über den Entwicklungsstand unter Berücksichtigung des aktuellen Literaturstandes gegeben. Die neuen Legierungen sollen hinreichende Raumtemperaturzähigkeit, niedrige BDTT sowie akzeptable Kriech- und Ermüdungseigenschaften aufweisen. Dieses Eigenschaftsprofil kann über gezielte Variation der Legierungselementkonzentrationen von Silizium und Bor im ternären Phasengebiet, aber auch über zusätzliche legierungstechnische Maßnahmen (Makro- oder Mikrolegieren) hergestellt werden.

Werkstoffeigenschaften bei tiefen und erhöhten Temperaturen

Das plastische Verformungsvermögen von Hochtemperaturlegierungen wird üblicher Weise über BDTT bewertet. Untersuchungen an binären Mo-Si-Legierungen ergaben nicht nur einen starken Mischkristallhärtungseffekt und Korngrenzversprödung durch Siliziumsegregation, sondern auch eine Erhöhung der BDTT auf Temperaturen oberhalb von 900 °C. Diese Eigenschaften sind im Vergleich zu kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen als nachteilig zu bewerten [71]. Die Duktilisierung des Mo(MK) ist damit eine zentrale Aufgabe der Legierungsentwicklung.

Weitere Duktilität reduzierende Faktoren sind die komplexen Kristallstrukturen der intermetallischen Komponenten sowie die starken Bindungskräfte zwischen den Atomen, was Forschungsergebnisse der Gruppe um AKINC zeigen. Die Kombinationen rein intermetallischer schmelzmetallurgisch hergestellter Legierungen auf Basis von Mo₃Si-Mo₅Si₃-T2 bzw. Mo₅Si₃-MoSi₂-MoB zeigen zwar gute Kriechbeständigkeiten, die Molybdänboride führen allerdings zu starker Versprödung [19, 20, 72].

Eine gezielte Verbesserung der Duktilität kann einerseits über die Herstellroute, andererseits über legierungstechnische Maßnahmen realisiert werden. So wurde von KRÜGER et al. gezeigt, dass BDTT von mechanisch legierten Mo-Si-B-Legierungen mit einer Mo(MK)-Matrix um bis zu 150 K reduziert wird [73]. Der Versuch einer Duktilisierung des Mo(MK) durch Mikrolegieren wurde zuerst von SCHNEIBEL et al. durch Mikrolegieren geringer Mengen Zirkon und MgAl_2O_4 -Spinellpartikeln unternommen [74, 75]. So zeigt Abbildung 2.8 die Mikrostruktur von mechanisch legiertem Mo-9Si-8B-1Zr. Die Mikrostruktur weist, ähnlich wie die Basiszusammensetzung Mo-9Si-8B, eine kontinuierliche Mo(MK)-Matrix mit dispergierten intermetallischen Phasen auf.

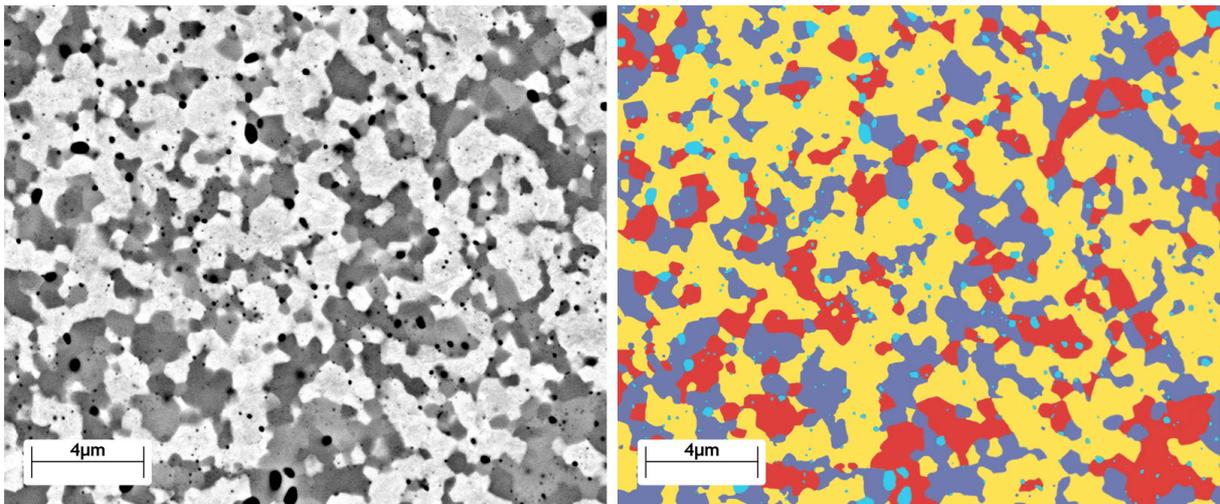


Abbildung 2.8: REM-Mikrostruktur der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr (links) und BSE-Aufnahme mit eingefärbten Phasenkontrasten: gelb = Mo(MK), rot = Mo_3Si , violett = T2-Phase, türkis = Zr-Oxid (rechts) [76].

Ein wesentlicher Unterschied ist die vergleichsweise feinere Verteilung der Mo(MK)-Körner im Zr-legierten Werkstoff, die im Mittel von $1,5 \mu\text{m}$ auf $1,2 \mu\text{m}$ reduziert werden konnte. Die Besonderheiten dieser Legierung hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit sind in Kapitel 6 Gegenstand detaillierter Untersuchungen.

Im Zusammenhang mit Zirkon-Mikrolegieren wird durch das zusätzliche Legierungselement und dessen sehr geringe Löslichkeit im Mo(MK) (Anhang, s. Abbildung 10.3 auf Seite 170) die Segregation von Silizium auf den Korngrenzen unterdrückt. Statt SiO_2 bilden sich ZrO_2 und ZrB_2 , was zu gesteigerten Korngrenzkohäsionskräften führt und so eine zusätzliche Duktilisierung des Mo(MK) zur Folge hat [77, 78]. Neben deutlich duktilem Werkstoffverhalten bei $816 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die Proben auch bei RT einen partiellen Verformungsbruch bei etwa 0,5% plastischer Verformung (s. Abbildung 2.9 auf der nächsten Seite). Ein ähnlicher Effekt wurde auch durch Zulegieren geringer Mengen von Y_2O_3 , aber auch Rhenium erzielt [79].

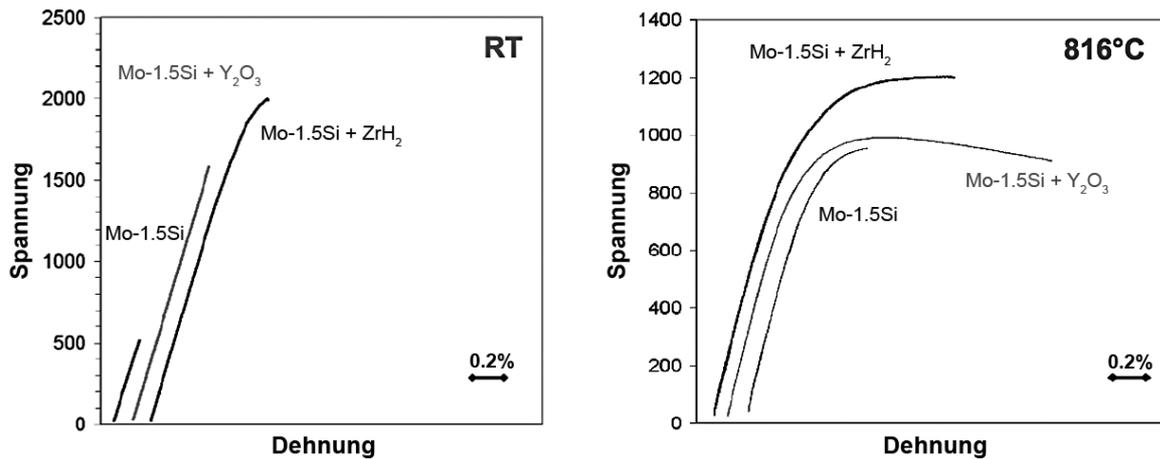


Abbildung 2.9: Einfluss des Mikrolegierens mit Zirkon und Y_2O_3 auf die mechanischen Eigenschaften von Mo-Si-B-Legierungen im Drei-Punkt-Biegeversuch bei RT (links) und 816 °C (rechts) [77].

Neben der Duktilität stellt die Zähigkeit, das Widerstandsvermögen gegen Rissausbreitung, eine weitere Werkstoffeigenschaft dar. Die Silizide Mo_3Si und Mo_5SiB_2 besitzen zwar hohe Festigkeiten, zeigen jedoch nur ein eingeschränkt plastisches Verhalten. Die Sprödigkeit der T2-Phase wird als ein Grund für die geringe Bruchzähigkeit von Mo-Si-B-Legierungen bei RT angenommen. Zwar zeigt die T2-Phase bei Temperaturen um 1400 °C sehr hohe Festigkeiten, allerdings nur geringe Bruchzähigkeit bei isotrop elastischem Werkstoffverhalten [80, 81]. Plastisches Verhalten der Mo_3Si -Phase wurde bisher nicht beobachtet [82]. Rissauffangpotential bietet hingegen die Mo(MK)-Phase.

Es ist davon auszugehen, dass für zähes Werkstoffverhalten eine kontinuierliche Mo(MK)-Matrix erforderlich ist. Dazu ist ein Volumenanteil des Mo(MK) von mindestens 45 vol.% notwendig. Der von SCHNEIBEL et al. und KRUZIC et al. vorgeschlagene Mechanismus hat hohe Ähnlichkeit zu Nickelbasis-Legierungen, wo hohe Bruchzähigkeiten durch den hohen Volumenanteil der γ -Phase in der Legierung erzielt werden. Zum einen wird davon ausgegangen, dass ein durch die Mikrostruktur fortschreitender Riss in der duktilen Mo(MK)-Matrix aufgefangen wird. Die zur Rissinitiierung notwendige Triebkraft ist im Mo(MK) relativ gesehen größer als innerhalb der Mo_3Si - oder T2-Phase und wird durch die kontinuierliche Mo(MK)-Matrix auch nicht umgangen. Zum anderen findet im Mischkristall Rissüberbrückung statt, die einer weiteren Öffnung des Risses entgegenwirkt [48, 50, 83]. Im Gegensatz zur γ' -Phase zeigen die Mo_3Si - und T2-Phase, ähnlich wie $MoSi_2$, kein plastisches Verhalten bei RT. Diese Funktion wird ausschließlich von der Mo(MK)-Matrix übernommen [84].

Verformung bei hohen Temperaturen

Hinsichtlich zeitabhängiger Werkstoffparameter konnten silizidhaltige Molybdän-basierte Legierungen legierungstechnisch so weit entwickelt werden, dass sie Nickelbasis-Einkristallen der 4. Generation überlegen sind [15, 16, 55]. Für eine hohe Kriechfestigkeit ist die Mi-

struktur von großer Bedeutung. Im Gegensatz zu den Werkstoffeigenschaften bei RT wird eine möglichst grobkörnige Mikrostruktur favorisiert. Allerdings kann die Kriechfestigkeit auch durch gezielte legierungstechnische Maßnahmen gesteigert werden, beispielsweise durch Zugabe von Niob, welches aufgrund atomarer Größenunterschiede Diffusionsvorgänge reduziert und die Mobilität der Versetzungen verringert [85].

Von besonderem Interesse ist die Kriechbeständigkeit der T2-Phase. Sie ist deutlich höher als beispielsweise bei MoSi_2 oder Si_3N_4 und auch bei Mo_5Si_3 , was sich durch die komplexe Kristallstruktur erklären lässt [86–88]. Für Mo-Si-B-Legierungen wurde bei monotoner Belastung unterhalb von 600 °C kein Kriechen festgestellt. Oberhalb von 900 °C besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Kriechverhalten und dem Risswachstum bei einsinniger und zyklischer Belastung [89].

Ermüdungsfestigkeit

Zur Ermüdungsfestigkeit existieren bisher nur relativ wenig Literaturdaten. Es ist bekannt, dass durch den bereits erwähnten Rissauffangmechanismus der kontinuierlichen Mo(MK)-Matrix ebenfalls ein verbessertes Ermüdungsverhalten zu erwarten ist [83, 90]. Für rein intermetallisch aufgebaute Mo-Si-B-Legierungen zeigen die Daten der Ermüdungsrissausbreitung hingegen keramikähnliches Verhalten [13, 54]. Von ALUR und KUMAR wurde, wie bereits erwähnt, bei Temperaturen oberhalb 900 °C eine erhöhte Ermüdungsrisswahrscheinlichkeit beobachtet, die scheinbar durch Kriechvorgänge ausgelöst wird [91].

2.4 Legierungselementeinfluss und Phasenstabilität

Die Zugabe zusätzlicher Legierungselemente im Bereich mehrerer at.% (Makrolegieren) kann zur gezielten Optimierung der Oxidationsbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften sowie einer Dichtereduktion ternärer Mo-Si-B-Legierungen genutzt werden, sofern das Potential hinsichtlich optimaler Silizium- und Borkonzentration ausgeschöpft wurde. Dabei ist grundsätzlich die hohe gegenseitige Mischbarkeit der Refraktärmetalle von Vorteil. So stellen SAKIDJA et al. fest, dass Legierungselemente aus den Gruppen IVb, Vb und VIb des Periodensystems der Elemente das größte Potential zur gezielten Eigenschaftsverbesserung aufweisen [70].

Es wird in diesem Abschnitt ein Überblick gegeben, inwieweit zusätzliche Legierungselemente Einfluss auf den thermodynamischen Stabilitätsbereich im Dreiphasengebiet Mo(MK)- Mo_3Si -T2 nehmen, um so erste Empfehlungen hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit ableiten zu können. Dabei wird stets die Forderung berücksichtigt, dass der Mo(MK) als matrixbildende Phase erhalten bleibt. Eine konkrete Beschreibung des Einflusses zusätzlicher Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten wird hingegen erst in Kapitel 6 vorgenommen.

Speziell die T2-Phase zeigt eine erhöhte Löslichkeit für Übergangsmetalle. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass beispielsweise MoSi_2 nahezu keine Fremdelementlöslichkeit

aufweist, was legierungstechnische Ansätze deutlich erschwert [92]. In der T2-Phase findet die Substitution von Molybdän, ähnlich wie im Mo(MK), durch das Fremdelement statt. Während die Zusammensetzung der Metalloide Silizium und Bor im Mo(MK) unverändert bleibt, kann die Substitution innerhalb der T2-Phase eine signifikante Verschiebung zur Folge haben [70]. Die Substitution durch Niob verschiebt das Verhältnis der Metalloide Si:B zugunsten von Silizium, während eine Zugabe von Chrom eine Verschiebung zugunsten von Bor bewirkt. Die Substitution durch Titan in der T2-Phase nimmt keinen Einfluss auf das Metalloidverhältnis [40, 93]. Für die Löslichkeit von Fremdelementen in der Mo₃Si-Phase wird ein ähnliches Verhalten angenommen. Über diese Phase liegen nur wenige Informationen vor. So ist beispielsweise bekannt, dass sich Elemente wie Wolfram und Niob nur in geringer Konzentration austauschen lassen, während die Löslichkeit für Titan beträchtlich ist [94, 95].

Untersuchungen am ternären Legierungssystem Mo-Si-Al durch NOWOTNY et al. zeigen, dass eine Zugabe von Aluminium, welches für die Bildung schützender Oxidschichten relevant ist, zur Bildung der Phasen Mo₃Si und Mo₃Al führt. Die Löslichkeit beruht dabei auf einer lückenlosen Mischreihe zwischen Mo₃Si und Mo₃Al, die beide eine identische A15-Kristallstruktur aufweisen [96–98]. Die Mo₅Si₃-Phase wiederum zeigt hohe Löslichkeiten für Chrom, Titan, Niob, Nickel und Kobalt [99]. Abbildung 2.10 zeigt zusammenfassend den Einfluss verschiedener Refraktär- und Übergangsmetalle auf die Phasenstabilität von Mo-Si-B-Legierungen.

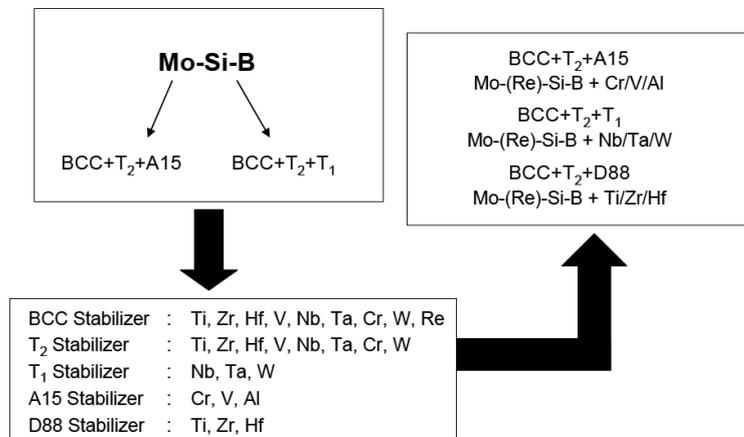


Abbildung 2.10: Legierungsstrategien und thermodynamische Wechselwirkungen im System Mo-Si-B nach SAKIDJA et al. [40].

Da Chrom gemäß Abbildung 2.10 die Phasen Mo(MK), Mo₃Si und T2 gleichsam stabilisiert, ist davon auszugehen, dass die gewohnte dreiphasige Mikrostruktur erhalten bleibt. So ist bereits aus dem binären Legierungssystem Cr-Mo (Anhang, s. Abbildung 10.4 auf Seite 170) bekannt, dass zwischen beiden Elementen eine lückenlose Mischbarkeit besteht. Die Übertragbarkeit des Mechanismus auf die intermetallischen Phasen ist demnach anzunehmen [100]. Chrom ist aufgrund seiner Cr-Oxid-Schutzschicht bildenden Eigenschaft bekannt und wird in Kapitel 6 im Detail auf Einflüsse hinsichtlich des Oxidationsverhaltens von

Mo-Si-B-Legierungen untersucht. Entsprechende Legierungszusammensetzungen werden im Folgenden in Bezug auf Thermodynamik der Legierungsphasen und -mikrostruktur näher erläutert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cr-haltige Legierungen, ausgehend von der Basislegierungszusammensetzung Mo-9Si-8B, mit Konzentrationen zwischen 5-25 at.% über die Prozessroute des mechanischen Legierens hergestellt. Abbildung 2.11 zeigt zwei exemplarische Mikrostrukturen der Zusammensetzung Mo-9Si-8B-5Cr (links) und Mo-9Si-8B-25Cr (rechts). Durch chemische Analyse wurde der Erhalt der bekannten dreiphasigen Mikrostruktur bestätigt, wenngleich der (Mo,Cr)(MK) im Vergleich zu den intermetallischen Phasen eine höhere Löslichkeit für Chrom aufweist. Die (Mo,Cr)₃Si-Phase zeigt eine deutlich eingeschränkte Löslichkeit für Chrom, was Untersuchungen durch OCHIAI bestätigen [101]. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Substitution durch Chrom bei hohen Konzentrationen zu einer merklichen Herabsetzung des SP der intermetallischen Phasen unter 1800 °C führt. Im direkten Vergleich mit herkömmlichen Mikrostrukturen ohne Chrom (s. Abbildung 2.8 auf Seite 18) bewirkt das Legieren seitens der Phasenverteilung und der Legierungsmikrostruktur zwei wesentliche Effekte, die ebenfalls anschaulich aus Abbildung 2.11 hervorgehen.

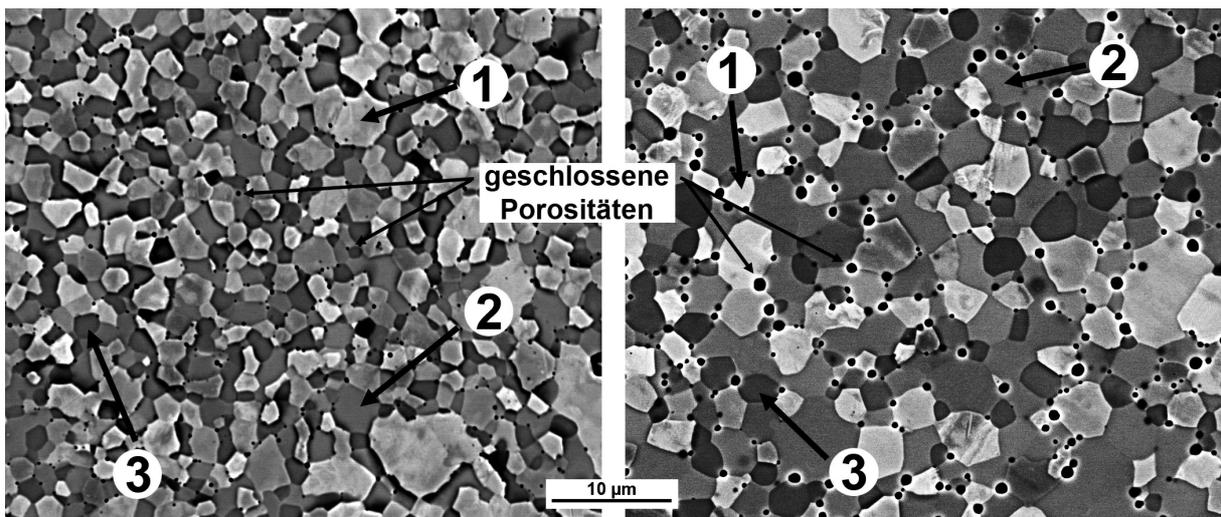


Abbildung 2.11: REM-Mikrostrukturen der Legierungen Mo-9Si-8B-5Cr (links) und Mo-9Si-8B-25Cr (rechts): Die Zahlen bezeichnen die jeweils detektierten Phasen 1=(Mo,Cr)MK, 2=(Mo,Cr)₃Si und 3=(Mo,Cr)₅SiB₂ (T2).

Eine geringe Konzentration von 5 at.% Chrom führt bereits dazu, dass die Legierungsmatrix statt von (Mo,Cr)(MK) durch intermetallische Phasen gebildet wird. Zusätzlich kommt es mit zunehmender Chromkonzentration zu deutlichem Korn- bzw. Phasenwachstum. Insofern sind etwaige Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften in Rückkopplung mit dem Oxidationsverhalten zu überprüfen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich ist.

Eine weitere Makrolegierungsvariante stellt die Zugabe von Titan dar, die im Idealfall eine Dichtereduktion der Mo-Si-B-Ti-Legierung unterhalb der von Nickelbasis-Legierungen ermöglichen kann. Dieser Umstand wird durch eine hohe thermodynamische Stabilität der

entstehenden Mischphasen begründet, die im Folgenden näher erläutert wird. Eine detaillierte thermodynamische Betrachtung im System Mo-Si-B-Ti wurde erstmals von YANG et al. durchgeführt, basierend auf den bereits von SAKIDJA et al. getroffenen Annahmen über das Löslichkeitsverhalten von Titan in den Phasen Mo(MK), Mo₃Si und T2 [102, 103].

Ausgehend von einer Basislegierungszusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B wurden thermodynamische Berechnungen mit sukzessiv zunehmender Titankonzentration durchgeführt. Folgende Phasen scheiden sich im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1600 °C aus (s. auch Abbildung 2.12):

- Mo(MK)-Mo₃Si-T2
- Mo(MK)-Mo₃Si-T2-Mo₅Si₃
- Mo(MK)-T2-Mo₅Si₃
- Mo(MK)-Mo₅Si₃-T2-Ti₅Si₃
- Mo(MK)-T2-Ti₅Si₃

Bei einer Titankonzentration oberhalb von 27,5 at.% ist anstelle der Mo₃Si- die Mo₅Si₃-Phase stabil, bei weiterer Steigerung der Konzentration scheidet sich über der Mo₅Si₃-Phase Ti₅Si₃ aus. Ein Austausch von Mo₃Si durch Mo₅Si₃ lässt in Folge des höheren Siliziumgehalts ein verbessertes Oxidationsverhalten erwarten, während die Ti₅Si₃-Phase das Potential der erheblichen Dichtereduktion birgt [104]. Diese liegt im einphasigen Zustand bei 4,3 g·cm⁻³ bei nach wie vor hoher T_m von 2130 °C [105].

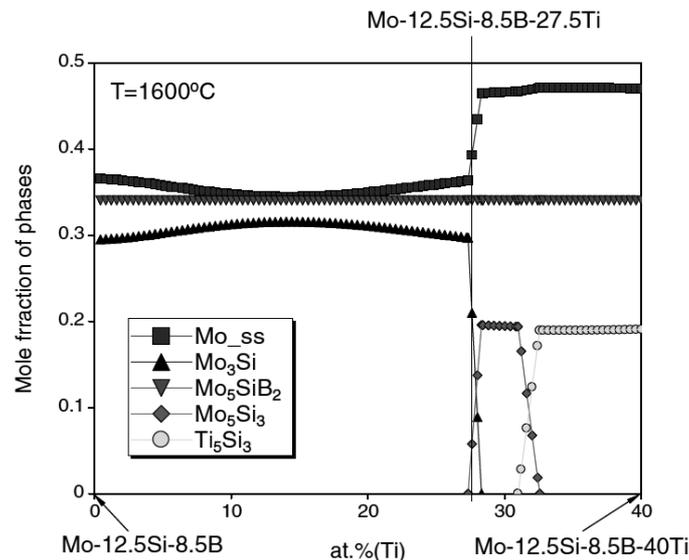


Abbildung 2.12: Thermodynamisches Gleichgewicht von Mo-Si-B-Ti-Legierungen: Molenbrüche der Phasen als Funktion der Titankonzentration bei 1600 °C (Silizium = konst. = 12,5 at.%, Bor = konst. = 8,5 at.%) [103].

Um den Einfluss von Titan auf die Legierungsmikrostruktur und das Oxidationsverhalten systematisch untersuchen zu können, wurden ternäre Mo-Si-Ti- und quarternäre

2 Molybdän-basierte Legierungen

Mo-Si-B-Ti-Legierungen im Teilprojekt der Technischen Universität Darmstadt hergestellt. Ternäres Mo-37Si-40Ti entspricht der notwendigen Zusammensetzung, um $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ im einphasigen Zustand zu erhalten. Abbildung 2.13 (links) zeigt die Mikrostruktur der Legierung, die bis auf geringe prozessbedingte Verunreinigungen, d.h. thermodynamisches Gleichgewicht konnte während der Wärmebehandlung nicht vollständig erreicht werden, an $(\text{Ti,Mo})_5\text{Si}_3$ einphasig ist. Weiterhin zeigt Abbildung 2.13 (rechts) die Mikrostruktur der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti. Beide Legierungsvarianten wurden über eine schmelzmetallurgische Prozessroute hergestellt. Die Herstellung der exemplarisch im Rahmen von Kapitel 6 untersuchten Mo-Si-B-Ti-Legierung fand über die Pulvermetallurgie statt. Unter Bezugnahme auf die thermodynamischen Berechnungen in Abbildung 2.12 auf der vorherigen Seite weist die Zusammensetzung Mo-9Si-8B-35Ti die Phasen Mo(MK), T2 und Ti_5Si_3 auf.

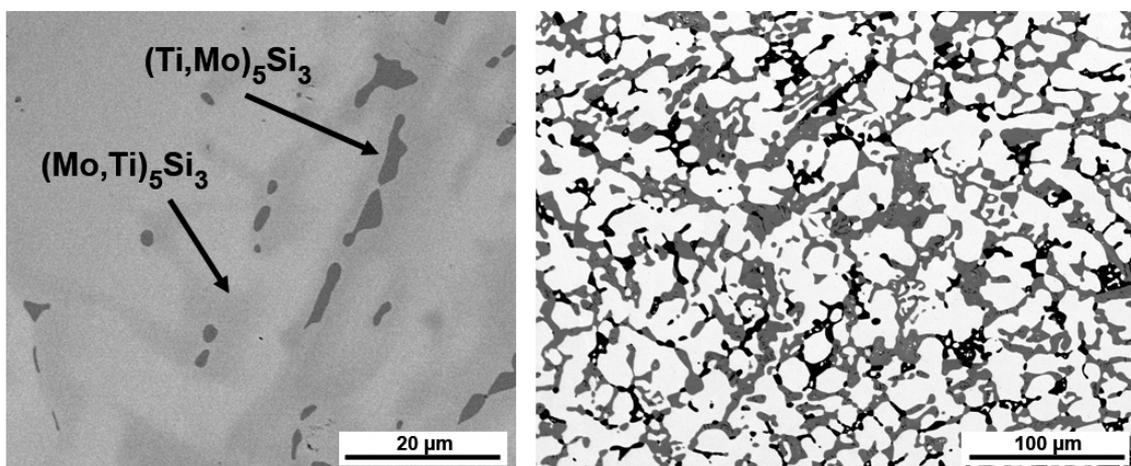


Abbildung 2.13: REM-Mikrostrukturen der Legierungen Mo-37Si-40Ti (links) und Mo-9Si-8B-35Ti (gemäß den Phasenkontrasten bedeuten: hell = Mo(MK), grau = T2-Phase, schwarz = Ti_5Si_3) (rechts) [106].

3 Thermodynamik und Kinetik von Metall-Sauerstoff-Reaktionen

Für die Oxidationsbeständigkeit von Hochtemperaturlegierungen ist die Bildung dichter und ausreichend langsam wachsender Oxidschichten an der Oberfläche verantwortlich. Im technischen Einsatz ist eine Oxidschichtstabilität bei verformungsfreien und isothermen Bedingungen nicht ausreichend. Vielmehr muss gewährleistet sein, dass die Oxidschicht ein ausreichendes Ausheilvermögen besitzt, um Risse und abgeplatzte Bereiche so schnell auszufüllen, dass eine Schädigung des Grundwerkstoffes vermieden wird.

Ob es zu einer Reaktion zwischen Metall und Sauerstoff kommen kann, wird durch die Thermodynamik bestimmt. Zur Bildung eines Oxides auf der Metalloberfläche wird es so lange kommen, wie der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung größer ist als der Gleichgewichtspartialdruck des Oxides. Wie schnell Oxidschichten gebildet werden und wie dicht diese sind, hängt allerdings von ihrer Kinetik ab.

3.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen

3.1.1 Chemische Thermodynamik und thermodynamisches Gleichgewicht

Ob es zur Bildung von Oxid in einem mehrkomponentigen System (hier: ein Mol Oxid Me_aO_b) kommt oder nicht, hängt davon ab, welcher der folgenden Zustände in einem System den stabileren darstellt:



Ein thermodynamischer Zustand ist eindeutig durch die Konzentration der Komponenten, Temperatur und Druck festgelegt. Bei konstanter Temperatur und Druck ist die Stabilität eines Systems über die GIBBSsche freie Enthalpie von Mischphasen unter der Voraussetzung $G = f(T, p)$ definiert:

$$G = H - TS \quad (3.2)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht die freie Enthalpie ihr Minimum ($dG = 0$). Unter isothermen und isobaren Versuchsbedingungen ist eine Änderung der freien Enthalpie nur vom chemischen Potential μ_i der Komponente i abhängig:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.3)$$

Das chemische Potential μ_i beschreibt im Allgemeinen die Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Zusammensetzung der Mischphase und lautet in seiner allgemeinen Form:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.4)$$

Darin bedeuten μ_i^0 das chemische Potential des Standardzustandes, a_i die Aktivität der Komponente i und R die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die freie Reaktionsenthalpie ΔG einer Reaktion wird weiterhin definiert als:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i \quad (3.5)$$

Hierin entsprechen v_i den vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten. Gleichung (3.4) und (3.5) in Kombination ergeben demnach:

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln a_i \quad (3.6)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (3.7)$$

ΔG_0 repräsentiert die standardisierte freie Reaktionsenthalpie, K_p die Gleichgewichtskonstante für die betrachtete Reaktion. Bei entsprechender Temperatur und Druck ergibt diese sich zu:

$$K_p = \prod_i a_i^{v_i} \quad (3.8)$$

Da im Gleichgewicht $\Delta G = 0$ gilt, kann K_p auch über die in Gleichung (3.7) dargestellte Beziehung ausgedrückt werden:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3.9)$$

Das Massewirkungsgesetz für die Gleichung (3.1) kann demnach folgendermaßen aufgestellt werden:

$$K_p = \frac{(a_{Me_aO_b})^{\frac{2}{b}}}{(a_{Me})^{\frac{2a}{b}} p_{O_2}} \quad (3.10)$$

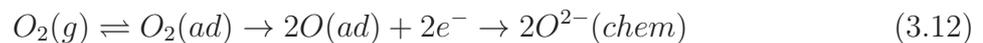
Da die Aktivitäten reiner kondensierter Phasen dem Wert Eins entsprechen, kann der Gleichgewichtspartialdruck für Oxide aus den Gleichungen (3.9) und (3.10) entsprechend der folgenden Gesetzmäßigkeit beschrieben werden:

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Die in Gleichung (3.11) genannte Beziehung ermöglicht Aussagen über die thermodynamische Stabilität von Oxidphasen. Dabei stellen Ellingham-Richardson-Diagramme ein wichtiges Hilfsmittel bei der Bewertung der Metall- und Oxidstabilität in Anwesenheit von korrosiven Gasen dar, die in einschlägigen Monografien zu finden sind [9, 12, 107]. Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen im Rahmen dieser Arbeit fanden zumeist unter Zuhilfenahme der Thermodynamiksoftware FactSage¹ statt. Dabei handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Energieminimierungsprogramm, welches auf externe, teils benutzerspezifische, teils kommerzielle Datenbanken zugreift. Zur Energieminimierung wird der so genannte CALPHAD-Formalismus (CALculation of PHAse Diagrams) verwendet. Die CALPHAD-Methode liefert analytische Ausdrücke aller thermodynamischen Zustandsfunktionen eines Systems. Die freien Enthalpien der Phasen eines Systems werden als Funktion der Zustandsgrößen (T, p, c) berechnet unter Einbeziehung einer Vielfalt von mathematischen Modellen (z.B. Modell idealer und nicht-idealer Lösung, Untergittermodell und Assoziatmodell), die im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgestellt werden.

3.1.2 Kinetik und Oxidationsmechanismen

Im Anfangsstadium der Oxidation kommt es zunächst zur Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff auf der metallischen Oberfläche. Die reversible Adsorption von Sauerstoffmolekülen findet statt, bis der zur Bildung des Oxides erforderliche Sauerstoffpartialdruck erreicht ist. Die Sauerstoffmoleküle werden atomar aufgespalten, dass es zur irreversiblen Reaktion mit Elektronen aus dem Metallgitter kommen kann und über Chemisorption der Einbau in das Metallgitter stattfindet [108]. Der Prozess kann auch wie folgt dargestellt werden:



Auf der Substratoberfläche kommt es zunächst zur Bildung von Oxidkeimen, die zunächst lateral zu einem dünnen Oxidfilm aufwachsen. Im weiteren Verlauf folgt ein durch Anionen- und/oder Kationendiffusion kontrollierter Prozess. Dieser wurde zunächst von WAGNER derart beschrieben, dass für eine kontinuierlich ablaufende Oxidationsreaktion die Auswärtsdiffusion von Metall- und/oder die Einwärtsdiffusion von Sauerstoffionen unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung erfolgen muss [107, 109]. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Metall- und Sauerstoffionen im Oxid in der Regel sehr unterschiedlich sind, wird vereinfachend zwischen den zwei in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite dargestellten Ausprägungen für diffusionskontrolliertes Schichtwachstum unterschieden.

¹GTT-Technologies, www.factsage.com

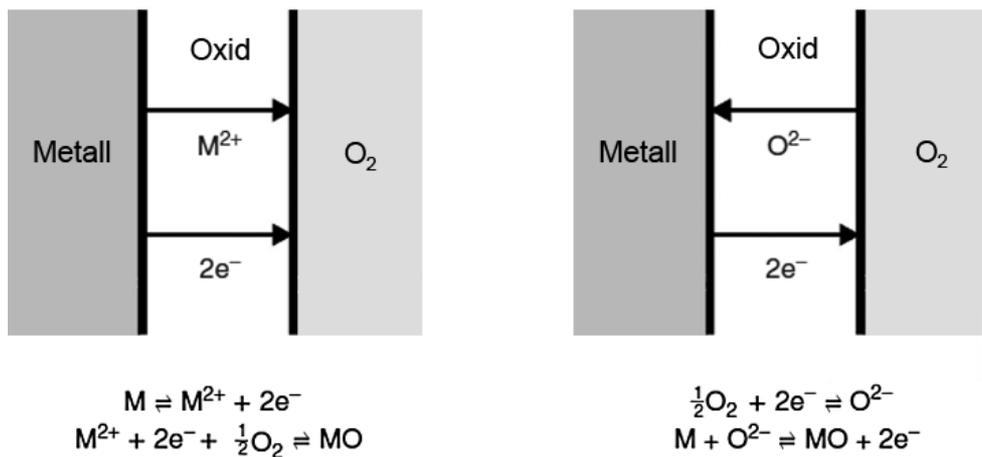


Abbildung 3.1: Transportphänomene von Hochtemperaturoxidationsprozessen bei Kationennobilität (links) und Anionenmobilität (rechts) [12].

Wandern die Sauerstoffanionen schneller durch die Oxidschicht als die Metallkationen, wächst die Schicht vorwiegend von innen an der Grenzfläche zum Metall. Sofern die Metallkationen schneller durch die Oxidschicht wandern als die Sauerstoffanionen, kommt es vorwiegend zum Schichtwachstum außen an der Oxid/Luft-Grenzfläche. Die unterschiedlichen Beiträge zu einer Transportart können von Faktoren wie Temperatur oder Sauerstoffpartialdruck abhängen [12].

Je nach Werkstoff und Versuchsbedingungen findet die Hochtemperaturoxidation nach unterschiedlichen, im Folgenden aufgeführten Gesetzmäßigkeiten statt. Für die meisten Metalle gilt unterhalb von 500 °C ein logarithmisches Zeitgesetz. Bei hohen Temperaturen wird gewöhnlich lineare, parabolische, „katastrophale Oxidation“ oder so genannte Durchbruchoxidation (engl. Breakaway Oxidation) beobachtet. Das schichtdickenabhängige Oxidationszeitgesetz wird in seiner allgemeinen Form wie folgt dargestellt:

$$\frac{dX}{dt} = f(t) \quad (3.13)$$

Die Bildung einer nicht-diffusionsdichten Oxidschicht unter einem zeitlich linear zunehmenden Oxidationsverlauf wird über das lineare Zeitgesetz ausgedrückt:

$$\frac{dX}{dt} = k_l \quad (3.14)$$

Durch das kleine Verhältnis des Oxid- zu Metallvolumen können sich in der Oxidschicht rissbildende Zug- und Wachstumsspannungen aufbauen, was freien Sauerstoffzutritt zum Metallsubstrat ermöglicht. Integration von Gleichung (3.14) liefert folgenden Zusammenhang:

$$X = k_l t \quad (3.15)$$

Das parabolische Zeitgesetz gilt unter der Voraussetzung eines diffusionskontrollierten Reaktionsablaufs, der innerhalb der Oxidationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies

3.1 Thermodynamische und kinetische Grundlagen

ist möglich, da innerhalb von Metallverbindungen sowohl Ionen als auch Elektronen beweglich sind, während die Reaktionspartner räumlich getrennt voneinander vorliegen. Voraussetzung ist die Bildung einer porenfreien Deckschicht unter Einstellung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes, was gleichzeitig die Triebkraft der Reaktion darstellt. Das Zeitgesetz der Oxidation nimmt dabei folgende Form an:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (3.16)$$

Die parabolische Oxidationskonstante k_p kann wiederum durch Integration bestimmt werden:

$$X^2 = 2k_p t \quad (3.17)$$

Unter der Annahme, dass Δm die Massezunahme, A die Probenoberfläche und k'_p die massebezogene Oxidationskonstante darstellen, kann bei gravimetrischer Aufzeichnung der Masseänderung über die Zeit das parabolische Oxidationsgesetz wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 2k'_p t \quad (3.18)$$

Einige Oxide wie SiO_2 zeigen linear-parabolisches Oxidationsverhalten. So wird für kurze Oxidationszeiten und niedrige Temperaturen eine linear wachsende Oxidschicht gebildet, deren Wachstumsrate mit zunehmender Zeit oder Temperatur in einen parabolischen Verlauf übergeht. Linear-parabolisches Oxidationsverhalten wird auch im Anfangsstadium der Oxidation beobachtet, wenn auf der Metalloberfläche zunächst nur einzelne Oxidkeime vorhanden sind [110]. Bei der „Breakaway-Oxidation“ wird zwar zu Oxidationsbeginn ein parabolisch wachsender Oxidfilm ausgebildet, der allerdings aufgrund der geringen Haftung zu Abplatzungen und Masseverlust führt. Das periodische Abplatzen und Ausheilen der Deckschicht ist mit einem schnellen Verbrauch Oxidschicht bildenden Elementes verbunden.

Bestimmte Metalle wie Molybdän, Wolfram oder Chrom bilden beim Überschreiten von Temperaturobergrenzen flüchtige Oxide mit der Konsequenz stetigen Masseverlustes. Diese Gesetzmäßigkeit wird „katastrophale Oxidation“ genannt. Begünstigend wirken hohe Sauerstoffaktivitäten und Strömungsgeschwindigkeiten. Das Zeitgesetz berücksichtigt die Verdampfung sowie die Schutzschichtbildung gemäß des parabolischen Zeitgesetzes. Durch Legieren mit Silizium oder Aluminium wird der Verdampfungsprozess durch eine parabolisch wachsende Schutzschicht entweder deutlich abgemildert, so dass sich der Masseverlust auf ein Minimum reduziert, oder es kommt nach einer hinreichenden Zeitspanne zur vollständigen Passivierung des Werkstoffes:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} - k_v \quad (3.19)$$

Die Oxidationskonstante k_v drückt dabei die Rate des Masseverlustes bzw. die Verdampfungsrates aus. Abbildung 3.2 fasst die genannten Oxidationsgesetzmäßigkeiten schematisch zusammen.

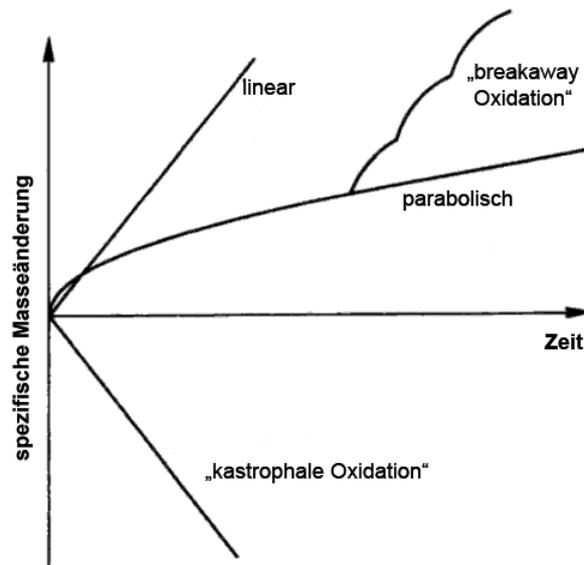


Abbildung 3.2: Kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturkorrosion [9].

Bei der Quantifizierung von Verdampfungsrates infolge „katastrophaler Oxidation“ in Anwesenheit oder während der Ausbildung einer Schutzschicht ist es wichtig, zwischen dem Anteil des Masseverlustes durch Verdampfung und der durch Diffusion von Sauerstoff hinzugewonnenen Masse differenzieren bzw. auch unter Anwesenheit von mehr als einer flüchtigen Spezies individuelle Verdampfungsrates bestimmen zu können. Während beispielsweise Cr_2O_3 oberhalb von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von CrO_3 an der Grenzfläche Oxid/Luft verdampft, kann es simultan durch Diffusion zur Neubildung von Cr_2O_3 an der Grenzfläche Metall/Oxid kommen. Die Verdampfungsrates flüchtiger Reaktionsprodukte kann in guter Näherung über die HERTZ-LANGMUIR-KNUDSEN-Gleichung (3.20) für Verdampfungsvorgänge im Vakuum von einer ebenen Fläche mit konstanter Rate bestimmt werden:

$$k_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i k T}} = 44,3 p_i \left(\frac{MW_i}{T} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

Darin bedeuten k_i die Verdampfungsrates, p_i der Partialdruck der relevanten Gasspezies, m_i die Masse eines Moleküls der Spezies i und k die BOLTZMANN-Konstante. Im rechten Teil von Gleichung (3.20) wird der Zusammenhang vereinfacht um als Größenangabe $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ verwenden zu können. Dabei steht MW_i für die Molmasse der jeweiligen Gasspezies [14].

3.1.3 Volumendiffusion in Festkörpern

Die Diffusion beschreibt allgemein thermisch aktivierte Transportvorgänge in einem Körper einheitlicher Phase, wenn ein Stoff mit unterschiedlicher Konzentration vorliegt. Dabei wird Materie in Form von Atomen, Molekülen oder Ionen von einem Bereich des Systems in

einen anderen transportiert als Folge zufälliger, statistischer molekularer Bewegungen, die nicht auf eine äußere Krafteinwirkung zurückzuführen sind [111]. Während in Metallen und Legierungen die Diffusion von Atomen vorherrschend ist, findet in Oxiden Ionendiffusion statt, die an anderer Stelle erläutert wird. Voraussetzung für Diffusion in Metallen sind Kristallbaufehler, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Innerhalb von Metallen kann Volumendiffusion über Leerstellen oder über Zwischengitteratome erfolgen, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

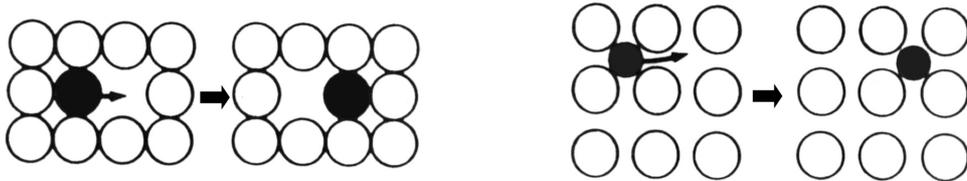


Abbildung 3.3: Gitterdiffusionsvorgänge in Form von Leerstellendiffusion (links) und Zwischengitterdiffusion interstitiell gelöster Atome (rechts).

Der Leerstellenmechanismus kann sowohl die Selbstdiffusion in einem Reinmetall als auch die Fremddiffusion von Substitutionsatomen in einem Mischkristall beschreiben. Das diffundierende Atom verläßt dabei seinen Gitterplatz, besetzt eine Leerstelle und kann über diese weiterwandern. Elemente mit einem kleinen Atomradius wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff diffundieren hingegen über den Zwischengittermechanismus [112].

Diffusionsprozesse werden quantitativ über die Diffusionsstromdichte J beschrieben, unter der man die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche senkrecht zum Diffusionsstrom treten, versteht. Unter Anwesenheit eines Konzentrationsunterschiedes von Atomen oder Molekülen führt dies zu einem, den Konzentrationsgradienten ausgleichenden Teilchenstrom. In thermodynamischen Größen ausgedrückt bedeutet dies, dass die treibende Kraft der Diffusion der Unterschied des chemischen Potentials zwischen zwei Gebieten ist. Dieser Zusammenhang wurde von FICK in Analogie zur Wärmeleitungsgleichung erkannt und in empirischer Form durch das erste FICKsche Gesetz ausgedrückt [113].

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{\Delta c}{\Delta X} = \frac{-D(c_2 - c_1)}{X} \quad (3.21)$$

Die Diffusionsstromdichte hängt zum einen vom Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$, zum anderen von einer temperaturabhängigen Proportionalitätskonstanten, dem Diffusionskoeffizienten D , ab. Dieser ist materialabhängig und beschreibt die Geschwindigkeit der Atombewegung. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass sich die Diffusionsstromdichte dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt bewegt, demnach bestrebt ist, Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Temperatur beschreibt eine Arrhenius-Gleichung:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.22)$$

Bei diffusionskontrollierter Oxidation besteht zwischen der parabolischen Oxidationskonstanten aus Gleichung (3.17) und erstem FICKSchen Gesetz folgender Zusammenhang [14]:

$$k_p = \Omega D(c_1 - c_2) \quad (3.23)$$

Das spezifische Oxidvolumen Ω bezieht sich auf eine Mengeneinheit der diffundierenden Spezies. Da Diffusionsvorgänge die Kontinuität der Masseströme voraussetzen, muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass innerhalb des Systems weder eine Materiequelle noch -senke vorhanden sind. Die Summe aller vorzeichenbehafteten Ströme in einem Kontrollelement muss gleich der zeitlichen Änderung der Stoffkonzentration innerhalb des Volumens sein. Dies bedeutet, dass die Stoffmenge, die in einem Zeitintervall in das Kontrollelement hineinströmt, gleich der ist, die wieder herausströmt. Die Konzentration innerhalb des Volumens bleibt unverändert:

$$\operatorname{div} J = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.24)$$

Während das erste FICKSche Gesetz von zeitlich unveränderlichen Konzentrationsgradienten ausgeht, ist für die meisten Anwendungen weniger der Teilchenfluss als mehr die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Zeit und Ort von Bedeutung. Dieser Zusammenhang wird über die Stromdichte und die Kontinuitätsbedingung in Form des zweiten FICKSchen Gesetzes unter der Voraussetzung eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben [114]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.25)$$

Die praktische Anwendung des zweiten FICKSchen Gesetzes auf reale Systeme findet üblicher Weise unter Verwendung numerischer Methoden zur Lösung partieller Differentialgleichungen statt. Die Literatur beschränkt sich auf die analytische Lösung einiger ausgewählter Diffusionsprobleme, die in der einschlägigen Literatur nachvollzogen werden können [113, 115]. Für das Diffusionsproblem eines unendlichen eindimensionalen Halbraumes mit dem Definitionsbereich $0 \leq x$ (s. Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite) wird angenommen, dass am Rand des betrachteten Gebiets eine zeitkonstante Konzentration c_s einer diffundierenden Spezies vorliegt.

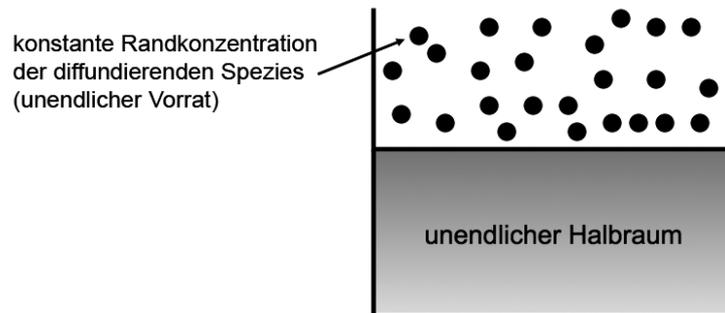


Abbildung 3.4: Diffusion im unendlichen Halbraum mit konstanter Randkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ als Beispiel eines analytisch lösbaeren Diffusionsproblems.

Innerhalb des Halbraumes sei die Anfangskonzentration der diffundierenden Spezies gleich Null mit den Anfangs- und Randbedingungen:

$$c(t \geq 0, x = 0) = c_s \quad (3.26)$$

$$c(t = 0, x > 0) = 0 \quad (3.27)$$

Die analytische Lösung dieses Diffusionsproblems wird über die Gleichung (3.28) ausgedrückt, in welcher der Ausdruck $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ die GAUSSsche Fehlerfunktion beschreibt, deren Werte tabellarisch, z.B. in [113], wiedergegeben sind:

$$c(x, t) = c_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3.28)$$

3.1.4 Transportphänomene in Metalloxiden

Der Materiefluss durch eine Oxidschicht wird gewöhnlich unter der Voraussetzung einer diffusionskontrollierten Reaktion vollständig abgebildet. In besonderen Fällen muss allerdings auch die Permeation von Gasmolekülen durch eine Oxidschicht berücksichtigt werden, um die Oxidationsprozesse vollständig beschreiben zu können. Im Folgenden wird auf beide Mechanismen eingegangen.

Diffusion

Um Diffusionsvorgänge in Oxiden betrachten zu können, ist die Kenntnis ihrer Defektstrukturen in Form von punktförmigen Gitterfehlern und elektronischen Defekten, des Fehlstellengleichgewichtes sowie der Konzentration dieser Fehlstellen notwendig [9]. Grundsätzlich wird zwischen ideal-stöchiometrischen Oxiden und Oxiden mit Stöchiometrieabweichung unterschieden. Nicht-stöchiometrische Oxide werden auch als n- oder p-Halbleiter bezeichnet. Allerdings kann bei den meisten Oxiden keine klare Zuordnung zu einer Defektklasse getroffen werden, da zumeist unterschiedliche Defekte simultan auftreten. Selbstverständ-

lich gilt unter diesen Voraussetzungen die Einhaltung der Elektroneutralität. Es wird daher gewöhnlich eine Einteilung hinsichtlich der vorherrschenden Defektart vorgenommen.

Die dominanten Defektarten stöchiometrischer Oxide sind Schottky- und Frenkel-Defekte. Die treibende Kraft hinter den Schottky-Defekten ist ein Leerstellenmechanismus. Dabei wird die Elektroneutralität durch die identische Anzahl an Leerstellen im Kationen- und Anionengitter aufrechterhalten, während Kationen und Anionen frei beweglich sind.

Frenkel-Defekte hingegen beschreiben nur Fehler im Kationengitter. Elektroneutralität wird über Ladungsausgleich einer äquivalenten Anzahl an Einlagerungsatomen gewährleistet, während nur Kationen beweglich sind.

Beide Mechanismen können allerdings streng genommen nicht zur Beschreibung von Diffusionsprozessen in Ionenkristallen verwendet werden, da der Transport von Elektronen nicht berücksichtigt wird [12, 108]. Um die simultane Bewegung von Ionen und Elektronen beschreiben zu können, ist die Annahme notwendig, dass Oxide nicht-stöchiometrische Verbindungen sind.

Oxide mit Anionendefekten weisen relativ zur stöchiometrischen Zusammensetzung entweder einen Überschuss oder Mangel an Sauerstoff auf. Sauerstoffmangel (MO_{a-x}) ist mit der Anwesenheit von Sauerstoffleerstellen verbunden (Beispiel: TiO_2 , ZrO_2), während im Fall des Sauerstoffüberschuss (MO_{a+y}) der überschüssige Sauerstoff über einen Zwischengittermechanismus eingelagert wird (Beispiel: UO_2 , praktisch aber unwahrscheinlich). Oxide mit Kationendefekten hingegen verfügen relativ zur stöchiometrischen Zusammensetzung entweder über einen Überschuss oder Mangel an Metall. Oxide mit einem Metalldefizit ($M_{b-m}O$) zeigen eine Abweichung von der regulären atomaren Ordnung in Form von Metallionenleerstellen (Beispiel: Cr_2O_3). Demgegenüber wird bei einem Metallüberschuss (M_{b+n}) dieser gewöhnlich über den Zwischengittermechanismus eingebaut (Beispiel: ZnO).

Gaspermeation

Die Gaspermeation beschreibt im Gegensatz zur Festkörperdiffusion den Transport von Sauerstoffmolekülen über die Gasphase, beispielsweise durch eine Oxidschicht. Dies wird beobachtet, wenn die Integrität einer Diffusions(oxid)schicht durch Risse und Abplatzungen beeinträchtigt ist. Allerdings wurde schon 1961 von NORTON beobachtet, dass molekularer Sauerstoff durch eine scheinbar intakte SiO_2 -Schicht dringen kann [116]. Chemische Wechselwirkung mit dem Kristallgitter besteht dabei so gut wie nicht, da angenommen wird, dass im weitestgehend kovalent gebundenen SiO_2 eine fixe Sauerstoffkonzentration herrscht [117].

Die Grundstruktur von thermisch gewachsenem SiO_2 besteht aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern (SiO_4), die zwar eine Nahordnung aufweisen, aufgrund der zufälligen Anordnung der Tetraeder allerdings keine Fernordnung zeigen. Bis unterhalb von 1400 °C liegt daher eine amorphe Gitterstruktur vor. Die nicht vorhandene Fernordnung führt dazu, dass sich eine mehr oder weniger offene Netzwerkstruktur bildet, von der man annimmt, dass Löcher und Kanäle eine Gaspermeation ermöglichen [108]. Experimentell wurde gezeigt, dass simultan

Diffusion und Permeation in der Glasstruktur stattfinden [118]. Seitens der Literatur wird davon ausgegangen, dass Gaspermeation im Vergleich zur Diffusion von Ionen ratenbestimmend ist [119]. Abbildung 3.5 zeigt die drei gültigen Transportmechanismen von Sauerstoff in SiO_2 .

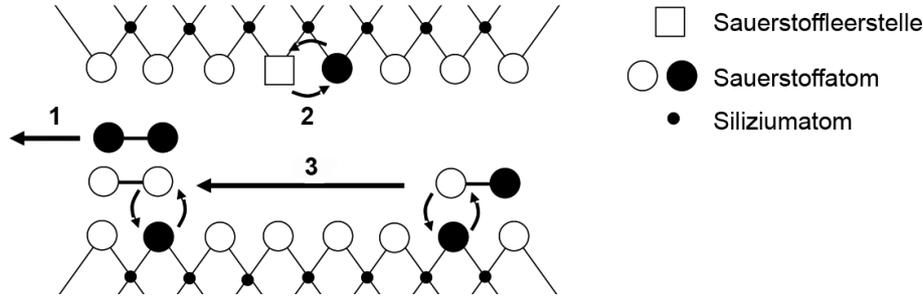


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Sauerstofftransportvorgänge in amorphem SiO_2 mit: 1 = Permeation von Molekülen durch innere Kanäle, 2 = Austausch von Sauerstoff über Leerstellen im Zwischengitter und 3 = Austausch von Netzwerksauerstoff und molekularem Sauerstoff über interstitielle Diffusion [119].

3.1.5 Analytische Beschreibung der inneren Oxidation

Die Bildung innerer oxidischer Ausscheidungen als Folge einer nicht-schützenden äußeren Oxidschicht läßt sich am einfachsten durch das von WAGNER vorgeschlagene Modell zur inneren Oxidation beschreiben [109]. Dabei handelt es sich strenggenommen um einen unerwünschten Prozess, der zu Beeinträchtigungen der Eigenschaften des metallischen Substrates führen kann.

Innere Oxidation tritt auf, wenn p_{O_2} im Randschichtbereich der Legierung hoch genug ist, um unedlere Elemente durch Diffusion von Sauerstoff in das Werkstoffinnere zu oxidieren [14]. Die kritische Konzentration an unedlem Legierungselement B , c_B^{krit} , bei der in der Legierung AB der Übergang von innerer Oxidation zu äußerer Schichtbildung unter Bildung des Oxides BO_v stattfindet, wurde von WAGNER durch folgende Beziehung ausgedrückt:

$$c_B^{\text{krit}} > \left[\frac{\Pi g^*}{2v} c_O \frac{D_O V_{\text{Leg}}}{D_B V_{\text{Ox}}} \right]^{1/2} \quad (3.29)$$

Hierin kennzeichnet c_O die Sauerstofflöslichkeit im edleren Metall A , D_O und D_B die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs und des Elementes B in der Legierung. V_{Leg} und V_{Ox} bezeichnen die Molvolumina der Legierung bzw. des Oxides. Die Funktion $g^* = f(V_{\text{Ox}}/V_{\text{Leg}})$ beschreibt den kritischen Volumenanteil des Oxides, bei dem der Übergang zu äußerer Oxidation einsetzt [12]. Gemäß Gleichung (3.29) kann dies durch Bereitstellung einer ausreichend hohen Konzentration an Legierungselement B , aber auch über Herabsetzung von p_{O_2} geschehen.

Betrachtet man eine Probe einer Legierung mit einer unedleren Komponente B innerhalb einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre, kommt es nach Adsorption, Chemisorption und

3 Thermodynamik und Kinetik von Metall-Sauerstoff-Reaktionen

Diffusion des Sauerstoffs zur Reaktion und Bildung des Reaktionsprodukts an der Reaktionsfront ξ (zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich die Reaktionsfront auf der Probenoberfläche mit $x = 0$). Das Reaktionsprodukt wird als stabil vorausgesetzt, der Zerfall in seine Edukte wird demnach vernachlässigt. Die Oxidationstiefe bei der inneren Oxidation wird als proportional zur Sauerstoffpermeabilität im Metall angenommen.

Weiterhin wird vorausgesetzt, dass durch Bildung der Oxidausscheidungen keine Wechselwirkungen mit dem diffundierenden Sauerstoff bestehen. Unter der Voraussetzung eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten kann die Position der Ausscheidungsfront als Funktion der Zeit wie folgt ausgedrückt werden:

$$\xi(t) = 2\gamma\sqrt{D_O t} \quad (3.30)$$

Der Koeffizient γ ist dabei für die weiteren Betrachtungen noch zu bestimmen. Folgende Bedingungen werden weiterhin festgelegt:

$$c_B = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq x \leq \xi, \quad t \geq 0 \quad (3.31)$$

$$c_O = 0 \quad \text{für} \quad \xi < x, \quad t \geq 0 \quad (3.32)$$

In Bezug auf das reine Diffusionsverhalten des Metalls und des Sauerstoffs in einem unendlichen Halbraum, in den Sauerstoff eindiffundiert, ergeben sich die folgenden Randbedingungen einer zeitlich invarianten Sauerstoffkonzentration c_O^s an der Probenoberfläche und den Anfangsbedingungen für konstante Ausgangskonzentrationen des Sauerstoffs und des Metalls:

$$c_O = c_O^s \quad \text{für} \quad x = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.33)$$

$$c_B = c_B^0 \quad \text{für} \quad x \geq 0, \quad t = 0 \quad (3.34)$$

$$c_O = 0 \quad \text{für} \quad x \geq 0, \quad t = 0 \quad (3.35)$$

Daraus folgen unter Berücksichtigung des zweiten FICKschen Gesetzes gemäß [120] die beiden analytischen Lösungen:

$$c_B(x, t) = c_B^0 \left[1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2}\sqrt{D_B t}\right)}{\operatorname{erf}(\gamma)} \right] \quad (3.36)$$

$$c_O(x, t) = c_O^s \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\sqrt{D_O t}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\gamma\frac{D_O}{D_B}\right)} \right] \quad (3.37)$$

Über eine Konzentrationsbilanz an der Ausscheidungsfront kann der Koeffizient γ ermittelt werden. Dies geschieht durch Anwendung des ersten FICKschen Gesetzes. Die Flüsse des

Sauerstoffs und des Metalls an der Stelle $x = \xi$ können unter Beachtung der Stöchiometrie bestimmt werden.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[D_B \frac{\partial c_B(x, t)}{\partial x} \right]_{x=\xi+\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[D_O \frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=\xi-\varepsilon} \quad (3.38)$$

Einsetzen von Gleichung (3.36) und (3.37) in Gleichung (3.38) ergibt:

$$\frac{c_O^s}{c_B^0} = \frac{\operatorname{erf}(\gamma) \exp \gamma^2}{\sqrt{\frac{D_O}{D_B}} \exp(\gamma^2 \frac{D_O}{D_B}) \operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{\frac{D_O}{D_B}})} \quad (3.39)$$

Ausgehend von Gleichung (3.39) werden im Nachfolgenden zwei Grenzfälle der inneren Oxidation abgeleitet, die schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Dabei zeigt Abbildung 3.6 (links) die Situation, dass ausschließlich Sauerstoffmobilität vorhanden ist, während Abbildung 3.6 (rechts) auch die Diffusion des unedleren Legierungselementes B zulässt.

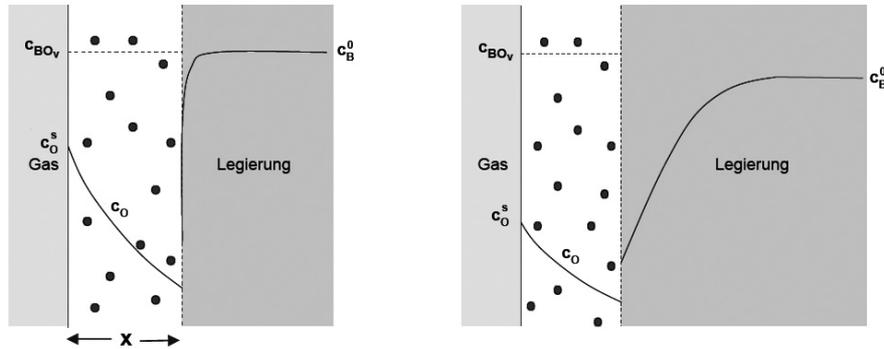


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Bildung innerer Ausscheidungen eines stabilen Oxides und die Reaktionsprofile der Reaktanden bei reiner Sauerstoffdiffusion (links) und gleichzeitiger Diffusion der Legierungskomponenten B und O (rechts) [14].

Wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungskomponente B im Vergleich zur Sauerstoffdiffusion vernachlässigt, kann die Randkonzentration des Sauerstoffs c_O^s deutlich geringer als die Anfangskonzentration des Metalls c_B^0 angenommen werden:

$$\frac{D_B}{D_O} \ll \frac{c_O^s}{c_B^0} \ll 1 \quad (3.40)$$

Aus Gleichung (3.39) folgt dann für den Parameter γ und die Tiefe der Ausscheidungsfront ξ als Funktion der Zeit:

$$\gamma = \sqrt{\frac{c_O^s}{2c_B^0}} \quad (3.41)$$

$$\xi(t) = \sqrt{2 \frac{c_O^s}{c_B^0} D_O t} \quad (3.42)$$

Das Fortschreiten der Diffusionsfront wird demnach ausschließlich durch die Sauerstoffdiffusion bestimmt (s. auch Abbildung 3.6 (links)). In guter Näherung führt zu einem linearen Verlauf der Sauerstoffkonzentration innerhalb der Zone der inneren Oxidation, während die Metallkonzentration an der Ausscheidungsfront einen Sprung aufweist. Im Unterschied dazu beschreibt der zweite Grenzfall die innere Oxidation unter Berücksichtigung der simultanen Diffusion von Legierungskomponente B und Sauerstoff. Hier ist das Verhältnis der Sauerstoffkonzentration am Rand c_O^s zur Anfangskonzentration des Metalls c_B^0 sehr klein:

$$\frac{c_O^s}{c_B^0} \ll \frac{D_B}{D_O} \ll 1 \quad (3.43)$$

Auch für diesen Fall folgt aus Gleichung (3.39) für den Parameter γ bzw. die Tiefe der Ausscheidungsfront ξ als Funktion der Zeit:

$$\gamma = \frac{c_O^s}{2c_B^0} \sqrt{\frac{\Pi D_O}{D_B}} \quad (3.44)$$

$$\xi(t) = \frac{c_O^s}{c_B^0} \sqrt{\frac{\Pi t}{D_B}} D_O \quad (3.45)$$

Unter diesen Umständen ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Bereich der inneren Oxidation nicht mehr linear (s. auch Abbildung 3.6 (rechts)).

3.2 Innere Oxidation von intermetallischen Verbindungen

Wie bereits angesprochen, handelt es sich bei Mo-Si-B-Legierungen um Kompositwerkstoffe, die neben der Mo(MK)-Phase einen hohen Volumenanteil der intermetallischen Verbindungen Mo_3Si und Mo_5SiB_2 aufweisen. Im Unterschied zum metallischen Bindungstyp, dessen primärer Transportmechanismus über Defekte gemäß der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Diffusionsprozesse dominiert wird, weisen intermetallische Phasen einen hohen Anteil nahezu stöchiometrischer Atom- und Ionenbindungen auf. Aufgrund dieses Zusammenhanges wird die wesentliche Randbedingung für eine innere Oxidation, die ausreichend hohe Löslichkeit von Sauerstoff in der Legierungsmatrix, nicht erfüllt. Bei intermetallischen Verbindungen wird seitens der Literatur angenommen, dass ihre Sauerstofflöslichkeit gegen Null strebt [12].

So wird beispielsweise bei den intern oxidierenden intermetallischen Verbindungen NiAl und Ni_3Al beobachtet, dass zunächst die Umwandlung der intermetallischen Verbindung in einen (Ni,Al)-Mischkristall stattfindet, bevor sich Al_2O_3 als Partikel intern ausscheiden kann. Erst im nachfolgenden Reaktionsschritt kann sich Nickel metallisch ausscheiden, während Aluminium aus dem Mischkristall diffundiert und unter Reaktion mit Sauerstoff zur Bildung von Al_2O_3 -reichen Ausscheidungen in der Legierungsmatrix führt [121].

Zumindest bei einphasigem MoSi_2 ist anzunehmen, dass keine inneren Oxidausscheidungen von SiO_2 stattfinden können, da aufgrund des hohen Siliziumgehalts die Bedingung aus

Gleichung (3.29) zur Bildung einer äußeren SiO_2 -Schicht erfüllt zu sein scheint. Da bisher, sofern diese auftritt, zur inneren Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen keine Literaturinformationen zu erhalten sind, wird diese Fragestellung im Rahmen von Kapitel 6 aufgegriffen und auf ihre praktische Relevanz hin diskutiert.

3.3 Literaturkenntnisstand zum Oxidationsverhalten von Molybdän-basierten Legierungen

3.3.1 Oxidation von Molybdän

Monoklines MoO_2 und orthorhombisches MoO_3 , die beide zuerst von HÄGG und MAGNÉLI systematisch untersucht wurden, bilden die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Oxide im System Mo-O (Anhang, s. Abbildung 10.1 auf Seite 169) [122]. Das bei 2100 °C eutektisch schmelzende, thermodynamisch sehr stabile MoO_2 tritt bei reduziertem p_{O_2} auf [123]. Die so genannten MAGNÉLI-Phasen Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} und Mo_9O_{26} bilden sich innerhalb der Grenzschicht $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ als Übergangsoxide, sind allerdings nur bis 800 °C stabil [124].

MoO_3 mit T_m von 795 °C kann sowohl als thermodynamisch stabiles α - MoO_3 sowie metastabiles β - MoO_3 existieren [125]. Zusammen mit MoO_2 , welches von der Grenzfläche Metall/Oxid wächst, bildet MoO_3 ein Eutektikum bei 777 °C, was zu einem abrupten Anstieg der Verdampfungsrate führt [24]. Bei Temperaturen von etwa 400 °C wächst MoO_3 nach einem parabolischen Oxidationsgesetz vornehmlich durch Diffusion von Sauerstoff. Verdampfung von MoO_3 setzt bei etwa 475 °C ein, während der Dampfdruck stetig mit der Temperatur zunimmt. Etwa ab 720 °C ist die Verdampfung gegenüber Diffusionsprozessen Oxidationsraten bestimmend [126, 127].

In Luft wird bis unterhalb von 800 °C eine äußere Schicht aus MoO_3 mit darunterliegender MoO_2 -Schicht gefunden [128]. Dabei besteht MoO_3 im kondensierten Zustand aus nadelförmigen Kristalliten, während MoO_2 in Form einer epitaktischen Struktur wächst [129]. Zwischen 600-800 °C entsprechen sich die Verdampfungs- und Neubildungsrate von MoO_3 nahezu [130]. Die Oxidationsreaktionen können über die folgenden, durch p_{O_2} und Temperatur beeinflussten Reaktionsgleichungen stattfinden:



Gewöhnlich findet die Oxidation zu MoO_3 über den Zwischenschritt in Gleichung (3.46) und (3.47) statt. Im Anfangsstadium der Oxidation und bei sehr hohen Temperaturen können sich MoO_3 -Keime auch direkt gemäß Gleichung (3.48) bilden. Abbildung 3.7 zeigt die

Dampfdrücke der wichtigsten Mo-Oxide samt der Polymere des MoO₃ ((MoO₃)_n (n zwischen 1-5)). Im Rahmen dieser Arbeit werden im Zusammenhang mit der Bildung von MoO₃ auch sämtliche Polymere zusammengefasst.

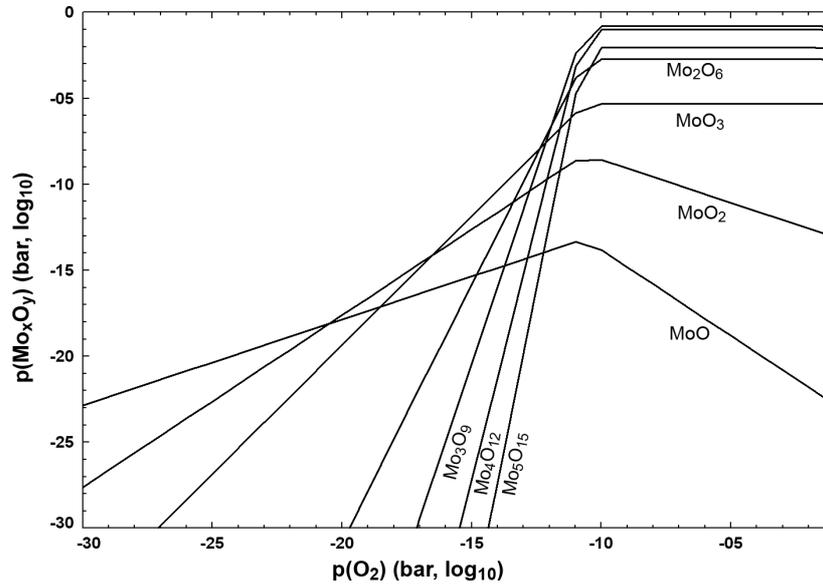


Abbildung 3.7: Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke verschiedener Mo-Oxide in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 1100 °C.

3.3.2 Oxidation von Silizium und Bor

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, handelt es sich bei den Reaktionsprodukten von Silizium und Bor mit Sauerstoff, Quarzglas (SiO_2) sowie Borglas (B_2O_3), um amorphe Materialien. Diese Gläser zeigen im Gegensatz zu kristallinen Stoffen keinen definierten SP, sondern einen Übergangsbereich. Die fundamentale Theorie der Oxidation von Silizium für SiO_2 -Schichtdicken > 30 nm stammt von DEAL und GROVE und wird durch eine linear-parabolische Gleichung ausgedrückt [131]:

$$X^2 + AX = B(t + t_0) \quad (3.49)$$

Der Term t_0 berücksichtigt die Anwesenheit einer dünnen, bereits vor der eigentlichen Oxidation bei hoher Temperatur vorhandenen Oxidschicht, während A und B Konstanten darstellen. Für dicke Schichten ($X > 500$ nm) wird B durch die parabolische Oxidationskonstante k_p beschrieben, so dass (3.49) auch gemäß (3.17) ausgedrückt werden kann [131].

Seitens der Oxidationsbeständigkeit ist SiO_2 bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C Al_2O_3 überlegen, weil es eine deutlich geringere parabolische Wachstumskonstante aufweist. Da eine Kristallisation von SiO_2 erst bei Temperaturen oberhalb von 1400 °C auftritt, stellt die Phasenstabilität von SiO_2 im Vergleich zu Al_2O_3 , welches im Anfangsstadium der Oxidation metastabiles γ - bzw. δ - Al_2O_3 bildet, einen zusätzlichen Vorteil dar [12].

SiO_2 und B_2O_3 sind so genannte Netzwerkbildner, welche die molekulare Grundstruktur von Glas formen können. Netzwerkmodifizierer wie Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 verändern Gefüge

3.3 Literaturkenntnisstand zum Oxidationsverhalten von Molybdän-basierten Legierungen

und Eigenschaften, können allerdings nicht als Einzelkomponente Glas bilden [132]. Mit zunehmendem Anteil an B_2O_3 im Quarzglas, unter Zugabe von B_2O_3 Borsilikatglas genannt, reduziert sich die Glasübergangstemperatur, da B_2O_3 bereits bei 450 °C verflüssigt wird mit der Konsequenz reduzierter Viskosität (Anhang, s. Abbildung 10.2 auf Seite 169). Während der Borsilikatglasbildung wird B_2O_3 , welches aus der T2-Phase der Mo-Si-B-Legierung gebildet wird, im Laufe der Oxidationsreaktion substitutionell in das SiO_2 -Gitter eingebaut [133].

Die genauen Diffusionsvorgänge von Elementen wie Silizium, Bor und Sauerstoff in Glas sind nach wie vor nicht vollständig aufgeklärt, da die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten nur schwer möglich ist. Der molekulare und atomare Transport von Sauerstoff wird zumeist in Form effektiver Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) angegeben. Dabei wird angenommen, dass die Diffusionsrate von Sauerstoff in SiO_2 um einige Größenordnungen über der von Silizium liegt ($D_O \gg D_{Si}$), die dennoch aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit nicht zu vernachlässigen ist [134]. Diese bis dato nicht vollständig aufgeklärte Theorie wird dadurch begründet, dass die Sauerstoffdiffusion respektive die parabolische Oxidationskonstante k_p in SiO_2 aufgrund der dominierenden molekularen Diffusion (s. Abschnitt 3.1.4) eine lineare Abhängigkeit zu p_{O_2} aufweist, was bei atomarer Sauerstoffdiffusion nicht der Fall ist [119].

Diffusivität und Viskosität in der Glasschicht weisen weiterhin eine hohe Korrelation auf. Mit zunehmender Konzentration an B_2O_3 ist mit erhöhten Diffusionsraten von Sauerstoff durch die Borsilikatschicht zu rechnen [134].

3.3.3 Binäres System Mo-Si

Mit Ausnahme der T2-Phase finden sich im binären Legierungssystem Mo-Si alle relevanten Phasen, die zum erweiterten Verständnis der Oxidationsmechanismen von Mo-Si-B-Legierungen notwendig sind. So ist davon auszugehen, dass wesentliche, für die Einzelphasen gültige Mechanismen auf die Beschreibung des Oxidationsverhaltens von Mo-Si-B-Legierungen übertragbar sind. Im folgenden Abschnitt wird gemäß dem aktuellen Stand der Literatur ein Überblick über das Oxidationsverhalten der einphasigen intermetallischen Phasen gegeben. In diesem Zusammenhang stellt $MoSi_2$ die besterforschte Phase dar.

Molybdändisilizid ($MoSi_2$)

Das Hochtemperaturoxidationsverhalten von $MoSi_2$ wurde zuerst von KIEFFER und CERWENKA, später ausführlich von BERKOWITZ-MATTUCK und DILS sowie WIRKUS und WILDER beschrieben [25, 135, 136]. Charakteristisch bei Mo-Si-Werkstoffen ist ein sich mit der Temperatur stetig verändernder Oxidationsmechanismus. So zeigt $MoSi_2$ dauerhafte Oxidationsbeständigkeit oberhalb von $1000\text{-}1700\text{ °C}$ durch Ausbildung einer parabolisch wachsenden SiO_2 -Schutzschicht. Als problematisch sind Temperaturen zwischen $400\text{-}1000\text{ °C}$ aufgrund der Bildung nicht-schützender Oxide einzuschätzen, die „katastrophale Oxidation“

und so genanntes „Pesting“ begünstigen. Beide, streng voneinander zu trennenden Phänomene führen zur dauerhaften Schädigung des Substratwerkstoffes.

Unter „katastrophaler Oxidation“ wird im Rahmen von Molybdänbasis-Legierungen der Masseverlust durch verdampfendes Mo-Oxid verstanden. Ermöglicht wird diese durch die konkurrierende Bildung von SiO₂ und MoO₃. CHOU und NIEH ziehen auch die Bildung einer metastabilen Mo-Si-O-Verbindung als Auslöser in Betracht [137]. Da MoO₃ durch Sauerstoffdiffusion nach innen wächst, werden SiO₂-Keime von der Oberfläche kontinuierlich entfernt. In direkter Konsequenz kann keine geschlossene Schicht aufwachsen [138, 139].

Erst oberhalb von 700 °C geht MoO₃ mit merklicher Rate in die Gasphase über. Hier erreicht die „katastrophale Oxidation“ ihren Höhepunkt. Oberhalb von 750 °C verbessert sich das Oxidationsverhalten zunehmend infolge zunehmender Verdampfung von MoO₃ bei gleichzeitig beschleunigter Oxidationsrate von Silizium und ermöglicht die Ausbildung einer geschlossenen und langsam wachsenden SiO₂-Schicht auf der Substratoberfläche. Die folgenden Reaktionen beschreiben die Oxidation von MoSi₂ bei hohen Temperaturen:



Reaktion (3.50) ist im Angangsstadium der Oxidation gültig, während (3.51) die diffusionskontrollierte Oxidationsreaktion unter Bildung von SiO₂ und einer Zwischenschicht von Mo₅Si₃ beschreibt. „Pesting“ hingegen kann selbst bei Präsenz einer äußerlich scheinbar intakten SiO₂-Schicht auftreten, steht damit im Widerspruch zur „katastrophalen Oxidation“. Das Phänomen wurde von FITZER erstmalig als „Pest“ oder „Korngrenzzerfall“ bezeichnet und tritt bei Temperaturen von 400-800 °C auf [140, 141].

Zwischen 400-600 °C ist das „Pesting“ deutlich ausgeprägter [142]. GRABKE und MEIER stellen fest, dass ausschließlich intermetallische Verbindungen wie Silizide und Aluminide über Defekte in Form von Poren oder Mikrorissen dem „Pesting“ unterliegen und formulieren dies als eine Kombination aus interkristallinem Korrosionsangriff und mechanisch induzierter Schädigung. Da schmelzmetallurgisch hergestelltes MoSi₂ „Pesting“ zeigt, wird angenommen, dass der Ausgangszustand des Substratmaterials in Form herstellungsbedingter Poren und Risse „Pesting“ auslöst, insofern weniger von der Kristallstruktur abhängt [143].

Die Bildung von Mo-Oxid über Defekte in der SiO₂-Schicht und Substrat führt zu Risswachstum, Zersetzung und Pulverisierung. Dafür ist maßgeblich eine durch stetige Mo-Oxidbildung induzierte Volumenexpansion um etwa 340% verantwortlich, welche die Öffnung im Material vorhandener Risse über Korngrenzen unterstützt. Dieser Prozess wird selbst durch eine Voroxidation nicht vollständig unterbunden [121, 144]. Diffusion über Korngrenzen begünstigt „Pesting“, während dieses an Einkristalllegierungen nicht auftritt [145].

Zusammenfassend handelt es sich demnach um einen durch Porosität und Gefügestruktur begünstigten interkristallinen Zerfall, der durch ausreichende Verdichtung reduziert oder

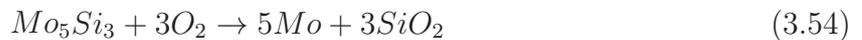
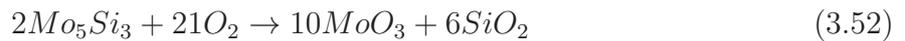
3.3 Literaturkenntnisstand zum Oxidationsverhalten von Molybdän-basierten Legierungen

vermieden werden kann, beispielsweise durch Einsatz von nanostrukturiertem MoSi₂ oder „HIPpen“ [146].

Pentamolybdäntrisilizid (Mo₅Si₃)

Mo₅Si₃ zeigt trotz seines relativ hohen Siliziumanteils unterhalb von 1650 °C nur mäßige Oxidationsbeständigkeit. Oberhalb von 1000 °C bildet sich zwar eine SiO₂-Schicht, die bei Oxidation in Luft allerdings eine hohe Porosität aufweist, insofern die Möglichkeit eines unmittelbaren Sauerstoffzutritts zum Substratmaterial bietet [147]. Da die Porosität unterhalb von 1650 °C auch nicht mit zunehmendem Schichtwachstum geringer wird, führt die kontinuierliche Verdampfung von MoO₃ im weiteren Verlauf zur vollständigen Werkstoffzersetzung.

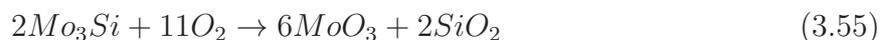
Die kumulierte betragsmäßige Masseänderung, die sich aus Masseverlust aus Verdampfung von MoO₃ und Massegewinn durch SiO₂-Bildung ergibt, ist bereits nach 4 h Oxidation bei 1000 °C um einen Faktor sechs höher im Vergleich zu MoSi₂ [135]. Für die Reaktion von Mo₅Si₃ mit Sauerstoff sind folgende (konkurrierende) Reaktionen (3.52), (3.53) und (3.54) verantwortlich:



Während Reaktion (3.52) unterhalb von 1650 °C abläuft, findet diffusionskontrollierte Oxidation gemäß (3.53) und (3.54) nur bei ultrahohen Temperaturen statt.

Trimolybdänmonosilizid (Mo₃Si)

Über das Oxidationsverhalten der Mo₃Si-Phase ist seitens der Literatur, ähnlich wie bei der Mo₅Si₃-Phase, nur relativ wenig bekannt. Aufgrund der hohen Molybdänkonzentration ist, ähnlich wie bei Mo₅Si₃, davon auszugehen, dass sich eine poröse SiO₂-Schicht ausbildet [148]. So wurde bei einphasigem Mo₃Si bei 1100 °C keine Passivschicht, stattdessen aber linearer Masseverlust beobachtet mit einer nach 2 h Oxidation um den Faktor 12 beschleunigten Reaktionskinetik im Vergleich zu MoSi₂ [101, 135]. Da Mo₃Si riss- und porenfrei hergestellt werden kann, tritt „Pesting“ bei einer unter sehr hoher Temperatur voroxidierten Probe nicht auf [145]. Für die Oxidation von Mo₃Si mit Luftsauerstoff gelten die folgenden Reaktionen:



Dabei dominiert Reaktion (3.55) bei „katastrophaler Oxidation“ und kontinuierlicher Verdampfung von MoO_3 , während (3.56) diffusionskontrolliertes Oxidationsverhalten beschreibt.

3.3.4 Ternäres System Mo-Si-B

Die Schutzwirkung borhaltiger Silizide durch Ausbildung von Borsilikatglas ist bereits seit den 1950er Jahren bekannt [149]. Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Bor auf das Oxidationsverhalten im Legierungssystem Mo-Si wurden erst Jahrzehnte später von AKINC et al. durchgeführt mit dem Ziel, die Oxidationsbeständigkeit von MoSi_2 und die Kriechbeständigkeit von Mo_5Si_3 miteinander zu kombinieren. So bewirkt das Zulegieren von Bor um weniger als 2% Massenanteil eine erhebliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens von Mo_5Si_3 .

Aufgrund der nicht vorhandenen interstitiellen Löslichkeit für Fremdelemente in den Phasen MoSi_2 und Mo_3Si kann der beschriebene Ansatz bei diesen Phasen nicht verfolgt werden. Aus diesen Erkenntnissen heraus haben sich zwei Entwicklungsrichtungen zur weiteren Optimierung von Mo-Si-B-Legierungen ergeben, die in Abbildung 3.8 aufgezeigt sind.

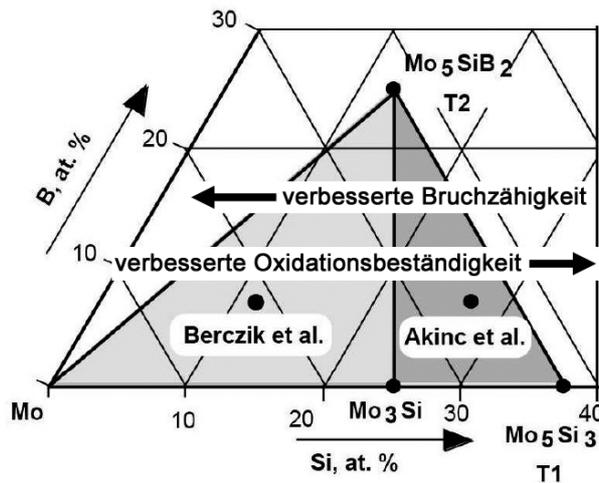


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der molybdänreichen Ecke des ternären Mo-Si-B-Phasendiagrammes mit den zwei Entwicklungsrouten nach BERCZIK [15] und AKINC et al. [21, 150, 151].

Die Forschergruppe um AKINC fokussierte die Untersuchungen auf den Bereich rein intermetallischer Phasen in der Mo-reichen Ecke des Mo-Si-B-Legierungssystems, maßgeblich im Phasenfeld Mo_5Si_3 -T2- Mo_3Si (AKINC-Dreieck), allerdings auch Mo_5Si_3 - Mo_3Si -MoB und Mo_5Si_3 -MoB- MoSi_2 . BERCZIK dagegen konzentrierte sich mit der Absicht der simultanen Herstellung ausreichender mechanischer Eigenschaften auf Untersuchungen im Bereich des Mo(MK) (BERCZIK-Dreieck). Bei beiden Gruppen kam die Schmelzmetallurgie zum Einsatz.

Akinc-Dreieck

Abbildung 3.9 (links) zeigt die Masseänderung als Funktion der Zeit für Mo_5Si_3 zwischen 800-1200 °C und für bordotiertes Mo_5Si_3 im Phasenfeld Mo_5Si_3 - MoB - MoSi_2 zwischen 800-1450 °C. Mo_5Si_3 zeigt „katastrophale Oxidation“ bei 800 °C, die durch Dotieren mit Bor eliminiert wird. Der Effekt von Bor ist bis zu Temperaturen von 1450 °C reproduzierbar, ein Minimum von 1 gew.% Bor reduziert die Viskosität der (Bor)Silikatschicht, während diese sich kohärent auf der Legierungsoberfläche ausbilden kann. Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit zwischen 800-1200 °C wird mit um bis zu fünf Größenordnungen angegeben [20–22, 150, 151]. Allerdings wird beobachtet, dass es unter Anwesenheit der MoB -Phase zur Ausbildung einer sehr dicken SiO_2 -Deckschicht kommt, die bei zyklischer Oxidation eine hohe Abplatzneigung aufweist [72].

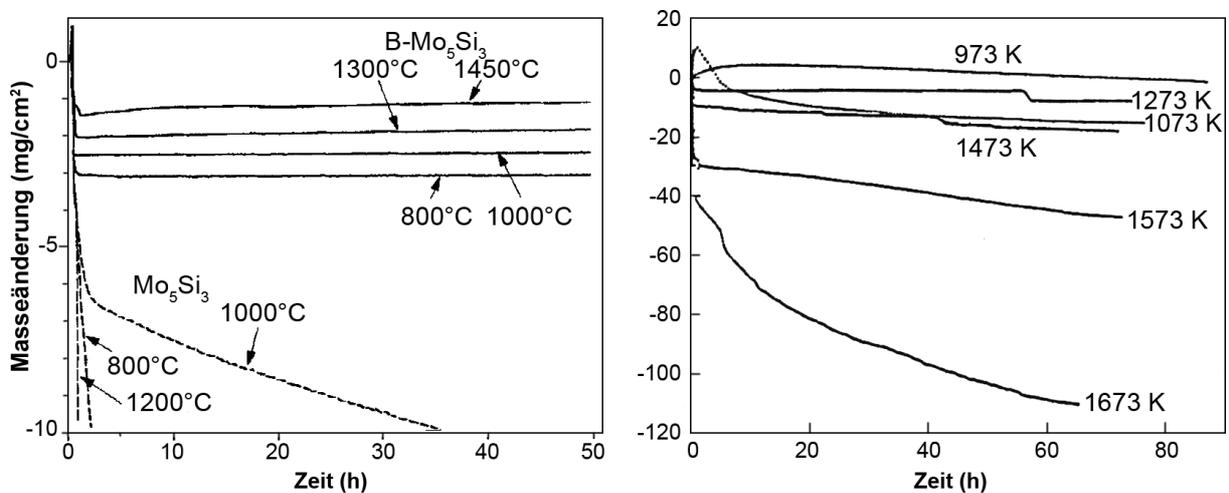


Abbildung 3.9: Masseänderungskurven von Mo_5Si_3 und bordotiertem $\text{B-Mo}_5\text{Si}_3$ im Vergleich bei Temperaturen zwischen 800-1450 °C [20] (links) und Masseänderungskurven von Mo_5SiB_2 (T2-Phase) im Temperaturbereich von 700-1400 °C [152] (rechts).

YOSHIMI et al. führten in diesem Zusammenhang Oxidationsversuche an einphasigem Mo_5SiB_2 durch, mit denen gezeigt wurde, dass diese Phase bei identischen Temperaturen einen höheren Masseverlust im Vergleich zu $\text{B-Mo}_5\text{Si}_3$ aufweist (s. Abbildung 3.9 (rechts)). Als Ursache wird eine erhöhte Verdampfung von B_2O_3 infolge des wesentlich höheren Borgehalts in der T2-Phase gesehen [152].

Zumindest für einphasiges Mo_5Si_3 bzw. die T1-Phase wurde nachgewiesen, dass bereits geringe Mengen an Bor das Oxidationsverhalten infolge der Viskositätsreduktion der Oxidschicht deutlich verbessern können. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Sauerstoffpermeabilität (hier: durch die Borsilikatschicht) wurde bereits im Zusammenhang mit dem Oxidationsverhalten von Silizium und Bor erläutert (s. Abschnitt 3.3.2). Er erklärt die mit zunehmender Temperatur bzw. Borgehalt beschleunigten Oxidationsraten. Da der Mo(MK) eine sehr geringe Löslichkeit für Silizium und Bor aufweist, wird bereits an dieser Stelle davon ausgegangen, dass der bei einphasigem Material deutlich in Erscheinung tretende

„Boreffekt“ nicht vollständig auf die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen übertragbar ist. Demnach ist auch ein erheblicher Einfluss der Mikrostruktur zu erwarten. Den Einfluss von B_2O_3 auf die Viskosität von SiO_2 zeigt Abbildung 3.10 für zwei exemplarische Temperaturen (1000 °C und 1400 °C).

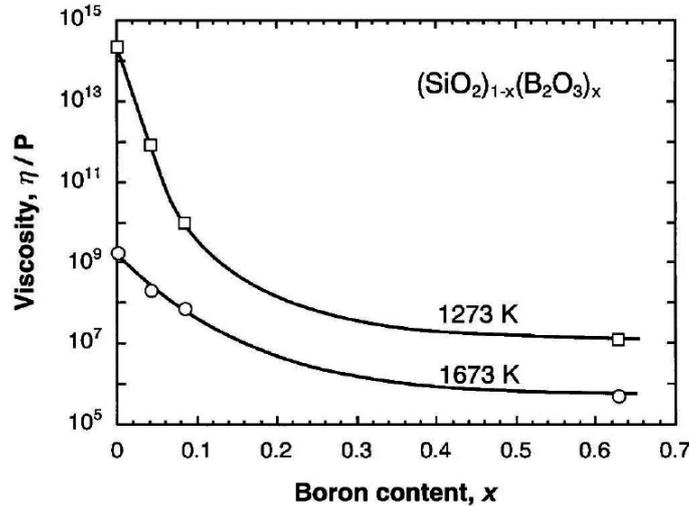


Abbildung 3.10: Abschätzung der Viskosität von SiO_2 - B_2O_3 -Glas als Funktion des Borgehalts bei Temperaturen von 1000 °C und 1400 °C [152, 153].

Während die Arbeitsgruppe um AKINC ihre Untersuchungen auf Temperaturen oberhalb von 800 °C konzentrierte, wurde von NATESAN und DEEVI das Oxidationsverhalten von Mo_5Si_3 und $B-Mo_5Si_3$ über den Temperaturbereich von 500-1450 °C untersucht, um mögliche Verbesserungen im Bereich des „Pesting“ zu überprüfen. Allerdings wurde festgestellt, dass der durch Bor unterstützende hilfreiche Effekt nur bei Temperaturen oberhalb von 1000-1400 °C zum Tragen kommt. Eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch Legieren mit Bor im Temperaturbereich von 500-700 °C wurde nicht nachgewiesen [154]. Aufgrund des vollständig intermetallischen Charakters der dargestellten Legierungen ist eine nur eingeschränkte Eignung für strukturelle Anwendungen nachgewiesen. THOM et al. sehen daher ein potenzielles Einsatzgebiet intermetallischer Mo-Si-B-Legierungen im Austausch gegen kommerziell erhältliche $MoSi_2$ -Ofenheizelemente [155].

Ein für Mo-Si-B-Legierungen generell charakteristisches Verhalten, ähnlich wie bereits für $MoSi_2$ dargestellt, ist die Unterscheidung der Oxidation in zwei Stadien: einem reaktionskontrollierten Übergangsstadium (verdampfendes MoO_3) und einem diffusionskontrollierten stationären Zustand (vollständig ausgebildete Borsilikatschicht). Der Grad des Masseverlustes ist unter anderem davon abhängig, wie schnell die Borsilikatschicht auf der Substratoberfläche ausgebildet wird. Dabei ist das Si:B-Verhältnis ein wesentlicher Einflussfaktor, was durch Oxidationsversuche an Legierungen mit unterschiedlichen Silizium- und Borkonzentrationen verifiziert wurde [156].

Berczik-Dreieck

Erkenntnisse über die geringe Duktilität intermetallischer Mo-Si-B-Legierungen einerseits, der Oxidationsbeständigkeit der T2-Phase andererseits, führten zu der Annahme, dass eine gleichwohl mit guten mechanischen Eigenschaften behaftete wie oxidationsbeständige Mo-Si-B-Legierung innerhalb des Dreiphasengebietes Mo(MK)-Mo₃Si-T2 liegen muss, was zuerst durch BER CZIK postuliert wurde [15, 16].

Eine systematische Untersuchung des Oxidationsverhaltens wurde erstmals von PARTHASARATHY et al. über einen sehr breiten Temperaturbereich von 500-1300 °C an schmelzmetallurgischem Mo-11Si-11B und Mo-12Si-12B (at.%) durchgeführt [23, 104]. Insbesondere der Temperaturbereich um 800 °C wurde als problematisch identifiziert, während Temperaturen um 1300 °C nach einem anfänglichen Masseverlust eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit liefern.

Als Schlüsselfaktor für die weitere Optimierung der Oxidationsbeständigkeit wurde die Viskosität der Borsilikatschicht identifiziert, die bei Temperaturen um 800 °C als zu niedrig eingeschätzt wurde [157]. Infolgedessen kann MoO₃ kontinuierlich durch Gaspermeation durch die Borsilikatschicht verdampfen. Erst die erhöhte Verdampfung von B₂O₃ oberhalb von 800 °C ermöglicht eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit, was als zweiter Schlüsselfaktor ausgemacht wurde. Insofern ist auch bei der von BER CZIK gewählten Legierungszusammensetzung mangelnde Oxidationsbeständigkeit speziell bei Temperaturen zwischen 600-1000 °C zu sehen.

Grundsätzlich besteht seitens der Literatur Uneinigkeit über die Definition der Oxidationsraten, sofern eine schützende Oxidschicht ausgebildet wurde. AKINC et al. gehen für das Stadium der stationären Oxidation von einer linearen Oxidationskonstante (Masseverlust) aus, während PARTHASARATHY und MENDIRATTA diffusionskontrollierte Oxidation als ratenbestimmend sehen, also von parabolischer Oxidationskinetik ausgehen. Weil in beiden Arbeiten keine weiterführende Diskussion hinsichtlich der im Detail vorherrschenden Oxidationsmechanismen geführt wird, erscheint es angebracht, die Diskussion im Rahmen dieser Arbeit aufzugreifen und weiterzuführen.

4 Werkstoffe und experimentelle Durchführung

4.1 Werkstoffe und Versuchsaufbau

4.1.1 Werkstoffe

Die im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Oxidationsbeständigkeit zu untersuchenden Werkstoffe wurden seitens ihrer mikrostrukturellen und kristallografischen Besonderheiten bereits in Kapitel 2 ausführlich dargestellt. Nachfolgend wird in Tabelle 4.1 ein zusammenfassender Überblick gegeben einschließlich der Verweise, wo entsprechende Abbildungen der Mikrostrukturen innerhalb dieser Arbeit zu finden sind und welche Herstellverfahren zum Einsatz kamen.

Tabelle 4.1: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Mo-Si-B-Legierungen, Herstellverfahren und Angaben zur Mikrostruktur.

Zusammensetzung (at.%)	Herstellverfahren	Mikrostruktur
Mo-6Si-5B	PM (CIP/HIP)	Abbildung 2.6 auf Seite 15
Mo-9Si-8B	PM (CIP/HIP)	Abbildung 2.6 auf Seite 15
Mo-13Si-12B	PM (CIP/HIP)	Abbildung 2.6 auf Seite 15
Mo-9Si-8B-1Zr	PM (CIP/HIP)	Abbildung 2.8 auf Seite 18
Mo-9Si-8B-xCr (x = 5-25)	PM	Abbildung 2.11 auf Seite 22
Mo-37Si-40Ti	SM	Abbildung 2.13 auf Seite 24
Mo-9Si-8B-35Ti	PM und SM	Abbildung 2.13 auf Seite 24

Die Legierungen wurden im Rahmen der DFG-Forschergruppe 727 „Beyond Ni-Base Superalloys“ im Teilprojekt der Universität Magdeburg bzw. der Technischen Universität Darmstadt über eine pulvermetallurgische Prozessroute, im Ausnahmefall Ti-haltiger Legierungen auch schmelzmetallurgisch, hergestellt. Die Prozessroute der Pulvermetallurgie sieht, ausgehend von elementaren Pulvern der Legierungsbestandteile, einen Hochenergiekugelmahlprozess in einer Planetenkugelmühle in Argonatmosphäre über 20 h vor. Nach dem Mahlen werden die Pulver kaltisostatisch bei 200 MPa kompaktiert und unter Wasserstoffatmosphäre bei 1500 °C gesintert, um Verunreinigungen in Form von Sauerstoff und Stickstoff zu entfernen. Abschließend werden die Proben heißisostatisch bei 200 MPa und 1500 °C verdichtet und bei 1600 °C über mehrere Stunden wärmebehandelt. Bei den Cr-

haltigen Legierungen fand statt der HIP-Nachverdichtung ein Heißpressvorgang bei 900 °C statt.

4.1.2 Versuchsaufbau und Thermoanalyse

Zur Bewertung der Kinetik von Hochtemperaturoxidationsvorgängen ist die thermogravimetrische Analyse (TGA) die gebräuchlichste experimentelle Methodik. Dabei wird die Aufnahme von Gas bzw. das Abdampfen flüchtiger Reaktionsprodukte einer Probe mittels einer Mikrowaage (10^{-6} g Messgenauigkeit) kontinuierlich über die Zeit aufgezeichnet. Die Versuchsführung kann kontinuierlich isotherm oder thermozyklisch über eine Programmautomatik zwischen beliebigen Temperaturintervallen gewählt werden. Den schematischen Aufbau für TGA-Untersuchungen dieser Arbeit zeigt Abbildung 4.1 (links). Im Unterschied zu den meisten kommerziell erhältlichen TGA-Systemen wird die Probe über einen Lift erst in die heiße Ofenzone gefahren, nachdem die gewünschten Versuchsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck etc.) erreicht sind. Eine Minimierung der Aufheizzeit der Proben ist bei Legierungen wichtig, die in bestimmten Temperaturbereichen kontinuierliche Verdampfung flüchtiger Oxide zeigen.

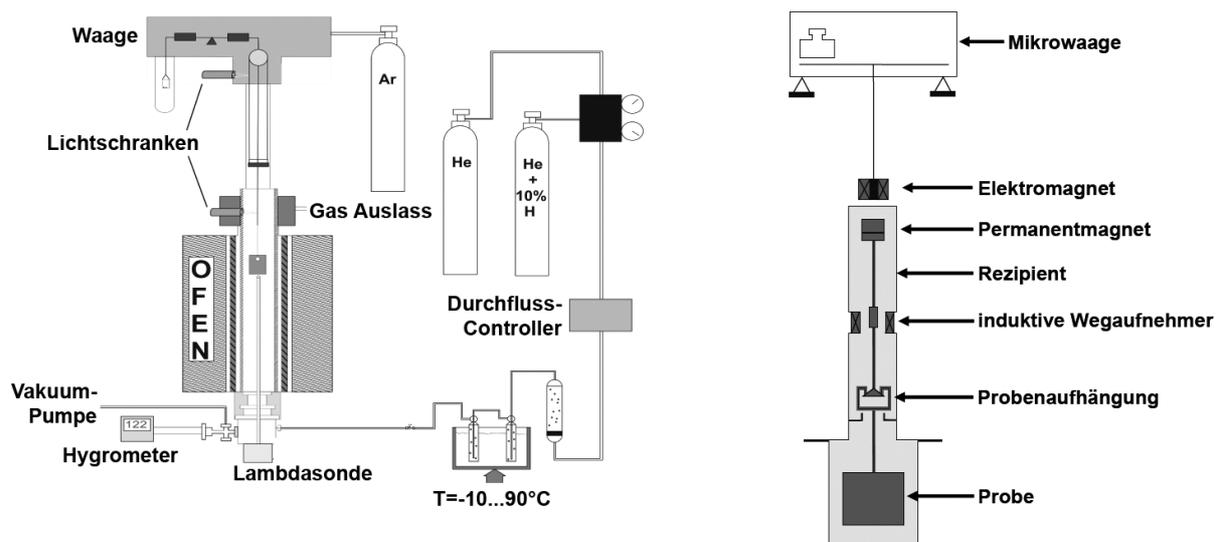


Abbildung 4.1: Schematischer Versuchsaufbau der thermogravimetrischen Versuchsaufbauten (links) und schematisches Funktionsprinzip einer Magnetschwebewaage (rechts).

Die Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen ist gerade im Anfangsstadium der Oxidation mit einer hohen Abdampftrate von Mo-Oxid verbunden. Da das flüchtige Oxid erst nach Abkühlung und Kondensation oberhalb der heißen Ofenzone zur Ablagerung gelangt und dies zu verfälschten Messwerten führen kann, wird während der Versuchsführung der obere Teil der TGA-Anlage kontinuierlich durch Gegenspülen mit Argon als Inertgas geschützt. In Einzelfällen war es erforderlich, die Proben isotherm in Aluminiumoxidtieglern unter Laborofenatmosphäre zu oxidieren. Für Versuche in Atmosphären mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken (p_{O_2}) wurden Gasmische aus He, H_2O und He/ H_2 verwendet. Der p_{O_2}

wurde so zum einen durch die Wahl des Gasgemisches als auch über das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ eingestellt. Die Wasserbadtemperatur wurde mittels eines Thermostates über einen weiten Temperaturbereich eingestellt. Um Kondensation von Wasserdampf in der zum Ofen führenden Rohrleitung zu vermeiden, wurde diese mit einem Heizband auf eine über dem Taupunkt liegende Temperatur geheizt. Zur definierten Kontrolle und Regelung von p_{O_2} wurde eine Sauerstoffmesssonde eingesetzt, die zusätzlich mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement versehen war. Um den Einfluss von Wasserdampf zu untersuchen, kam synthetische Luft mit konstanter Durchflussrate als Transportmedium zur Anwendung. Die Einstellung der gewünschten Gasatmosphäre erforderte vor Versuchsbeginn ein zweimaliges Evakuieren mit einer Turbomolekular-Vakuumpumpe und jeweils anschließendes Spülen mit dem Gasgemisch, um etwaige Verunreinigungen durch die Umgebungsatmosphäre zu unterdrücken.

Für Versuchsbedingungen, unter denen mit hohen Abdampfraten flüchtiger Oxide zu rechnen war, wurde im Rahmen der DFG-Forschergruppe eine Magnetschwebethermowaage (MSB, engl. Magnetic Suspension Balance) in Zusammenarbeit mit der Fa. Rubotherm¹ konzipiert und umgesetzt. Bei diesem Messprinzip, welches in Abbildung 4.1 (rechts) schematisch dargestellt ist, findet eine räumliche Trennung zwischen Mikrowaage und Rezipient statt. Die Probe wird über einen probenseitigen Permanentmagneten und einen waagenseitigen Elektromagneten während der Messung in Schwebelage gehalten. Eine Masseänderung äußert sich in einer Änderung des Magnetfeldes, welches über eine schnelle Regelung durch induktive Wegaufnehmer permanent kontrolliert und korrigiert wird. Die Magnetschwebekupplung ermöglicht eine automatische Korrektur des Waagendrifts und reduziert zeitabhängige Umgebungseinflüsse während der Messungen auf ein Minimum.

Wann immer mit dem Auftreten flüchtiger Spezies zu rechnen ist, bietet sich die TGA-Analyse in Kombination mit einem Massenspektrometer (MS) an. Ein MS vom Typ QMS Aëolus der Fa. Netzsch² stand für die Gasphasenidentifikation für ausgewählte Untersuchungen am Institut für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen zur Verfügung. Diese TGA vom Typ STA 449 C Jupiter verfügt zusätzlich über die Möglichkeit der DSC-Analyse zur Detektion von Phasenübergängen und zur Bestimmung von spezifischen Wärmekapazitäten. MS- und DSC-Funktionalität dieses Geräts finden in Kapitel 2 und 7 Erwähnung.

Die Probenherstellung und Versuchsdurchführung erfolgte gemäß den TESTCORR Richtlinien [158]. Zu diesem Zweck wurden Proben mittels Drahterosion aus dem Material mit den Abmessungen $10 \cdot 4 \cdot 3 \text{ (mm)}^3$ herausgearbeitet. Durch dieses kontaktlose Trennverfahren werden unerwünschte Gefügeumwandlungen im Substratmaterial während der Probenherstellung vermieden. Durch Startlocherodieren erhielten die Proben zusätzlich ein Loch, welches der Aufhängung an einem Platindraht in der Thermowaage dient. Zuvor wurden die Proben mit SiC-Papier auf eine Körnung von 1200 geschliffen und mit Ultraschall in einem Ethanolbad gereinigt.

¹Rubotherm GmbH, www.rubotherm.de

²NETZSCH Gerätebau GmbH, www.netzsch.com

4.2 Mikrostrukturuntersuchungen

4.2.1 Analytische Rasterelektronenmikroskopie

Zur Beurteilung der Oberflächen- und Oxidquerschliffmorphologie sowie zur Analyse kleinster morphologischer Ausprägungen in Oxidschichten wurde die analytische Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen standen zu diesem Zweck zwei Geräte der Fa. FEI³ mit Beschleunigungsspannungen bis 30 kV zur Verfügung: Ein Gerät der Baureihe XL30 für gewöhnliche Probenuntersuchungen sowie ein Feldemissions-Zweistrahlergerät mit zusätzlicher Ionenquelle der Baureihe Helios Nanolab 600.

Die Ionenquelle dient dem Abtragen oder Strukturieren von Oberflächen. Die Bildgebung erfolgt üblicher Weise über Sekundär- (SE, engl. Secondary Electrons) oder Rückstreuungselektronen (BSE, engl. Backscattered Electrons). Ein Detektor für Elementanalysen (EDS, engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) vom Typ Apollo XL⁴ ermöglicht dank des Siliziumgedrifteten Detektors (SDD, engl. Silicon Drift Detector) hohe Zählraten selbst bei leichten Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Bor.

Vor den Querschliffuntersuchungen wurden die Proben mit einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht versehen, um die teilweise empfindlichen Oxidschichten während der metallografischen Probenpräparation und im REM zu stabilisieren. In einem weiteren Schritt werden die Proben in ein warm aushärtendes, elektrisch leitendes Epoxidharz eingebettet, anschließend mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 4000 geschliffen und mit Tonerde bis zu einer Oberflächengüte von 0,05 µm vibrationspoliert. Um bei elektrisch nicht leitenden Oxidschichten (z.B. SiO₂) rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von hoher Qualität zu ermöglichen, wurden die Proben vor der Untersuchung mit einer elektrisch leitenden Goldschicht bedampft.

4.2.2 Probenzielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl

Die Herstellung elektronentransparenter Proben für TEM-Untersuchungen erfolgte über Zielpräparation mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB, engl. Focused Ion Beam). Die Methode ist insofern von hoher Bedeutung, als dass ausgewählte Merkmale innerhalb der Oxidschichten hoch auflösend unter dem TEM untersucht werden können. Weiterhin werden durch traditionelle Probenherstellungstechniken verursachte Schädigungen der Oxidschicht während des Trennens, Schleifens und Polierens auf ein Minimum reduziert.

Zweistrahlanlagen wie das Helios Nanolab verfügen über eine Elektronenquelle und eine um den Kippwinkel von 52° versetzte Ionenquelle. Die Ionenquelle emittiert Galliumionen, die beim Auftreffen auf der Probenoberfläche Material abtragen. Gleichzeitig treten Sekundärelektronen aus der Oberfläche aus, die detektiert werden und so die Bilderzeugung ermöglichen. Der auf der Oberfläche der Probe fokussierte Punkt des Ionenstrahls weist

³FEI Company, www.fei.com

⁴EDAX Microanalysis, www.edax.com

einen Durchmesser von wenigen Nanometern auf und wird zeilenförmig über die Oberfläche geführt. Aufgrund der kurzen DE-BROGLIE-Wellenlänge der Ionen wird eine feinere Auflösung als bei der Verwendung von Elektronen erreicht. Neben der Bilderzeugung können durch das Abtragen des Materials erweiterte Materialuntersuchungen durchgeführt werden, wie z.B. das Darstellen dreidimensionaler Rissverläufe oder EDS-Messungen sowie die Erstellung tomografischer Phasenverteilungsbilder.

Die Probenpräparation erfolgte am Zweistrahlgerät des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Siegen, am Institut für metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth sowie am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum. Die typischen Probenabmessungen betragen etwa $10 \cdot 20 \text{ (}\mu\text{m)}^2$ bei einer Dicke unterhalb von 100 nm. Abbildung 4.2 zeigt eine FIB-Lamelle der in dieser Arbeit untersuchten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr vor der finalen Dünnung auf 100 nm und Lamellenentnahme (engl. „Lift Out“). Nach dem Dünnen mittels Ionenstrahl wird die Probe durch Abscheidung von Platin an eine Platinnadel befestigt, mittels eines Manipulators entnommen und auf einem Kupfergitter für die TEM-Untersuchung befestigt.

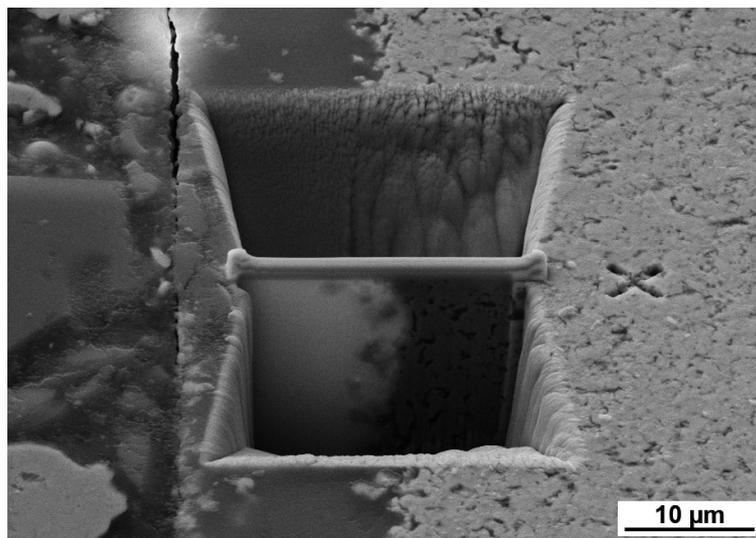


Abbildung 4.2: Unpolierte FIB-Lamelle an der Grenzfläche Oxid/innere Oxidation der Legierung (Mo-9Si-8B-1Zr, 1100 °C, 1000 h Oxidation).

4.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Untersuchungen mit dem TEM erfolgten im Rahmen der DFG-Forschergruppe am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum an einem Gerät vom Typ Tecnai F 20 der Fa. FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Dieses Gerät ist mit einem ringförmigen Dunkelfelddetektor mit hohem Beugungswinkel (HAADF, engl. High-Angle Annular Dark-Field) ausgestattet und ermöglicht gleichzeitig chemische Analysen im Nanometerbereich.

4.3 Röntgendiffraktometrie

Die XRD- oder Röntgenfeinstrukturanalyse beschreibt ein Verfahren für qualitative und quantitative Strukturuntersuchungen kristalliner Werkstoffe auf Basis der Röntgenbeugung. Ergebnis einer Messung ist ein Beugungsdiagramm, das Aussagen zur Realstruktur, zur Phasenzusammensetzung und zu Gitterparametern ermöglicht. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Verfahren der Röntgendiffraktometrie: die Pulver- und die Einkristalldiffraktometrie [159]. Für die Röntgenpulverdiffraktometrie ist die BRAGG-BRENTANO-Geometrie am gebräuchlichsten. Röhrenfokus, Probe und Detektorspalt befinden sich hierbei auf einem Fokussierkreis, dessen Radius mit zunehmendem Beugungswinkel kleiner wird [160]. Dabei trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl unter einem bestimmten Winkel auf die Probe. Der Detektor bewegt sich derart, dass der Ausfallswinkel immer gleich dem Einfallswinkel ist (2θ -Scan). Das gemessene Beugungsdiagramm zeigt die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen als Funktion des Einfallswinkels. Der Röntgenstrahl kann dabei je nach verwendeter Röntgenquelle um einige Netzebenen bis zu 10-20 μm in das Material eindringen. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Cu- $K\alpha$ Röntgenquelle mit einer Wellenlänge λ von 154,18 pm verwendet.

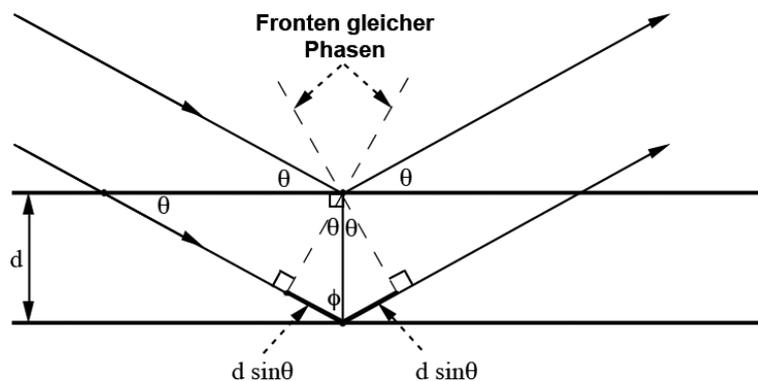


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der BRAGG'schen Reflexionsbedingung [161].

Die Röntgenbeugung basiert auf der BRAGG'schen Reflexionsbedingung, die in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist. Dabei werden die Atome in einem Kristall durch auftreffende Röntgenstrahlen zu Schwingungen angeregt und strahlen dabei selbst Wellenfronten gleicher Wellenlänge (Sekundärstrahlung) ab. Die Wellen der Sekundärstrahlung interferieren miteinander und legen je nach Entstehungsort und Geometrie des Kristallgitters unterschiedlich lange Wege zurück. Parallele Strahlen können durch Phasenverschiebung eine Verstärkung oder Abschwächung ihrer Intensität erfahren. Die Bedingungen, unter denen Interferenz, d.h. maximale Verstärkung paralleler Sekundärwellen, auftreten kann, wird das BRAGG'sche Gesetz genannt:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (4.1)$$

Dabei ist n eine ganze Zahl, d der Netzebenenabstand und Θ der Einfallswinkel des Primärstrahls, auch BRAGG- oder Glanzwinkel genannt. Maximale Verstärkung tritt demnach auf, wenn $2d \sin \Theta$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Nur Kristallite, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen, erfüllen die Beugungsbedingung, was allerdings in Polykristallen kein Problem darstellt, da die Orientierungen statistisch verteilt sind. Der an der Netzebene reflektierte Mittelpunktstrahl gelangt unter dem Winkel Θ auf den Detektor und erfüllt somit die Beugungsbedingung und damit die BRAGGsche Gleichung [161].

Am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen steht für XRD-Untersuchungen ein X'Pert Vollschutz-Röntgendiffraktometer mit ortsempfindlichem Detektor der Fa. Panalytical⁵ zur Verfügung. Die Bewertung der Diffraktogramme erfolgt durch Vergleich mit tabellierten Messwerten an reinen Komponenten, die in der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) zusammengestellt sind.

Während die Bestimmung der Oxidphasen nach Versuchsende die gängigste Vorgehensweise dieser Arbeit darstellt, wurden einige Untersuchungen unter in-situ Bedingungen mittels einer Hochtemperaturkammer durchgeführt, die den Zweck hatten, Phasenübergänge in der Legierungsmikrostruktur zu detektieren. Weiterhin kam das Verfahren des streifenenden Einfalls (GID, engl. Grazing Incidence Diffraction) zum Einsatz. Dabei wird nur die Röntgenquelle bewegt, während sich der Röntgendetektor auf konstanter Position befindet. Diese Methode ist bei der Beurteilung dünner Schichtsysteme von Relevanz, da Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahl und Probe gezielt über den Einfallswinkel steuerbar sind. Im Zusammenhang mit Oxidschichten wird so speziell die Oberfläche mehrlagiger Oxidschichtsysteme beurteilt. Diese Technik erwies sich in Kapitel 6 im Zusammenhang mit der Bewertung einer durch ein Mikrolegierungselement hervorgerufenen Phasenumwandlung als nützlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Einfallswinkeln zwischen 1-5° gearbeitet.

4.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde als die XRD-Analyse ergänzende und unterstützende Charakterisierungsmethode eingesetzt. Diese ist, wie die XRD-Analyse, zerstörungsfrei und erfordert keine zusätzliche Probenvorbereitung. Bei den Messungen wird der so genannte Raman-Effekt ausgenutzt, welcher die Wechselwirkung zwischen inelastisch gestreuten Photonen einer monochromatischen Lichtquelle mit einer Strahlung im sichtbaren Bereich (i.d.R. eine Laserquelle) und einem Molekül oder Kristall beschreiben. Hierzu wird die Probe mit Licht bestrahlt und die Frequenzen in dem von der Probe gestreuten Spektrum beobachtet.

Der Detektor steht gewöhnlich senkrecht zur einfallenden Strahlung. Ein Teil der Strahlung verlässt die Probe ohne eine Änderung der Frequenz, Rayleigh-Strahlung genannt. Liegen dagegen die Frequenzen des gestreuten Lichts um bestimmte Beträge höher oder niedriger als die eingestrahlte Frequenz, so spricht man von Raman-Streuung [162]. Während

⁵PANalytical B.V., www.panalytical.com

einer Messung wird ein Raman-Spektrum aufgezeichnet. Es spiegelt die Anzahl der Photonen über die Raman-Frequenzverschiebung der einfallenden Laserstrahlung wider. Sofern das Kristallgitter des zu untersuchenden Werkstoffes raman-aktiv ist, kommt es zu charakteristischen Gitterschwingungen, Phonone genannt. Aufgrund der hohen Raman-Aktivität kristalliner Molybdän- und Zirkon-Sauerstoff-Verbindungen ist die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung der Oxidationsprodukte im Rahmen dieser Arbeit interessant.

Die Untersuchungen wurden an einem Nicolet Almega XR⁶ durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein vollständig softwaregesteuertes Raman-Spektrometer, welches mit einem Lichtmikroskop zur Charakterisierung der Oxidschichten ausgestattet ist. Die zwei Excitationslaser zur Generierung der Raman-Spektren verfügen über Wellenlängen von 532 bzw. 780 nm, die es ermöglichen, Raman-Verschiebungen im Bereich von 150-1200 cm⁻¹ aufzuzeichnen. Sämtliche Messungen wurden mehrfach bei konstanten softwareseitigen Parametern durchgeführt, um mögliche Verfälschungen durch thermische Schädigung der Mikrostruktur infolge der Laserstrahlung auszuschließen.

⁶Thermo SCIENTIFIC, www.thermoscientific.com

5 Hochtemperaturoxidation ternärer Molybdän-basierter Legierungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse des isothermen Oxidationsverhaltens der mechanisch legierten Modellkomposite Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B (at.%) dargestellt. Die Mikrostruktur der Legierungszusammensetzungen wurde bereits in Kapitel 2 erläutert (s. Abbildung 2.6 auf Seite 15). Alle drei Zusammensetzungen liegen im Dreiphasengebiet Mo(MK)-Mo₃Si-T2. Die gewonnenen Erkenntnisse werden zunächst gemäß ihrer individuellen Zusammensetzung, im weiteren Schritt vor dem Hintergrund des Einflusses unterschiedlicher Temperaturen bewertet. Ziel der Untersuchung ist, unter der Berücksichtigung der Bereitstellung bestmöglicher mechanischer Eigenschaften die Zusammensetzung mit dem größten Entwicklungspotential für weitere Optimierungen hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit zu identifizieren.

5.1 Ergebnisse zum Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen

Die einzelnen Versuche wurden mehrfach durchgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Die regelmäßig auch in den folgenden Kapiteln verwendeten isothermen Versuchstemperaturen wurden wie folgt festgelegt:

- 750 °C: Repräsentative Temperatur für den gegenüber kontinuierlicher „katastrophaler Oxidation“ empfindlichen Temperaturbereich; Verdampfung von MoO₃ unterhalb von T_m .
- 820 °C: Identische Begründung wie bei 750 °C; Verdampfung von MoO₃ oberhalb von T_m .
- 1100 °C: Vergleichstemperatur gegenüber der Oxidationsbeständigkeit von Nickelbasis-Superlegierungen.
- 1300 °C: Referenztemperatur für höchste Beanspruchungen und maximal angestrebte Zieltemperatur der Legierungsentwicklung.

Im Zusammenhang mit gebildeten Oxidschichten auf Basis von Silizium und Bor wird im Rahmen dieser Arbeit die Schreibweise SiO₂·B₂O₃-Schicht, sofern nicht explizit anders be-

zeichnet, verwendet. Zwar findet bei Temperaturen oberhalb 1200 °C durch rasche Verdampfung von B_2O_3 die nahezu vollständige Verarmung an B_2O_3 in der Oxidschicht statt [163, 164]. Nach Meinung des Autors ist aufgrund der Auswärtsdiffusion von Bor jedoch weiterhin mit einem permanenten, temperaturabhängigen „Verunreinigungsgrad“ an B_2O_3 in der Schutzschicht zu rechnen. Die unterstützende Diskussion dieser Aussage wird im Detail in Kapitel 8 geführt.

Die Versuche in diesem Kapitel wurden diskontinuierlich in Laboröfen durchgeführt. Nach festgelegten Temperaturintervallen wurden die Probenmassen mit einer Analysewaage außerhalb des Ofens ermittelt. Auf eine kontinuierliche Aufzeichnung in der Thermowaage musste zunächst verzichtet werden. Aufgrund der Verdampfung von Mo-Oxid trat Kondensation an der Probenaufhängung auf, was zu verfälschten Messwerten führte. Kontinuierliche Messungen mittels TGA erfolgen ab Kapitel 6.

5.1.1 Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-basierter Legierungen bei unterschiedlichen Temperaturen, schwerpunktmäßig mit Bezug auf die Legierungszusammensetzung dargestellt. Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf der isothermen Oxidationskinetik einer flächennormierten Masseänderung als Funktion der Zeit für die drei Legierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B bei 750 °C und 820 °C. Bei einer Probenoberfläche von typischerweise 1-2 cm² erscheint die Darstellung der spezifischen Masseänderung auf ein Minimum von -400 mg·cm⁻² sinnvoll. Bei weiterer Aufzeichnung darüber hinaus ist mit verfälschten Messwerten zu rechnen, da die Probe wahrscheinlich vollständig in Oxid umgewandelt wurde, insofern eine Bewertung der spezifischen Masseänderung nicht sinnvoll ist.

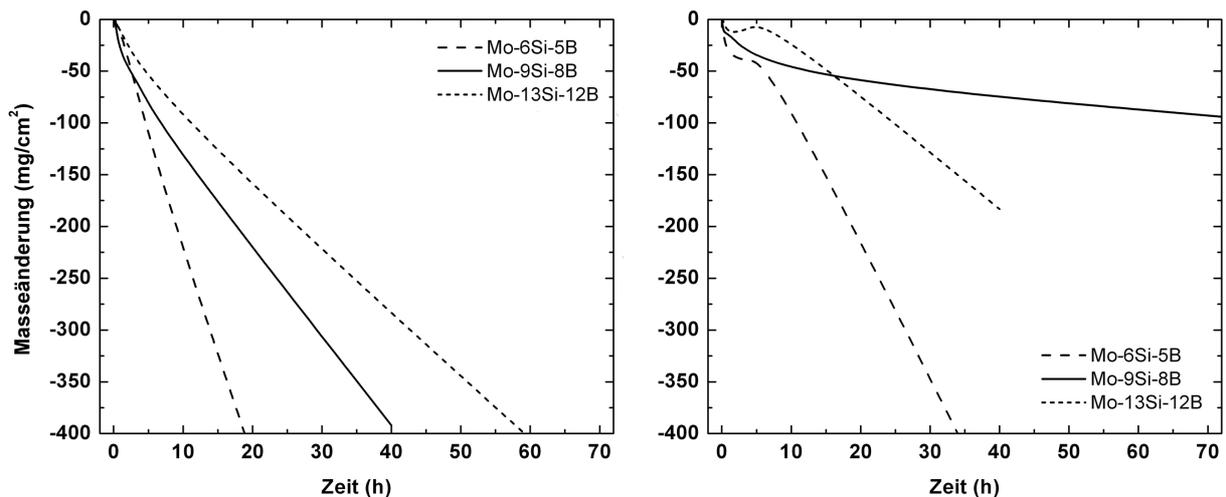


Abbildung 5.1: Masseänderungen über Zeit für die Legierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B, oxidiert bei Temperaturen von 750 °C (links) und 820 °C (rechts).

5.1 Ergebnisse zum Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen

Bei 750 °C (s. Abbildung 5.1 auf der vorherigen Seite (links)) zeigen alle drei Zusammensetzungen mit konstanter Rate voranschreitenden linearen Masseverlust. Die Verlustraten betragen im Mittel $-21,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ für Mo-6Si-5B, $-9,76 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ für Mo-9Si-8B und $-6,78 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ für Mo-13Si-12B. Alle drei untersuchten Legierungen überschreiten bereits in weniger als 60 h die Grenze des maximalen Masseverlustes. Die Oxidationskinetik bei 820 °C (s. Abbildung 5.1 auf der vorherigen Seite (rechts)) zeigt bereits deutliche Abweichungen zu den Untersuchungen bei 750 °C, wenngleich unter den drei Legierungszusammensetzungen kein qualitativ einheitliches Verhalten herrscht. So kann die Oxidationskinetik der Legierungen Mo-6Si-5B und Mo-13Si-12B in zwei zeitliche Phasen unterteilt werden.

Innerhalb des Anfangsstadiums der Oxidation, d.h. innerhalb der ersten 5 bis 8 h, zeigen beide Legierungen nach anfänglichem Masseverlust passives Oxidationsverhalten. Die Oxidationskinetik der Legierung Mo-13Si-12B ist durch Massezunahme geprägt und erreicht nach etwa 8 h einen Wendepunkt. Im weiteren Verlauf wechselt die passive Oxidation stetig zu linearem Masseverlust. Die Verlustraten sind dabei im Vergleich zu 750 °C leicht reduziert (bei Mo-6Si-5B $-15,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und Mo-13Si-12B $-5,75 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Dem gegenüber zeigt die Legierung Mo-9Si-8B auch nach 72 h Oxidation einen vergleichsweise geringen Masseverlust unterhalb von $-100 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Geht man bei der Quantifizierung der Oxidationskinetik für die Legierung Mo-9Si-8B ebenfalls nach Überschreiten eines Übergangsstadiums (hier: bis etwa 20 h Oxidation) von einem linearen Verlauf des Masseverlustes aus, kann die Verlustrate mit $-0,77 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ beziffert werden.

In Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite sind die Ergebnisse der spezifischen Masseänderungen als Funktion der Zeit bei Oxidationstemperaturen von 1100 °C und 1300 °C dargestellt. Grundsätzlich zeigen bei 1100 °C (s. Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite (links)) alle drei Legierungszusammensetzungen passives Oxidationsverhalten, welches den Verlauf der Oxidation nach anfänglichem Masseverlust dominiert. Dieser Masseverlust verringert sich mit zunehmender Konzentration an Silizium und Bor in der Legierung. So werden die beiden Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B bereits nach weniger als 5 h nahezu vollständig passiviert. Der anfängliche Masseverlust der Legierung Mo-9Si-8B ist allerdings um etwa $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ausgeprägter im Vergleich zu Mo-13Si-12B.

Auch die Legierung Mo-6Si-5B zeigt bei 1100 °C passives Oxidationsverhalten. Sie erreicht dieses Stadium allerdings erst nach etwa 20 h Oxidation mit leicht erhöhtem absolutem Masseverlust von etwa $-20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

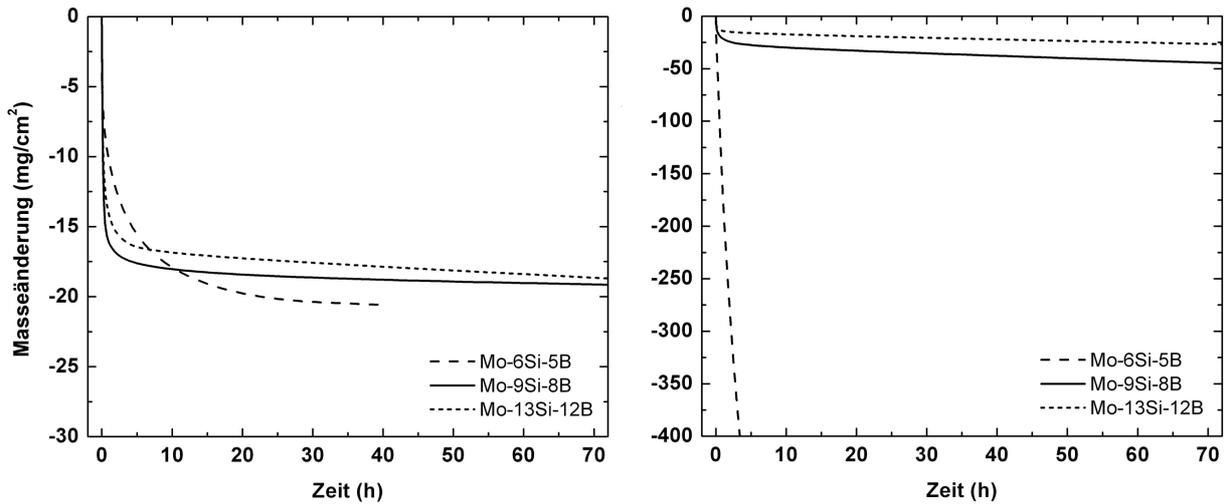


Abbildung 5.2: Masseänderungen über Zeit für die Legierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B, oxidiert bei Temperaturen von 1100 °C (links) und 1300 °C (rechts).

Ähnlich Verhalten wird für die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B bei 1300 °C beobachtet (s. Abbildung 5.2 (rechts)). Auch hier folgt der Verlauf der Oxidationskinetik nach anfänglichem Masseverlust einer passiven Charakteristik mit einer für die Legierung Mo-13Si-12B im Vergleich zu Mo-9Si-8B geringeren Oxidationsrate. Demgegenüber weist die Legierung Mo-6Si-5B bei 1300 °C einen kontinuierlichen linearen Masseverlust auf, so dass bereits nach wenigen Stunden die vollständige Zersetzung der Probe eintritt.

5.1.2 Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

Dieser Abschnitt zeigt exemplarisch an der Legierung Mo-9Si-8B die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur mit Schwerpunkt der Darstellung oxidmorphologischer Besonderheiten. Dabei sind weiterhin die zu Anfang des Abschnitts festgelegten Temperaturen gültig.

Bei 750 °C bildet sich auf der Substratoberfläche eine einzelne Oxidschicht aus, die nach 7 h Oxidation die in Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite (links) dargestellte schwammartig-poröse Struktur aufweist. Bilden sich im Anfangsstadium an der Grenzschicht zum Substrat zunächst einzelne MoO₃-Kristallite, die auch in unmittelbarer Probennähe auf der Peripherie kondensieren, handelt es sich bei der makroskopisch weiß-gelben Oxidschicht gemäß EDS- und XRD-Analyse um ein aus MoO₃ und SiO₂ bestehendes Oxidgemisch. Während seitens der Oxidationskinetik kontinuierlicher Masseverlust zu verzeichnen ist, wächst die poröse Oxidschicht ungehindert in Richtung des Substrates weiter. Bereits nach 72 h Oxidation findet die vollständige Umwandlung in Oxid statt. Dies äußert sich in Form einer starken Volumenexpansion der Probe, die nach 100 h rückstandsfrei zersetzt wird. Bereits über einen Zeitraum von weniger als 7 h oxidierte Proben zeigen eine derart poröse Struktur, dass eine metallografische Probenpräparation nur durch Stabilisierung mit einer dichten und deckenden Nickelschicht möglich ist.

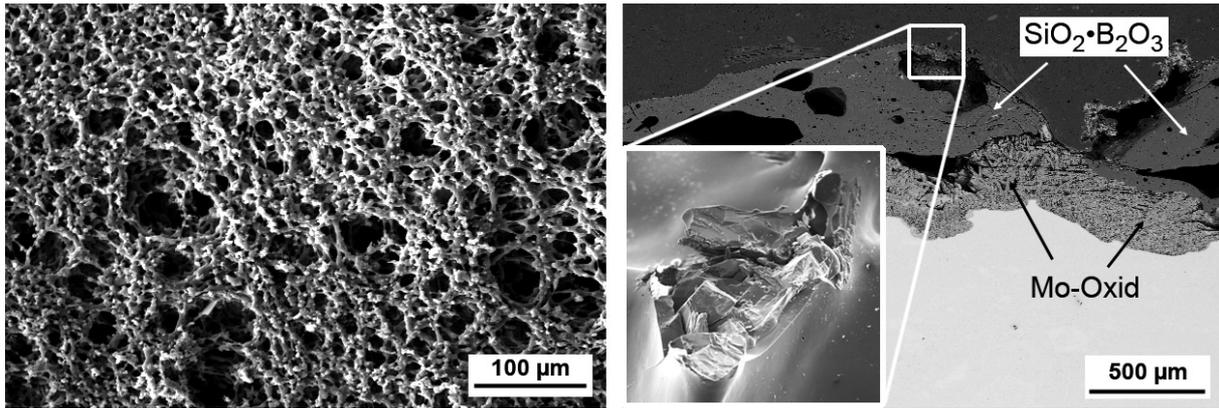


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme der oxidierten Oberfläche von Mo-9Si-8B für 7 h/750 °C (links), REM-Querschliff von oxidiertem Mo-9Si-8B für 7 h/820 °C (rechts).

Auch bei 820 °C bilden sich in den ersten Minuten der Oxidation infolge Kondensation MoO₃-Kristallite auf der Probenoberfläche, während simultan eine merkliche SiO₂-Bildung stattfindet, welche die Oberfläche allerdings nicht vollständig verschließt. Bereits nach einer Stunde Oxidation ist die Oberfläche infolge von Protrusionsbildungen stark zerklüftet. Die Querschliffuntersuchung aus Abbildung 5.3 (rechts) zeigt zwei unterscheidbare Oxidschichten: SiO₂·B₂O₃ an der Grenzschicht Oxid/Luft, Mo-Oxid im Bereich Substrat/Oxid.

Auffällig sind lokale Dickenunterschiede sowie Poren innerhalb der SiO₂·B₂O₃-Schicht. Die mittlere Schichtdicke nach 7 h Oxidation streut zwischen 100-500 μm, weist örtlich auch vollständige Lücken auf. Diese bieten freien Zutritt für Sauerstoff zum darunter befindlichen Mo-Oxid, welches in diesem Bereich in Form von MoO₃, unterhalb der SiO₂-Schicht in Form von MoO₂ vorliegt. Weiteres Merkmal der Oxidation bei 820 °C sind lokale, scharfkantige Abplatzungen der SiO₂·B₂O₃-Schicht, die in den Risspalten die Bildung von MoO₃ ermöglichen. Qualitativ betrachtet ist neben der Oxidationskinetik auch die Oxidmorphologie der Legierung Mo-9Si-8B bei 1100 °C und 1300 °C sehr ähnlich, wie Abbildung 5.4 in der direkten Gegenüberstellung zeigt.

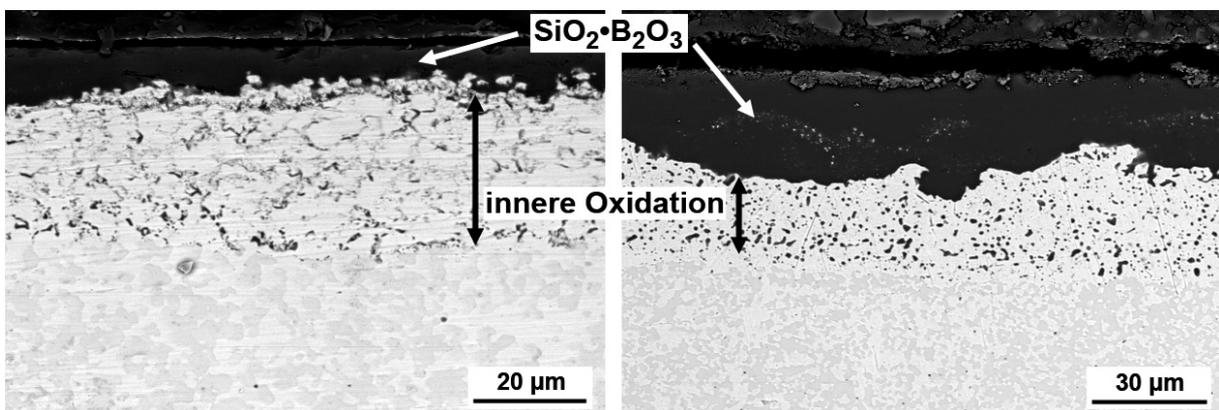


Abbildung 5.4: REM-Querschliffaufnahmen von oxidiertem Mo-9Si-8B für 72 h/1100 °C (links) und 72 h/1300 °C (rechts).

Die Ausbildung einer geschlossenen und amorphen $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Grenzschicht Oxid/Luft findet sich bereits innerhalb der ersten Minuten der Oxidation. EDS-Untersuchungen zeigen, dass diese zunächst noch durch Rückstände von MoO_3 in Form von Blasen innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht verunreinigt ist, die erst nach 72 h Oxidation vollständig aus der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht verschwinden. Die Dicke der Schicht ist bei 1100 °C mit etwa 13 μm sehr gleichmäßig ausgeprägt, bei 1300 °C kann die mittlere Schichtdicke aufgrund lokaler Unterschiede zwischen 25-40 μm betragen.

Während die $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht nach 72 h Oxidation als einzige homogene Oxidschicht ausgemacht wird, liegt simultan zu Anfang der Oxidation eine kontinuierliche MoO_2 -Schicht zwischen $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht und Substratwerkstoff vor. Die Dicke dieser Schicht beträgt innerhalb der ersten Stunde der Oxidation bei 1100 °C 18 μm , schrumpft allerdings mit zunehmender Zeit und wird nach 72 h Oxidation nicht mehr aufgefunden, während simultan zum Abbau der MoO_2 -Schicht die innere Oxidation von Silizium und Bor einsetzt. Die Zone der inneren Oxidation schreitet stetig mit der Zeit gemäß einer parabolischen Oxidationskinetik voran. Statt der intermetallischen Phasen Mo_3Si und T2 findet sich im Bereich der inneren Oxidation $\text{Mo}(\text{MK})$ mit eingebettet feinverteilten $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Partikeln.

Abbildung 5.5 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklung der Schichtdicken der relevanten Oxide $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ und MoO_2 bei 1100 °C und 1300 °C in Abhängigkeit der Zeit. Als wesentliche Merkmale sind der bereits erwähnte sukzessive Abbau der MoO_2 -Schicht bei 1100 °C zu nennen sowie die unterschiedlichen Oxidationsraten der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schichtbildung bei 1100 °C und 1300 °C. So wurde durch Markerversuche bei 1100 °C gezeigt, dass die Schichtdicke bei 1100 °C nach 100 h Oxidation als unverändert anzusehen ist, während die Oxidationskinetik der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bei 1300 °C auf parabolisches Schichtwachstum hindeutet.

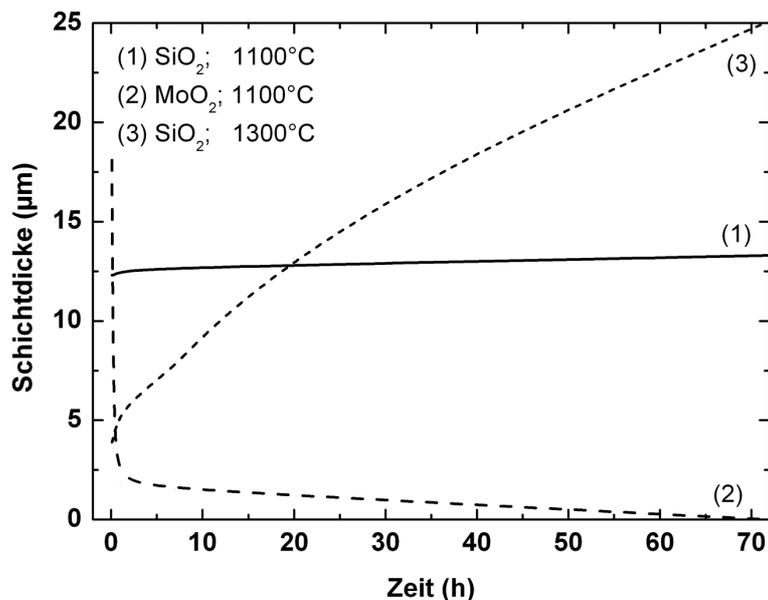


Abbildung 5.5: Gemessene Dicken für $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ - bzw. MoO_2 -Schichten als Funktion der Zeit bei 1100 °C und 1300 °C.

5.2 Diskussion des Oxidationsverhaltens ternärer Mo-Si-B-Legierungen

Bei der Diskussion des Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen erscheint es sinnvoll, diese gemäß den Gliederungspunkten des Ergebnisteils zu strukturieren. Nachfolgend wird der Einfluss der Legierungselementkonzentration von Silizium und Bor und dessen indirekter Effekt auf die Legierungsmikrostruktur und das Oxidationsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 750-1300 °C diskutiert. Dabei sind gegenseitige Überschneidungen programmiert und eine vollständig nach Schwerpunkt separierte Diskussion nicht vollständig möglich. Die vorgeschlagenen Oxidationsmechanismen beziehen sich ausschließlich auf das Dreiphasengebiet Mo(MK)-Mo₃Si-T2. Zum Verständnis der grundlegenden Oxidationsmechanismen erscheint es an dieser Stelle sinnvoll, zunächst den Temperatureinfluss zu diskutieren.

5.2.1 Temperatureinfluss

Unabhängig von der individuellen Zusammensetzung der untersuchten Legierungen zeigen alle drei Werkstoffe durchaus vergleichbares Verhalten einer starken Temperaturabhängigkeit des Oxidationsprozesses. Mit Ausnahme der bei 1300 °C oxidierten Legierung Mo-6Si-5B weisen sämtliche Materialien sehr gute Oxidationsbeständigkeiten im Bereich sehr hoher Temperaturen bei 1100 °C und 1300 °C durch Ausbildung einer schützenden Borsilikatschicht auf, während alle drei Legierungen bei 750 °C und 820 °C ein durch „katastrophale Oxidation“ dominiertes Verhalten zeigen.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der Optimierung des Oxidationsverhaltens ternärer Mo-Si-B-Legierungen durch Verringerung der Oxidationsraten im Temperaturbereich von 700-900 °C. Zu diesem Zweck ist es zunächst notwendig, die bei den ausgewählten Temperaturen verlaufenden Reaktionen hinsichtlich der dominanten Oxidationsmechanismen einzuordnen und voneinander abzugrenzen. Da Mo-Oxid bei den in dieser Arbeit betrachteten Temperaturen keinerlei Schutzfunktion bietet, besteht diese ausschließlich in der Ausbildung einer schützenden SiO₂·B₂O₃-Schicht. Als grundsätzliche Orientierung nennen PARTHASARATHY et al. im Zusammenhang mit Mo-Si-B-Legierungen drei Kriterien, die die Ausbildung einer Borsilikatschutzschicht maßgeblich bedingen [23]:

- Die Viskosität der Borsilikatschicht,
- die Verdampfung von B₂O₃ von der Borsilikatschichtoberfläche und
- die Kinetik der SiO₂- bzw. B₂O₃-Bildung.

Die Diskussion der Ergebnisse wird am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B bei den bekannten Temperaturen 750 °C, 820 °C, 1100 °C und 1300 °C vorgenommen und bezüglich der drei genannten Kriterien bewertet. Eine Übertragbarkeit der für die Legierung Mo-9Si-8B gültigen Oxidationsmechanismen ist für die weiteren Legierungszusammensetzungen zu überprüfen.

750 °C

Der Temperaturbereich um 750 °C ist gekennzeichnet durch eine mit zeitlich unveränderter und konstanter Rate fortschreitende „katastrophale Oxidation“ als Folge der Ausbildung einer nicht-schützenden Oxidschicht. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Temperaturen zeigen die Mo-Si-B-Legierungen bei 750 °C die mit Abstand höchsten Oxidationsraten, was sich mit den Beobachtungen zum Oxidationsverhalten von einphasigem MoSi₂ deckt. So kommt es auch bei Mo-9Si-8B zu beschleunigter Bildung von MoO₃ bei 750 °C, während SiO₂ nur mit langsamer Rate gebildet wird [12]. Zwar ist bei 750 °C mit erhöhter Sublimation von MoO₃ zu rechnen. Der Übergang in den schmelzflüssigen Zustand und die damit beschleunigte Verdampfung treten allerdings erst oberhalb des SP von MoO₃ auf. In direkter Konsequenz wird MoO₃ nicht in ausreichendem Umfang von der Werkstoffoberfläche abtransportiert, um die flächige Ausbildung einer Borsilikatschicht zu ermöglichen. Statt der Ausbildung zweier unterscheidbarer Oxidschichten kommt es zur Bildung eines Oxidgemisches aus SiO₂·B₂O₃ und MoO₃.

Während die Viskosität des SiO₂·B₂O₃ Gemisches bei 750 °C noch zu hoch ist, um dessen Ausbreitung über die Werkstoffoberfläche zu gestatten [165], wird diese zusätzlich durch simultan in der Schicht befindliches kristallines MoO₃ unterbunden. Die infolgedessen aufwachsende hochporöse Schicht (s. Abbildung 5.3 auf Seite 61 (links)) bietet freien Zugang für Sauerstoffpermeation, wie Abbildung 5.6 schematisch zeigt.

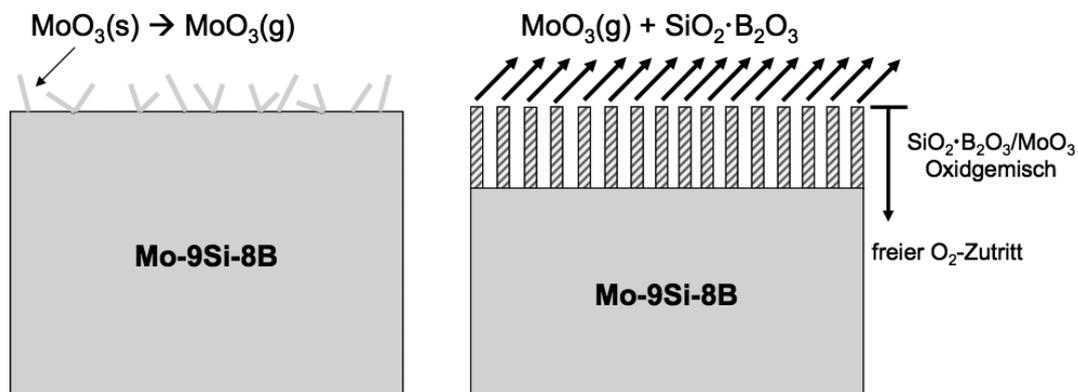


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B bei 750 °C innerhalb der ersten Minuten der Oxidation (links) und der sich nach etwa 1 h Oxidation einstellende reaktionskontrollierte Dauerzustand (rechts).

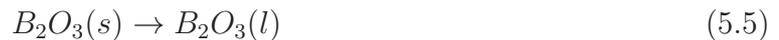
Während zunächst nur MoO₃-Kristallite die Werkstoffoberfläche bedecken, wachsen diese mit zunehmender Zeit unter Bildung von SiO₂·B₂O₃ zu einem linear wachsenden Oxidgemisch zusammen. Dabei herrscht ein nahezu dynamisches Gleichgewicht zwischen verdampfendem MoO₃ über der Oxidschicht und neu gebildetem MoO₃ über der Werkstoffoberfläche. Die mit der Porosität einhergehende Vergrößerung der Oberfläche der Oxidschicht begünstigt die „katastrophale Oxidation“ zusätzlich.

5.2 Diskussion des Oxidationsverhaltens ternärer Mo-Si-B-Legierungen

Da Sauerstoff bei 750 °C durchweg frei auf der Werkstoffoberfläche verfügbar ist, ist das Oxidationsverhalten als vollständig reaktionskontrolliert zu bezeichnen, d.h. es kommt zu keinem Zeitpunkt zu einer Passivierung der Oberfläche. Die drei Phasen Mo(MK)-Mo₃Si-T2 werden demnach kontinuierlich gemäß den folgenden, simultan ablaufenden Reaktionen oxidiert:



Parallel dazu laufen die Reaktionen der Sublimation von MoO₃ und der Übergang von B₂O₃ in den schmelzflüssigen Zustand oberhalb von 450 °C ab:



Da nach langer Oxidationszeit die rückstandsfreie Probenzersetzung stattfindet, ist davon auszugehen, dass SiO₂·B₂O₃-Oxidfragmente zusammen mit in der Gasphase befindlichen MoO₃-Kristalliten von der Probenoberfläche abtransportiert werden. Die Reaktionen laufen daher so lange ab, bis der Substratwerkstoff vollständig zu Oxid reagiert und rückstandsfrei verdampft ist.

820 °C

Mit Überschreiten von T_m von MoO₃ bei 795 °C zeigt sich ein im Vergleich zu 750 °C verändertes Oxidationsverhalten. Der Übergang von MoO₃ in die schmelzflüssige Phase sowie die erhöhte Verdampfungsrate ermöglicht die Bildung von SiO₂ und B₂O₃ und die Ausbildung einer SiO₂·B₂O₃-Schicht in ausreichenden Konzentration. Aufgrund des kontinuierlichen Masseverlustes (s. Abbildung 5.1 auf Seite 58) ist jedoch davon auszugehen, dass die Schutzwirkung nur eingeschränkt wirksam ist, da letztlich nach endlicher Zeit Probenzersetzung beobachtet wird. Im Unterschied zum Oxidationsverhalten bei 750 °C wird nicht von vollständig reaktionskontrollierter Oxidation gesprochen, da lokal Ansätze diffusionskontrollierter Oxidation vorhanden sind.

Die Ursache für die unvollständige Passivierung der Probenoberfläche ist zum einen in der nach wie vor zu hohen Viskosität der Borsilikatschicht zu sehen. Dabei reicht die bei 820 °C konstant vorhandene Konzentration von 33 vol.% B₂O₃ nicht aus, um vollständige Oberflächenbedeckung zu ermöglichen. Die Schicht zeigt stattdessen deutliche Dickenunterschiede und Hohlräume infolge mangelnder Benetzungseigenschaften des Borsilikats (s. Ab-

bildung 5.3 auf Seite 61 (rechts)) einerseits und deutliche Lücken in der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht andererseits. Die Oberflächenlücken ermöglichen freien Sauerstoffzutritt zum Substrat. Dies begünstigt jetzt den direkten Masseverlust durch verdampfendes MoO_3 in Oberflächennähe, ermöglicht aber auch die Bildung und das kontinuierliche Wachstum von MoO_2 als Zwischenschicht im Grenzbereich der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht/Substrat.

Die durch MoO_2 -Bildung und Volumenexpansion unterhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht induzierten Spannungen (F_{eigen}) stellen neben den eingeschränkten Fließeigenschaften der Borsilikatschicht eine weitere Ursache der hohen Oxidationsrate bei 820 °C dar.

Die Wachstumsspannungen führen nach Überschreiten einer kritischen Grenze zu lokalen Abplatzungen der Borsilikatschicht, in der direkten Folge der Substratwerkstoff freigelegt wird. Über die freigelegte Substratoberfläche kann MoO_3 ungehindert verdampfen. Den schematischen Oxidationsmechanismus bei 820 °C unter Berücksichtigung der relevanten Oxidationsmechanismen zeigt Abbildung 5.7.

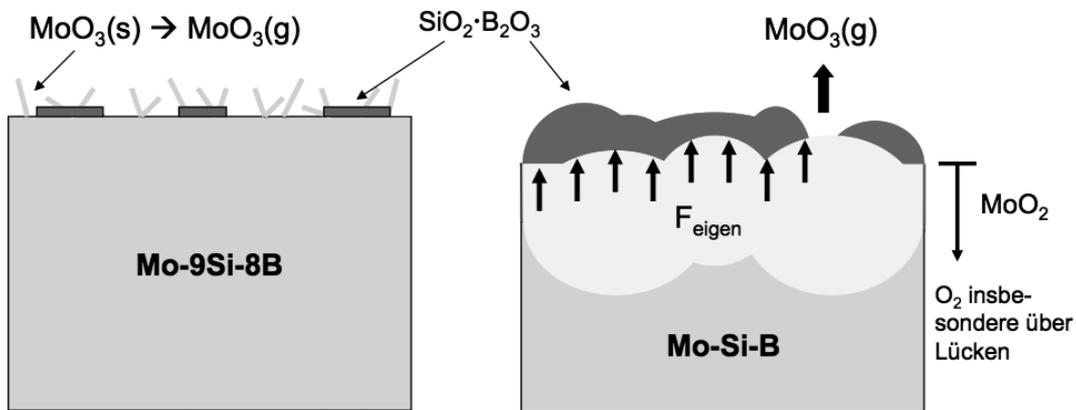
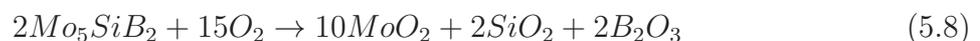


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus bei 820 °C mit dominierend reaktionskontrollierter Oxidationskinetik im Anfangsstadium unter Bildung von MoO_2 -Kristalliten und lokalen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Inseln (links) und nach Aufbau einer nahezu deckenden $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegender Dauerzustand (rechts).

Die während der Oxidation bei 820 °C verlaufenden Oxidationsprozesse unter der Voraussetzung, dass unterhalb einer $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Deckschicht weiterhin Oxidation von Molybdän in Form von MoO_2 möglich ist, zeigen die Reaktionsgleichungen (5.6) - (5.8):



Die Sauerstoffaktivität liegt unter diesen Bedingungen unterhalb des Gleichgewichtspartialdrucks zur Bildung von MoO_3 ($p_{\text{O}_2}(\text{MoO}_3)$). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, finden die

auch für 750 °C geltenden Reaktionen (5.1) - (5.3) statt. Im Unterschied zur Oxidation bei 750 °C ist oberhalb von 795 °C mit der vermehrten Bildung von flüchtigem MoO₃ aus der Schmelze zu rechnen, während der Übergang von B₂O₃ in die Gasphase bei 820 °C noch vernachlässigbar gering ist [166]. Damit ist folgende Reaktion ebenfalls zu berücksichtigen:



Da bei 820 °C augenscheinlich Parallelen zum bereits im Stand der Literatur beschriebenen „Pesting“ von MoSi₂ vorliegen, erscheint an dieser Stelle die Diskussion hinsichtlich der wesentlichen Unterschiede angebracht.

Während „Pesting“ den oxidativen Angriff der Korngrenzen beschreibt, handelt es sich bei der für den kontinuierlichen Masseverlust bei 820 °C verantwortlichen Reaktion um ein in Oberflächennähe ausgelöstes Oxidationsphänomen. Beim „Pesting“ findet die Keimbildung und das Keimwachstum von Mo-Oxid über die Korngrenzen statt. Es kommt zur Volumenexpansion, die zur Schädigung der Korngrenzen führt. Ähnliches zeigt sich bei Mo-Si-B-Legierungen. Volumenexpansion tritt direkt unterhalb der SiO₂·B₂O₃-Schicht ein. So kann beim klassischen „Pesting“ der Sauerstoff über Risse im Material eindringen, während diese bei Mo-Si-B-Legierungen durch HIP-Nachverdichtung nicht vorhanden sind. Bei Mo-Si-B-Legierungen gelangt der Sauerstoff über Diffusion und Permeation durch die SiO₂·B₂O₃-Schicht bzw. in weitaus höherem Maße über Lücken in der Schicht zum Substratwerkstoff und ermöglicht Oxidation von Molybdän.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens bei 820 °C ist nur über eine gezielte Steuerung der Viskosität möglich. Dies ist beispielsweise über Steigerung der Borkonzentration bzw. Reduzierung des Si:B-Verhältnisses in der Legierung denkbar, wobei im Rahmen dieser Arbeit das Si:B-Verhältnis aber unverändert bleiben soll. Mangelnde Viskosität der Legierung Mo-9Si-8B bei 820 °C wurde durch Untersuchungen an der Legierung Mo-9Si-8B-0,4La₂O₃ aufgezeigt. Diese Legierung weist im Temperaturbereich von 820-1300 °C sehr gute Oxidationsbeständigkeit durch Ausbildung einer kontinuierlichen SiO₂·B₂O₃-Schicht auf. Der Einfluss auf die Viskosität und infolgedessen erhöhte Diffusionsraten von Sauerstoff sind allerdings dauerhaft, was sich bei sehr hohen Temperaturen in Form erhöhter innerer Oxidation zeigt. Da diese Legierungszusammensetzung nicht im Rahmen dieser Arbeit diskutiert wird, sei an dieser Stelle auf die Arbeit von BURK et al. verwiesen [167].

1100 °C und 1300 °C

Der Temperaturbereich zwischen 1100-1300 °C stellt für die Legierung Mo-9Si-8B den optimalen Einsatzbereich dar, da es hier zu vollständiger Passivierung der Probenoberfläche kommt. Zwar wird auch bei sehr hohen Temperaturen reaktionskontrollierte Oxidationskinetik beobachtet, im Gegensatz zu 750 °C und 820 °C ist diese hingegen zeitlich limitiert, verläuft nicht kontinuierlich. So zeigt die Oxidationskinetik in Abbildung 5.2 auf Seite 60 bei 1100 °C, dass das mit erheblichem linearem Masseverlust verbundene reaktionskontrollierte Übergangsstadium bereits nach weniger als 10 h abgeschlossen ist, während anschließend

stationäres Verhalten mit geringer Oxidationsrate beobachtet wird. Im Folgenden werden die beiden Stadien hinsichtlich vorherrschender Oxidationsmechanismen diskutiert.

Das reaktionskontrollierte Übergangsstadium folgt einem linearen Zeitgesetz mit „katastrophaler Oxidation“. Dieses wird maßgeblich durch die anfänglich massive Verdampfung von MoO_3 dominiert, während SiO_2 und B_2O_3 auf der Substratoberfläche zurückbleiben. Zwischen SiO_2 und B_2O_3 kommt es zur Bildung von Borsilikatglas mit im Vergleich zu reinem Quarzglas deutlich verminderter Glasübergangstemperatur [133]. Die zur Ausbildung der Schicht unterstützende Wirkung von B_2O_3 ist allerdings nur temporär, da dieses bei Temperaturen oberhalb von 800 °C mit exponentieller Temperaturabhängigkeit verdampft [166]. Der anfänglich zu beobachtende Masseverlust bei 1100 °C und 1300 °C ist demnach ein kumulierter Vorgang simultaner Verdampfung von MoO_3 und B_2O_3 , auch wenn MoO_3 zu diesem Zeitpunkt den größeren Beitrag zum Masseverlust leistet.

Das Ausmaß des Masseverlustes durch anfängliche Verdampfung ist eine Funktion der Temperatur mit der Konsequenz, dass die Dicke der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bei 1300 °C um den Faktor zwei höher im Vergleich zu den bei 1100 °C herrschenden Bedingungen ist. Der hohe Dampfdruck von MoO_3 (s. Abbildung 3.7 auf Seite 40) ermöglicht, dass die $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Grenzfläche Luft/Oxid innerhalb weniger Sekunden geschlossen wird. Allerdings bewirkt dies die Bildung von MoO_3 -Einschlüssen in Form von Blasen und einer metastabilen MoO_2 -Schicht zwischen $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht und Substrat (s. Abbildung 5.5 auf Seite 62).

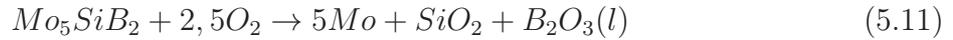
Beide Reaktionsprodukte werden innerhalb der ersten 10 h der Oxidation durch Gaspermeation eliminiert, ermöglicht durch die erhöhte B_2O_3 -Konzentration in der Borsilikat-schicht. Es ist demnach von einem zeitlich limitierten Prozess auszugehen [23]. Im Übergangsstadium sind die unter Freisetzung von MoO_3 und B_2O_3 gültigen Reaktionsgleichungen (5.1) - (5.3) dominierend. Die Bildung von metastabilem MoO_2 erfolgt gemäß den in den Gleichungen (5.6) - (5.8) dargestellten Reaktionsverläufen.

Stationäres Oxidationsverhalten tritt nach etwa 7-20 h vollständig ein, nachdem Mo-Oxid-Rückstände innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. als Zwischenschicht vollständig eliminiert wurden. Mikroskopisch betrachtet wird dieses Stadium durch zwei Prozesse bestimmt. Dem Wachstum der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht und dem Fortschreiten einer inneren Oxidationsfront.

Aufgrund der Beobachtung des Schichtwachstums (s. Abbildung 5.5 auf Seite 62) ist das Wachstum der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht durch Silizium-Auswärtsdiffusion unterhalb von 1300 °C vernachlässigbar gering, was durch Markerversuche bestätigt wurde und in Übereinstimmung mit Literaturdaten ist [119, 134].

Innere Oxidation von Silizium und Bor tritt hingegen in merklicher Rate auch unterhalb von 1300 °C auf. Atomar und molekular diffundierender Sauerstoff ist demnach unterhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht weiterhin in der Lage, Silizium und Bor selektiv intern zur Oxidation zu führen.

Dabei finden folgende Reaktionen unter Auflösung und Oxidation der intermetallischen Phasen statt:



Der Mo(MK) partizipiert infolge seiner vernachlässigbar geringen Löslichkeit für die Elemente Silizium und Bor (s. Abbildung 2.1 auf Seite 7 und Abbildung 2.2 auf Seite 9) nicht an der Oxidationsreaktion. Da B_2O_3 aus der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bei Temperaturen oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ in die Gasphase übergeht, ist zusätzlich die folgende Reaktion zu berücksichtigen:



Der Masseverlust durch verdampfendes B_2O_3 ist in diesem Zusammenhang als wesentlicher Einflussfaktor auf den für die Legierung Mo-9Si-8B bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nach wie vor zu beobachtenden minimalen Masseverlust während der stationären Oxidation zu sehen. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses von B_2O_3 innerhalb der Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen soll erst in Kapitel 7 stattfinden.

Die Front der inneren Oxidation schreitet im weiteren Verlauf nach einem parabolischen Zeitgesetz fort, dessen Nachweis in Kapitel 8 gebracht wird. Dies ist thermodynamisch unter der Annahme möglich, dass die B_2O_3 -Konzentration innerhalb der Glasschicht ausreichend hoch ist um p_{O_2} an der Grenzschicht $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ /Substrat auf einen Wert oberhalb des Gleichgewichtspartialdrucks für die Oxidation von Silizium anzuheben ($p_{\text{O}_2}(\text{SiO}_2)$). Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass p_{O_2} bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ einen Wert zwischen 10^{-21} bar (Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) und 10^{-13} bar (Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion $\text{Mo} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_2$) ($p_{\text{O}_2}(\text{MoO}_2)$) annehmen kann. Mittels EDS-Messungen wurde der Nachweis gebracht, dass selbst nach 1000 h Oxidation bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ noch eine mittlere Konzentration von 1 at.% B_2O_3 in der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegt. Erhöhte Sauerstofflöslichkeit und beschleunigte Diffusionseigenschaften begünstigen demnach die innere Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen [165]. Ursache und Raten bestimmende Faktoren der inneren Oxidation von Silizium und Bor werden im Rahmen von Kapitel 8 ausführlich diskutiert.

Grundsätzlich werden Mikrorisse in $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht und Substrat (s. „Pesting“ bei MoSi_2 in Abschnitt 3.3.3) als Ursache für die innere Oxidation ausgeschlossen. Diese konnten weder durch REM- noch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Die $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht zeigt demnach ein hohes Potential zur Selbstheilung auf. Mikrorisse und makroskopische Beschädigungen der Schutzschicht werden unmittelbar nach der Entstehung geschlossen. In Abbildung 5.8 auf der nächsten Seite sind schematisch die während des Übergangsstadiums bzw. der stationären Oxidation ablaufenden Vorgänge dargestellt.

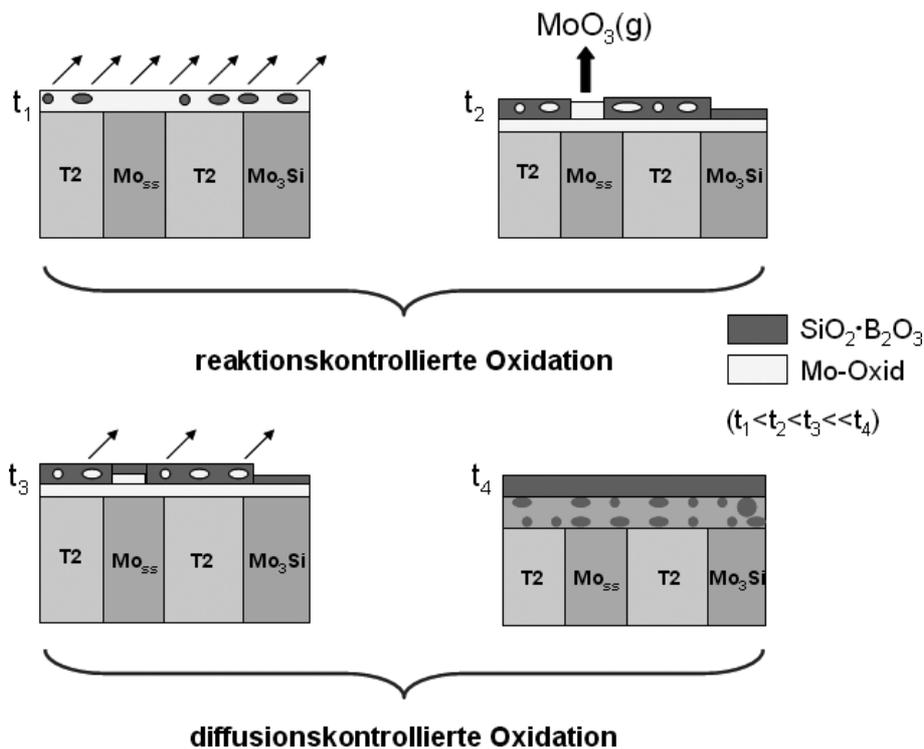


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-9Si-8B zwischen 1000-1300 °C bei zunächst reaktionskontrollierter Oxidationskinetik im Übergangsstadium (oben) und unter der Voraussetzung diffusionskontrollierter Oxidation im stationären Stadium (unten).

Zusammenfassend treten bei 1100 °C und 1300 °C im stationären Oxidationsstadium reaktions- und diffusionskontrollierte Oxidationsprozesse simultan auf. So bewirkt die Verdampfung von B₂O₃ über die SiO₂·B₂O₃-Schicht kontinuierlichen Masseverlust, der sehr wahrscheinlich durch Auswärtsdiffusion von Bor unterstützt wird. Massezunahme kann jedoch durch Auswärtsdiffusion von Silizium und Dickenwachstum der SiO₂·B₂O₃-Schicht (insbesondere bei 1300 °C) sowie innere Oxidation von Silizium und Bor beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den durch PARTHASARATHY et al. durchgeführten Untersuchungen ist demnach davon auszugehen, dass Diffusionsprozesse auf lange Zeiten bezogen geschwindigkeitsbestimmend sind [23].

5.2.2 Konzentration der Legierungselemente und Mikrostruktur

Während im vorangegangenen Abschnitt am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B die Sensibilität des Mo-Si-B-Legierungssystems gegenüber Variation der Temperatur aufgezeigt wurde, wird im folgenden Abschnitt ein weiterer Einflussfaktor auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen im ternären Phasenfeld Mo(MK)-Mo₃Si-T2 diskutiert: die Variation der Silizium- und Borkonzentration. Als Grundlage dienen die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten der Legierungen Mo-6Si-5B, Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B bei 750 °C, 820 °C, 1100 °C und 1300 °C. Seitens der Mikrostruktur bewirkt die Variation von Silizium und Bor, dass die Legierungen Mo-6Si-5B und Mo-9Si-8B einen kontinuierlichen Mo(MK) als

Matrixphase besitzt, während die Legierung Mo-13Si-12B eine intermetallische Matrix mit dispergierten Mo(MK)-Inseln aufweist.

Der Einfluss der Legierungselementkonzentration zeigt sich deutlich bei sehr hohen Temperaturen, wenn diffusionskontrollierte Oxidation nach Ausbildung einer Schutzschicht aus $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ möglich ist. Bei 750 °C hingegen kann der Einfluss der Legierungszusammensetzung nicht eindeutig bewertet werden, da durch ausschließlich reaktionskontrollierte Oxidationsphänomene und nicht-schützende Oxide teilweise starke Schwankungen der Masseverlusten bei den mehrfach hinsichtlich Oxidationskinetik untersuchten Legierungen gemessen wurden. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass mit abnehmendem Volumenanteil der Mo(MK)-Phase die Masseverlustrate durch verdampfendes MoO_3 weniger stark ausgeprägt ist, wie die Untersuchungsergebnisse in Abbildung 5.1 auf Seite 58 unterstreichen. Allerdings zeigen alle Legierungen bei dieser Temperatur die Bildung konkurrierender Oxide in Form von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und MoO_3 , was letztlich statt einer Passivierung die vollständige Aufzehrung des Substratmaterials zur Folge hat.

Ähnlich stellt sich der Vergleich der unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen bei 820 °C dar, wenngleich die Oxidationsbeständigkeit der Legierung Mo-9Si-8B gemessen an der Oxidationsrate als am günstigsten zu bewerten ist. Das vergleichsweise schlechte Abschneiden der Legierung Mo-13Si-12B kann mit erhöhter Konkurrenz der aus den intermetallischen Phasen gebildeten Oxide erklärt werden, während die Legierung Mo-6Si-5B infolge der hohen Konzentration an Mo(MK) die relativ gesehen geringste Oxidationsbeständigkeit aufweist. Grundsätzlich zeigen alle drei Legierungen bei 820 °C die Ausbildung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Aufgrund der unvollständigen Passivierung findet allerdings nur eine im Vergleich zu 750 °C kurzfristige Lebensdauererweiterung der untersuchten Proben statt (entsprechend der Legierungszusammensetzung um den Faktor 2-10).

Im Unterschied dazu zeigen die in Abbildung 5.2 auf Seite 60 dargestellten Untersuchungsergebnisse, dass bei 1100 °C alle drei Legierungszusammensetzungen eine widerstandsfähige Passivierungsschicht bilden können. Durch die zeitweise drastisch reduzierte Viskosität der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht wird selbst die zu 65 vol.% aus intrinsisch nicht-oxidationsbeständigem Mo(MK) bestehende Legierung Mo-6Si-5B dauerhaft passiviert. Bei allen drei Legierungen zeigt sich ein im Vergleich zu Literaturdaten deutlich geringerer anfänglicher Masseverlust. So erfahren schmelzmetallurgisch hergestellte Mo-Si-B-Legierungen mit vergleichbaren Zusammensetzungen absolute Masseverluste im Bereich von $-350 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ nach 15 h, während die mechanisch legierten Mo-Si-B-Legierungen in dieser Arbeit nach 15 h Oxidation einen maximalen Masseverlust unterhalb von $-20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ aufweisen [168]. Demnach ist zu vermuten, dass eine feinverteilte Mikrostruktur seitens der Oxidationsbeständigkeit dem schmelzmetallurgisch hergestelltem Material vorzuziehen ist. Der Effekt einer bei identischer Phasenzusammensetzung unterschiedlich aufgelösten Mikrostruktur wird im Rahmen des Mikrolegierens in Kapitel 6 detailliert diskutiert.

Die Oxidationsraten während der stationären Oxidation verhalten sich bei 1100 °C nahezu unabhängig von der Legierungszusammensetzung, was durch das identische Verhältnis von Si:B aller Legierungen begründet werden kann, demnach die Zusammensetzung der

Borsilikatschicht nahezu identisch ist. Allerdings ist eine höhere Konzentration an intermetallischen Phasen wegen der Minimierung des anfänglichen Masseverlustes von Vorteil, da die $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht schneller ausgebildet werden kann.

Bei Temperaturen von 1300 °C ist zunächst zu vermuten, dass im Vergleich zu den bei 1100 °C herrschenden Versuchsbedingungen ähnliches Oxidationsverhalten vorliegt. Das trifft allerdings nur für die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B zu. Die Legierung Mo-6Si-5B ist bei 1300 °C nicht in der Lage, eine dauerhaft schützende Oxidschicht auszubilden. Bei weiterhin unverändertem Si:B-Verhältnis liegt es nahe, die Ursache in der Legierungsmikrostruktur zu vermuten. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt und zeigt die Situation des Anfangsstadiums der Oxidation bei 1300 °C jeweils für den Fall, dass der Mo(MK) bzw. die intermetallischen Phasen die Legierungsmatrix bilden.

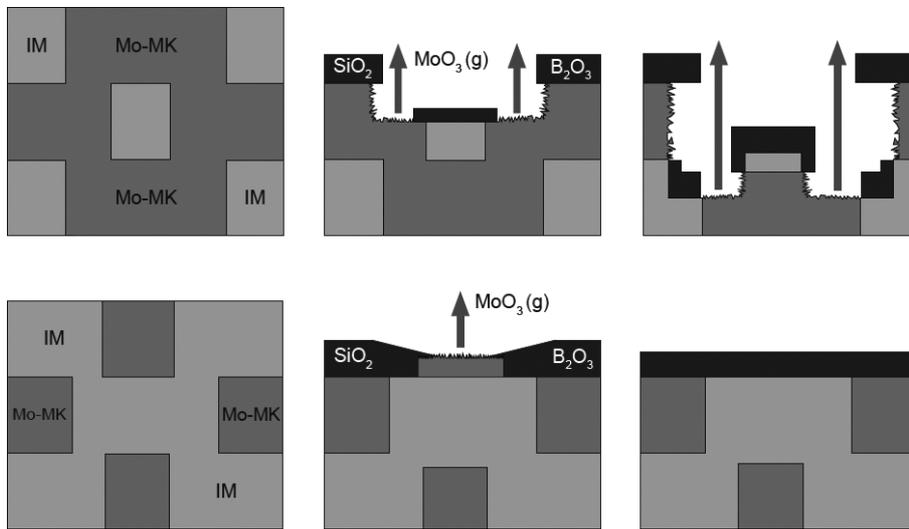


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Mikrostrukturabhängigkeit der Oxidation der Legierungen Mo-6Si-5B (oben) und Mo-13Si-12B (unten) bei 1300 °C im Vergleich (IM=intermetallische Phase).

Infolge des höheren Volumenanteils an Mo(MK) in der Legierung Mo-6Si-5B muss eine größere Fläche durch Borsilikatglas verschlossen werden. Dies erfordert einerseits eine höhere Verdampfung von Molybdän in Form von MoO_3 , um SiO_2 und B_2O_3 freizusetzen, andererseits ist eine längere Zeitspanne zum Verschließen der Substratoberfläche erforderlich. Für die Legierung Mo-6Si-5B wird die Oberfläche bei 1300 °C nicht in ausreichender Zeit geschlossen, während der Mo(MK) kontinuierlich der Luftatmosphäre ausgesetzt ist und der Verdampfungsprozess tiefer in das Werkstoffinnere voranschreiten kann. Zu diesem Zeitpunkt ist infolge der stark vergrößerten Oberfläche des Werkstoffes eine Passivierung unmöglich. Damit tritt vollständige Werkstoffzersetzung innerhalb kurzer Zeit auf. Während des Prozesses kommt dem Dampfdruck des MoO_3 eine wichtige Rolle zu. So ist die $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bei 1100 °C noch in der Lage diesem zu widerstehen, bei 1300 °C dominiert die Verdampfung von MoO_3 gegenüber Borsilikatbildung.

Am Beispiel der Legierung Mo-13Si-12B zeigt sich hingegen die Barrierewirkung der intermetallischen Phasen. Eine fortschreitende „katastrophale Oxidation“ in das Werkstoffinnere kann aufgrund der kontinuierlichen Phasenverteilung nicht stattfinden. So kommt es zwar zu anfänglicher Verdampfung von MoO_3 über die Oberfläche, allerdings findet simultan die flächige Ausbildung der Borsilikatschicht statt, was den weiteren Materialverlust auf ein Minimum reduziert.

Die auch bei 1300 °C oxidationsbeständige Legierung Mo-9Si-8B stellt im Zusammenhang mit dem vorgeschlagenen Oxidationsmechanismus einen Sonderfall aufgrund der homogenen Mo(MK)-Matrix dar. Diese ist insofern keine notwendige Bedingung für Oxidationsbeständigkeit, da durch die intermetallischen Phasen ausreichende Blockadewirkung durch Ausbildung einer deckenden Borsilikatschicht ermöglicht wird. Die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit decken sich sehr gut mit der von NIEH et al. vorgeschlagenen maximalen Konzentration eines Mo(MK) hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit. Demnach sollte im Dreiphasengebiet Mo(MK)- Mo_3Si -T2 ein Anteil von 50 vol.% nicht überschritten werden [169]. Diese Bedingung ist für die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B erfüllt. Insofern erscheint es sinnvoll, die Legierung Mo-9Si-8B auch aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften im weiteren Verlauf dieser Arbeit zu optimieren.

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen haben gezeigt, dass unter der Forderung der unveränderten Konzentration an Silizium und Bor zur Wahrung der mechanischen Eigenschaften die Mo-Si-B-Modelllegierung mit der Zusammensetzung Mo-9Si-8B für die weitere Optimierung des Oxidationsverhaltens die aussichtsreichsten Voraussetzungen bietet. Die Legierung zeigt in der angegebenen Zusammensetzung sehr gute Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 1100-1300 °C. Durch „katastrophale Oxidation“ dominierte Temperaturen zwischen 750-820 °C erfordern eine Fortschreibung der gezielten Optimierung der Legierung. Ein zweites Ziel besteht in der Minimierung der Oxidationsraten und des anfänglichen Masseverlustes. Grundsätzlich ergeben sich folgende Strategien für eine weitere Legierungsentwicklung, die teilweise in dieser Arbeit betrachtet werden:

- Voroxidation bei sehr hohen Temperaturen zur anschließenden Oxidation im Temperaturbereich von 750-820 °C (s. Abschnitt 5.2.3).
- Mikrolegieren mit geringen Konzentrationen hochreaktiver Legierungselemente oder Oxiddispersoide, z.B. Zirkon und La_2O_3 (s. Abschnitt 6.2).
- Makrolegieren mit klassischen Oxidschicht bildenden Legierungselementen, z.B. Chrom (s. Abschnitt 6.3).
- Beschichtungen aus SiO_2 oder Al_2O_3 , die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden ([168]).
- Selektive Oxidation unter veränderten Umgebungsbedingungen wie reduziertem p_{O_2} im Sinne einer Voroxidation mit anschließender Oxidation in Luft im Bereich kritischer Temperaturen (s. Abschnitt 7.1).

5.2.3 Einfluss einer Voroxidation in statischer Laborluft

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Voroxidationsbehandlung als geeignete oxidative Konditionierungsmethode für die bereits in diesem Kapitel untersuchten ternären Mo-Si-B-basierten Legierungen überprüft. Grundsätzlich wird eine solche durchgeführt, wenn unter den angestrebten Einsatzbedingungen die intrinsische Ausbildung einer schützenden Oxidschicht nicht möglich ist. Dies ist gegeben für Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B im Temperaturbereich von 750-820 °C, für Mo-6Si-5B auch für Temperaturen oberhalb von 1100 °C aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigten Ursachen hinsichtlich der Mikrostruktur der Legierung. Im Folgenden wird untersucht, ob eine oxidative Vorbehandlung eine für Mo-Si-B-Legierungen wirkungsvolle Methode sein kann, um die Legierungen in den kritischen Temperaturbereichen nachhaltig zu schützen.

Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse der oxidativen Vorbehandlung und die Auswirkungen auf die Langzeitstabilität einer voroxidierten $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht. Dabei ist grundsätzlich anzumerken, dass sich die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B vergleichbar verhalten. Die detaillierte Diskussion beschränkt sich daher im Folgenden auf die Legierungen Mo-6Si-5B und Mo-9Si-8B.

Tabelle 5.1: Voroxidationsrouten, die im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Wirksamkeit untersucht wurden.

Legierung	Voroxidations- temperatur (°C)	Oxidations- temperatur (°C)	Auswirkung
Mo-9Si-8B	1300 (4 h)	750	Schicht langzeitstabil (> 72 h)
Mo-13Si-12B	1300 (4 h)	750	Schicht langzeitstabil (> 72 h)
Mo-9Si-8B	1300 (13 h)	820	„katastrophale Oxidation“ nach 10 h
Mo-13Si-12B	1300 (13 h)	820	„katastrophale Oxidation“ nach 35 h
Mo-6Si-5B	1100 (72 h)	1300	Schicht langzeitstabil (> 72 h)

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Voroxidation eingeschränkt effektiv sein kann. Mit dem Ziel der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit im Bereich von 750-820 °C zeigt sich, dass die Legierung Mo-9Si-8B nach der Voroxidation bei 1300 °C nachfolgend bei 750 °C Luft ausgesetzt dauerhaft passives Oxidationsverhalten aufweist. Wird die Legierung hingegen bei 820 °C Luftatmosphäre ausgesetzt, so zeigt sich zunächst gleichfalls passives Oxidationsverhalten, welches allerdings nach 10 h in „katastrophale Oxidation“ übergeht. Die Legierung Mo-13Si-12B zeigt ein identisches Verhalten, allerdings zeitlich verzögert erst nach 35 h.

Es ist zu vermuten, dass nur bei Temperaturen unterhalb des SP von MoO_3 die $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht eine dauerhafte Stabilität aufweist. So wurde durch REM-Untersuchungen gezeigt, dass es während der Oxidation bei 820 °C zur merklichen Bildung von Mo-Oxid unterhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht kommt. Als Konsequenz tritt Volumenexpansion auf, ähnlich dem bei direkter Oxidation bei 820 °C beobachteten Verhalten (s. Abbildung 5.3 auf Seite 61). Die Ursache ist darin zu sehen, dass die durch Voroxidation stark an B_2O_3 verarmte Borsilikatschicht bei 820 °C wieder deutlich mit diesem angereichert wird, infolge zunehmender

Auswärtsdiffusion von Bor. Die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht wird dadurch erhöht, gleichzeitig steigt p_{O_2} an der Grenzschicht $SiO_2\cdot B_2O_3$ /Substrat.

Voroxidationsversuche an der Legierung Mo-6Si-5B wurden bei 1100 °C durchgeführt. Während der nachfolgenden Oxidation bei 1300 °C zeigt sich dauerhafte Oxidationsbeständigkeit. Es ist anzumerken, dass infolge der Temperatursteigerung kein erneuter Masseverlust bzw. Zuwachs der $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Schichtdicke zu verzeichnen ist. Die Versuche zur Voroxidation der Legierung Mo-6Si-5B zeigen, dass weniger die Dicke der Borsilikatschicht für die Schutzwirkung verantwortlich ist, als vielmehr die infolge des absoluten B_2O_3 -Gehaltes beeinflusste Thermodynamik bzw. Diffusion. So führt eine höhere Oxidationstemperatur von 1300 °C bei direkter Oxidation in Luft zu deutlich dickeren $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Schichten im Vergleich zu 1100 °C. Dieser Effekt ist zum einen dem Einfluss von B_2O_3 im Anfangsstadium der Oxidation als auch der Mikrostruktur der Legierung geschuldet. Eine Voroxidation bei sehr hohen Temperaturen für die Legierung Mo-6Si-5B ist aussichtsreich.

Im Nebeneffekt wird durch die Versuche zur Voroxidation in anschaulicher Weise die Wirkungsweise von B_2O_3 als Flussmittel zur Borsilikatschichtbildung demonstriert. Dieses erweist sich im Anfangsstadium der Oxidation bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C als hilfreich zur Schichtausbildung, während im weiteren Oxidationsverlauf dessen unmittelbare Verdampfung wieder zu einem kontinuierlichen Anstieg der Viskosität und erhöhtem Widerstand gegenüber Diffusion von Fremdelementen innerhalb der $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Schicht führt. Bei 820 °C bewirkt B_2O_3 hingegen eine Verschlechterung der Oxidationseigenschaften durch mit zunehmender Oxidationszeit stetig reduzierter Viskosität, die zur Beschleunigung der Diffusions- und Permeationsprozesse führt. Die für die Oxidationsbeständigkeit notwendige Verarmung der Borsilikatschicht an B_2O_3 tritt infolge nahezu nicht vorhandener Verdampfung nicht auf. Aufgrund des nach einer Voroxidation in Luft zu erwartenden Oxidationsverhaltens ist ein Einsatz im Temperaturbereich um 820 °C nur für kurze Zeitspannen zu empfehlen.

6 Mikro- und Makrolegierungseffekte

Kapitel 6 untersucht die Auswirkungen legierungstechnischer Maßnahmen auf die Basislegierungszusammensetzung Mo-9Si-8B. Diese werden in Mikro- und Makrolegierungen unterteilt. Unter Mikrolegierungen wird die Zugabe eines Legierungselementes mit einer Konzentrationen $< 1-2 \text{ at.}\%$ verstanden, mit dem Ziel verbesserter Eigenschaften der Borsilikatschicht. Dabei ist seitens des zusätzlichen Elementes aufgrund seiner geringen Konzentration nicht mit der Ausbildung einer kontinuierlichen Oxidschicht zu rechnen.

Durch Makrolegierungen mit einer Legierungselementkonzentration $> 2 \text{ at.}\%$ wird überprüft, ob simultan zur bei sehr hohen Temperaturen ab $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ wirksamen Borsilikatschicht im kritischen Temperaturbereich von $750-900 \text{ }^\circ\text{C}$ eine zusätzliche Oxidschicht Passivierung ermöglicht. Auch besteht die Absicht des Makrolegierens darin, Werkstoffeigenschaften wie Dichte der Basislegierung durch Substitution des Hauptlegierungselementes mit einem Element geringerer Atommasse zu reduzieren. In diesem Fall ist der Einfluss des zusätzlichen Legierungselementes über das gesamte Temperaturspektrum neu zu bewerten und die Oxidationsbeständigkeit der Legierung im Vergleich zu bisher untersuchten Mo-Si-B-Modelllegierungen einzuordnen.

6.1 Literaturüberblick

6.1.1 Mikrolegierungen

Das Mikrolegieren wird in der Literatur zwischen dem Zulegieren aktiver Elemente (Yttrium, Lanthan, Zirkon) und ihren Dispersoiden (Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2) unterschieden. Die grundsätzliche Anforderung ist, dass das Aktivelement bzw. das Dispersoid eine höhere Sauerstoffaffinität gegenüber dem Oxidschicht bildenden Element aufweist, jedoch nicht von einer intrinsischen Oxidationsbeständigkeit auszugehen ist [170]. Im Zusammenhang mit Mo-Si-B-Legierungen sind zum Mikrolegieren bisher keine Arbeiten bekannt. Der folgende Abschnitt beschreibt daher die für metallische Hochtemperaturwerkstoffe und Gläser allgemein gültigen Mechanismen, die auf eine Übertragbarkeit auf Mo-Si-B-Legierungen überprüft werden.

Primär kann durch Mikrolegieren die Oxidhaftung, auch „Key on“-Effekt genannt, unter thermozyklischen Oxidationsbedingungen verbessert werden. Teilweise wird auch eine Verminderung der Oxidationsraten beobachtet [171, 172]. WHITTLE und STRINGER gehen davon aus, dass diese Effekte gleichermaßen durch Legieren mit Aktivelementen wie auch Oxiddispersoiden möglich sind. So wurde am Beispiel von Ni-Cr-Legierungen beobachtet,

dass das Legieren mit Oxiddispersoiden bei identischer Zusammensetzung der Grundlegierung zu kleineren parabolischen Oxidationskonstanten führt. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die thermodynamische Stabilität des Aktivelementes/Dispersoids ist [173, 174]. Am Beispiel einer Fe-Cr-Legierung wurde gezeigt, dass die Zugabe von Yttrium und Lanthan durch Einbau in die Cr_2O_3 -Gitterstruktur die Kationendiffusion drastisch verlangsamt. Als weiterer Effekt kann die Segregation der Dispersoide Y_2O_3 und La_2O_3 entlang Korngrenzen zum Aufbau einer Blockadewirkung führen. Sauerstoffionen können so nur eingeschränkt über die Korngrenzen diffundieren [175, 176]. Es ist davon auszugehen, dass mit einem ähnlichen Effekt auch bei der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Form von auf den Korngrenzen segregiertem ZrO_2 zu rechnen ist (Kapitel 2, s. Abbildung 2.8 auf Seite 18).

Neben den genannten Auswirkungen kann Mikrolegieren im weiteren Sinne auch die Eigenschaften der amorphen Borsilikatschicht unmittelbar beeinflussen. Bekannt ist, dass neben Bor als Flussmittel auch weitere Elemente wie Germanium, Aluminium oder Titan die Viskosität von Quarzglas bereits in geringer Konzentration merklich verändern können [165]. Durch Mikrolegieren mit La_2O_3 wurde durch eigene Untersuchungen festgestellt, dass es im Zusammenhang mit der Legierung Mo-9Si-8B zur Bildung von Lanthan-reichem Borsilikatglas kommt (La_2O_3 in Lösung mit $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sowie LaB_3O_6), welches die Viskosität der Borsilikatschicht erheblich reduziert und so die Oxidationsbeständigkeit der Legierung herab zu Temperaturen von $820\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht [167, 177, 178]. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist die Tatsache, dass Oxiddispersoide im Zusammenhang mit der Pulvermetallurgie das Kornwachstum reduzieren [77]. Insofern ist ein durch Mikrolegieren induzierter Effekt auf die Mikrostruktur als Einflussfaktor seitens des Oxidationsverhaltens zu überprüfen.

6.1.2 Makrolegieren

Der literarische Kenntnisstand zum Makrolegieren von Mo-Si-B-Legierungen im Hinblick auf das Oxidationsverhalten beschränkt sich auf wenige Ausnahmen, die stark eingeschränkt hinsichtlich Untersuchungstemperaturen und systematischer Variation der Konzentrationen der Legierungselemente sind. So zeigt Tabelle 6.1 auf der nächsten Seite eine Zusammenfassung der wenigen Literaturquellen unter Angabe der Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen. Zusätzlich sind Untersuchungen zum Makrolegieren von Mo-Si-Basislegierungen dargestellt, die ein mögliches Potenzial zur Übertragung des Oxidationsmechanismus auf Mo-Si-B-Legierungen bieten.

Tabelle 6.1: Auswirkungen verschiedener Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si- und Mo-Si-B-Legierungen.

	at.%	Matrix	Temperatur (°C)	Effekt auf Oxidationsverhalten	Quelle
Al	3-7	Mo-Si-B	700-1300	konkurrierende Bildung $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	[179, 180]
Al	10-25	Mo-Si	500-700	Abschwächung „Pesting“	[181]
Cr	5-10	Mo-Si	900	verminderter Übergangsmasseverlust	[101]
Fe	2-6	Mo-Si	600-720	„Pestingreduktion“ durch $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	[182]
Ge	5-6	Mo-Si	500-700	„Pestingreduktion“ durch GeO_2	[183]
Hf	3	Mo-Si-B	1100	verminderter Übergangsmasseverlust	[184]
Ti	6	Mo-Si-B	816	beschleunigter Masseverlust	[184]
Ti	< 10	Mo-Si-B	1100-1300	verbesserte Benetzung Borsilikatschicht	[15, 16]
Ti	3	Mo-Si	500-700	selektive Korngrenzoxidation	[185]
Y	3	Mo-Si	500-700	selektive Korngrenzoxidation	[185]

Tabelle 6.1 zeigt, dass bisher weder bei Mo-Si- noch bei Mo-Si-B-Legierungen seitens der „Pesting“-Problematik im Temperaturbereich um 700 °C eine zufriedenstellende Lösung gefunden wurde, da die einzelnen Legierungszusätze nur graduelle Verbesserungen bewirken. Weiterhin wird durch die Übersicht die Sensitivität der Borsilikatschicht gegenüber Legierungszusätzen unterstrichen, die im Fall von Aluminium sogar zu einem kontrainduzierten Effekt führen können. Ein zu erwähnender Ansatz zur Beeinflussung der Legierungsthermodynamik bei gleichzeitiger Reduktion des „Pesting“ wurde durch BEWLAY et al. und GENG et al. unter Legieren mit 2 at.% Zinn im System Nb-Si beobachtet. Dabei bewirkt die Elementzugabe eine Erhöhung der Siliziumkonzentration in der Nb(MK)-Phase [8, 186].

In Tabelle 6.1 bleibt der Einfluss von Titan auf die thermodynamische Phasenstabilität von Mo-Si-B-Legierungen unerwähnt. Hierauf wurde bereits in Abschnitt 2.4 eingegangen. Von MENDIRATTA et al. wurde die Vermutung geäußert, dass eine Phasenzusammensetzung Mo(MK)-Mo₅Si₃-T2 hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit der Kombination aus Mo(MK)-Mo₃Si-T2 überlegen ist [104]. Dabei handelt es sich allerdings um Mutmaßungen, die bisher weder experimentell bestätigt noch widerlegt wurden.

6.2 Mikrolegieren am Beispiel von Zirkon

Nachfolgend wird das Mikrolegieren von Mo-Si-B-Legierungen am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B unter Zugabe von Zirkon untersucht. Die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr wurde bereits umfangreich im Rahmen einer Dissertation an der Universität Magdeburg auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht [187]. Dabei bewirkt das Legieren mit Zirkon einen deutlich positiven Effekt durch Erniedrigung der BDTT (s. Abschnitt 2.3). Im Zusammenhang mit dem Oxidationsverhalten ist zu überprüfen, ob durch Zulegieren von Zirkon ebenfalls ein positiver Effekt auf das Oxidationsverhalten feststellbar ist.

6.2.1 Vergleich des Oxidationsverhaltens der beiden Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr

Aufgrund der identischen Basislegierungszusammensetzung erscheint es sinnvoll, Unterschiede im Oxidationsverhalten der beiden Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr über den direkten Vergleich der Oxidationskinetik sowie der Oxidmorphologien aufzuzeigen. Dabei wird der bereits in Kapitel 5 gewählte Temperaturbereich von 750-1300 °C als Untersuchungsgrundlage dienen und das Oxidationsverhalten hoher (750-900 °C) und sehr hoher (900-1300 °C) Temperaturen differenziert betrachtet.

Oxidationskinetik im Bereich hoher Temperaturen

Abbildung 6.1 zeigt den Vergleich der Oxidationskinetik in Form der spezifischen Masseänderung über die Zeit für Legierung Mo-9Si-8B (die Daten sind identisch mit den für diese Legierungen dargestellten Werten aus Abbildung 5.1 auf Seite 58) und Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen von 750 °C und 820 °C.

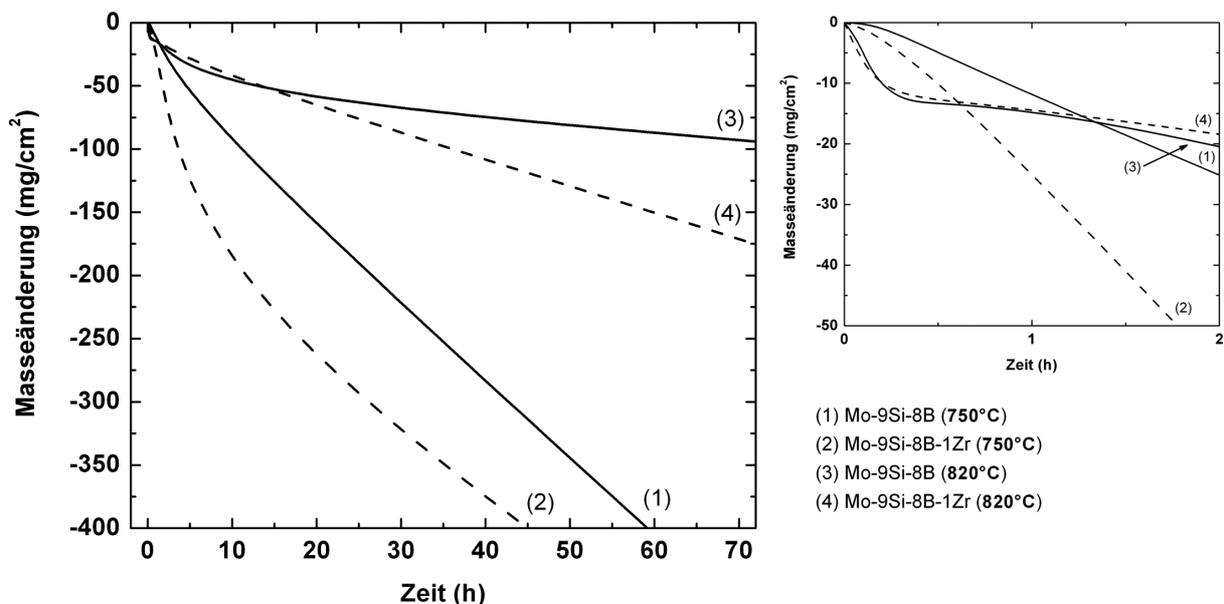


Abbildung 6.1: Masseänderung über Zeit für die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr im Vergleich bei 750 °C und 820 °C (links) und Ausschnittsvergrößerung der ersten zwei Stunden der Oxidation (rechts).

Auf den Zeitraum von 72 h bezogen ähnelt die durch kontinuierlichen Masseverlust geprägte Oxidationskinetik der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr sowohl bei 750 °C als auch bei 820 °C deutlich der Grundlegierung.

Bei 750 °C zeigt die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr eine über den gesamten Versuchszeitraum geringfügig höhere Oxidationsrate als Mo-9Si-8B. So liegt der absolute Masseverlust nach 10 h Oxidation zusätzliche 100 mg·cm⁻² unter der Referenzlegierung, wenngleich der weitere Verlauf leicht abflacht.

Dauerhaft „katastrophale Oxidation“ wird ebenfalls bei 820 °C beobachtet. So zeigt die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach 72 h Oxidation einen absoluten Masseverlust von $-175 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und ist damit deutlich ausgeprägter im Vergleich zu Mo-9Si-8B ($-90 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Innerhalb der ersten 20 h der Oxidation werden beide Legierungen mit nahezu deckungsgleichem Muster oxidiert. Danach zeigt die Legierung Mo-9Si-8B eine tendenziell abnehmende Oxidationsrate, während der Masseverlust der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr mit konstanter Rate voranschreitet. Unter der Annahme eines linearen Masseverlustes wird die Oxidationsrate für Mo-9Si-8B-1Zr mit $-2,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ beziffert, während die Oxidationsrate für Mo-9Si-8B $-0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ beträgt.

Oxidationskinetik im Bereich sehr hoher Temperaturen

Die Oxidationskinetik der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr wurde im Unterschied zu diskontinuierlichen Messungen bei 750 °C und 820 °C im Temperaturbereich von 900-1300 °C thermogravimetrisch aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 (Mo-9Si-8B (links) und Mo-9Si-8B-1Zr (rechts)) dargestellt.

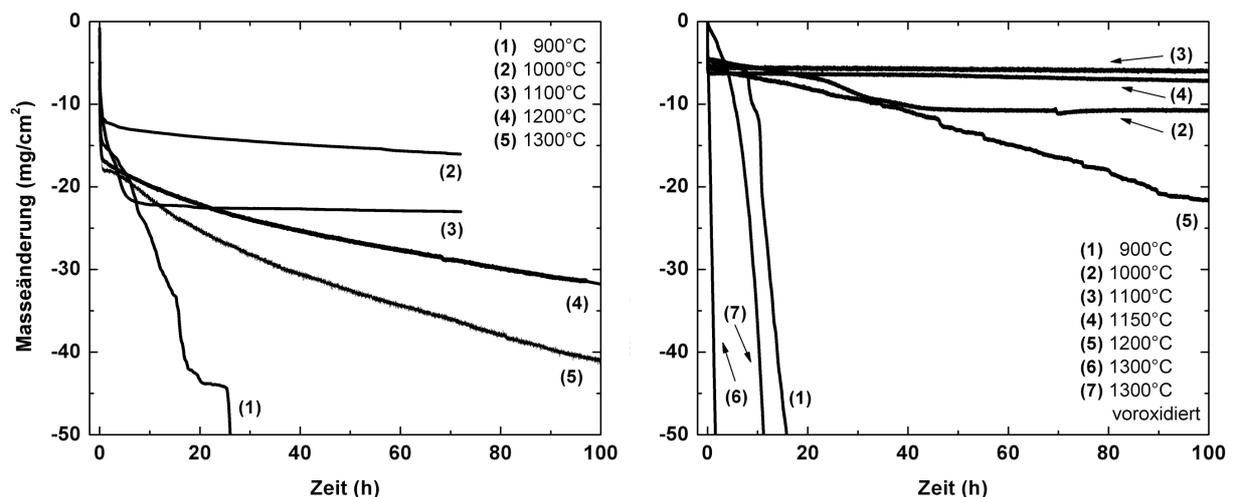


Abbildung 6.2: Masseänderung über Zeit der Legierung Mo-9Si-8B (links) und Mo-9Si-8B-1Zr (rechts), beide im Temperaturbereich von 900-1300 °C.

Beide Legierungszusammensetzungen weisen kontinuierlichen Masseverlust auf, der zu Anfang der Oxidation intensiver ausgeprägt ist. Für die Legierung Mo-9Si-8B geht der Verlauf der Masseänderung zwischen 1000-1300 °C mit zunehmender Oxidationsdauer in einen stationären Zustand über. Bei 1100 °C ist die weitere Masseänderung nach 20 h Oxidation nahezu unverändert. Ähnliches gilt für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr für Temperaturen zwischen 1000-1200 °C, obwohl der Verlauf bei 1200 °C tendenziell linearen Masseverlust aufweist. Stationäres Oxidationsverhalten wird im Temperaturbereich von 1000-1150 °C beobachtet.

Durchweg „katastrophale Oxidation“ zeigt sich bei der Legierung Mo-9Si-8B bei 900 °C, ebenso bei der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr, die zusätzlich bei sehr hohen Temperaturen oberhalb von 1200 °C „katastrophales Oxidationsverhalten“ zeigt. Diese führt bei 1300 °C bereits

innerhalb von 2 h zur vollständigen Probenzersetzung. Eine bei 1100 °C über 72 h voroxidierte Probe der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr zeigt mit nachfolgender Oxidation bei 1300 °C ebenfalls linearen Masseverlust, mit einer Verzögerung von etwa 10 h im Vergleich zur unmittelbaren Oxidation bei 1300 °C. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich beim Vergleich des Ausmaßes des anfänglichen Masseverlust beider Legierungen bei 1000 °C und 1100 °C. Dieser ist bei der Legierung Mo-9Si-8B und 1000 °C um einen Faktor zwei, bei 1100 °C gar um einen Faktor drei höher im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B-1Zr.

Tabelle 6.2 fasst die Beobachtungen zur Oxidationskinetik beider Legierungen in Abhängigkeit der Temperatur zusammen. Bei kontinuierlich linearem Masseverlust wird „katastrophale Oxidation“ angenommen, während bei stationärem Oxidationsverhalten von parabolischer Oxidation gemäß dem Vorschlag von PARTHASARATHY und MENDIRATTA ausgegangen wird [104].

Tabelle 6.2: Oxidationskinetik der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr im Vergleich.

T (°C)	Oxidationskinetik			
	Mo-9Si-8B		Mo-9Si-8B-1Zr	
	dominante Kinetik	k'_{pv} (kg ² ·m ⁻⁴ ·s ⁻¹)	dominante Kinetik	k'_{pv} (kg ² ·m ⁻⁴ ·s ⁻¹)
900	reaktionskontrolliert	-	reaktionskontrolliert	-
1000	diffusionskontrolliert	1,0·10 ⁻⁹	diffusionskontrolliert	2,78·10 ⁻¹²
1100	diffusionskontrolliert	5,85·10 ⁻¹¹	diffusionskontrolliert	9,0·10 ⁻¹²
1150	-	-	diffusionskontrolliert	1,22·10 ⁻¹⁰
1200	diffusionskontrolliert	1,2·10 ⁻⁸	reaktionskontrolliert	-
1300	diffusionskontrolliert	1,1·10 ⁻⁷	reaktionskontrolliert	-

Bei diffusionskontrollierter Oxidation kann eine auf Masseverlust bezogene Oxidationskonstante k'_{pv} in Anlehnung an die massebezogene parabolische Oxidationskonstante k'_p aus Gleichung (3.18) berechnet werden, deren Werte in Tabelle 6.2 dargestellt sind. Dabei handelt es sich strenggenommen um eine kumulierte Oxidationskonstante, welche beide Prozesse des Masseverlustes durch Verdampfung und der Massezunahme durch diffusionskontrollierte Oxidbildung berücksichtigt. Demnach weisen beide Legierungen bei 1100 °C die geringsten Oxidationsraten auf, während bei der Legierung Mo-9Si-8B ober- bzw. unterhalb von 1100 °C zunehmende Oxidationsraten beobachtet werden. Der bei der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr jenseits von 1100 °C zunehmende Masseverlust (s. Abbildung 6.2 auf der vorherigen Seite) äußert sich bei 1150 °C im Anstieg der Oxidationsrate.

Mikrostruktur

Der Vergleich der Mikrostrukturen beider Legierungen bei 750 °C weist nur geringfügige Unterschiede auf, da es in beiden Fällen zur Ausbildung eines Oxidgemisches aus SiO₂·B₂O₃ und MoO₃ kommt. Die schwammartige Oxidstruktur (s. auch Kapitel 5, Abbildung 5.3 auf Seite 61) wächst auch bei der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr stetig. Nach 72 h Oxidation ist das Substrat vollständig in Oxid umgewandelt bzw. in die Umgebung verdampft.

Abbildung 6.3 zeigt den direkten Vergleich der Oxidmorphologien der beiden Vergleichslegierungen nach Oxidation bei 820 °C. Ähnlichkeiten bestehen insofern, als dass als äußerste Oxidschicht $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ausgebildet wird, während es im Bereich zwischen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und Substrat zur Bildung von Mo-Oxid kommt.

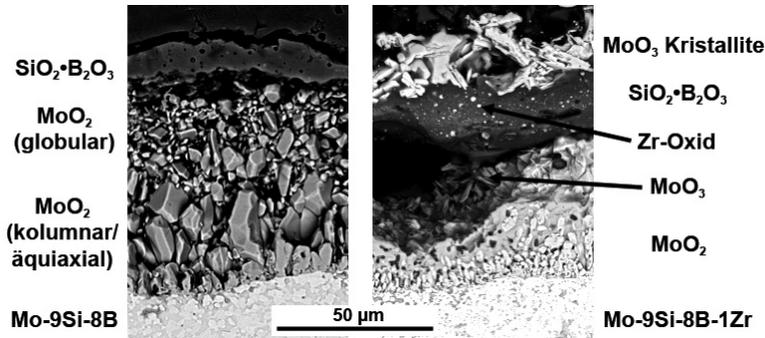


Abbildung 6.3: Gegenüberstellung der Oxidmorphologie der Legierungen Mo-9Si-8B (links) und Mo-9Si-8B-1Zr (rechts) in Form von REM-Aufnahmen nach einer Stunde Oxidation bei 820 °C.

Bei der Legierung Mo-9Si-8B besteht die Zwischenschicht nahezu vollständig aus porösem MoO_2 . Im substratnahen Bereich hat diese einen kolumnaren Charakter, der sich äquial an den Korn- und Phasenorientierungen des Substratwerkstoffes orientiert, während nahe der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht MoO_2 -Partikel mit globularem Charakter vorliegen. Im Unterschied wird für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr ebenfalls Borsilikatglas als oberste Schicht identifiziert, wengleich innerhalb der Schicht Zr-Oxid-reiche Partikel eingebettet sind. Im Zwischenbereich der Substrat/ $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht ist der Nachweis von MoO_2 möglich, während hier ebenfalls Poren zu beobachten sind. Weiterhin werden oberflächige MoO_3 -Kristallite auf der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgefunden in Kombination mit einer vergleichsweise hohen Dichte an Rissen in der Borsilikatschicht. Der Aufbau der Oxidmorphologie der Zr-haltigen Legierung bei 1100 °C (s. Abbildung 6.4 in Form der oxidierten Oberfläche (links) und dem Oxidquerschliff (rechts)) weist ebenfalls Ähnlichkeiten zur Legierung Mo-9Si-8B auf.

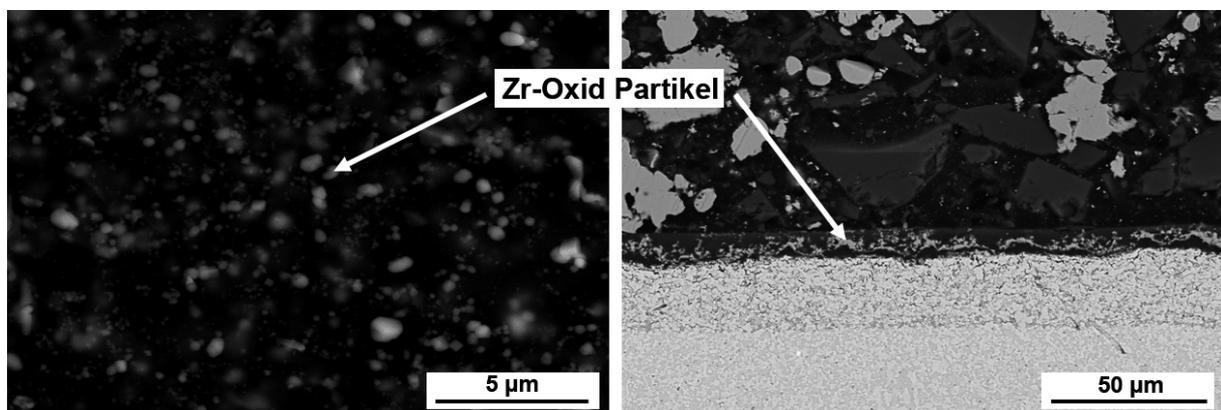


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der bei 1100 °C für 100 h oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr: Oberfläche nach einer Stunde (links) und Querschliff nach 72 h (rechts).

Bereits innerhalb weniger Sekunden bildet sich in Luftatmosphäre eine kontinuierliche Schicht aus $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Innerhalb der Schicht finden sich, ähnlich wie bei 820°C , Zr-haltige Oxidpartikel, deren Natur Gegenstand von Abschnitt 6.2.2 ist. Die Zr-haltigen Oxidpartikel liegen relativ gleichverteilt innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht vor, die im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B eine um etwa $4\ \mu\text{m}$ geringere Schichtdicke aufweist. Weiterhin wird auch für die Zr-haltige Legierungszusammensetzung innere Oxidation von Silizium und Bor unter Auflösung der intermetallischen Phasen beobachtet. Die Reaktionsfront bewegt sich dabei mit zunehmender Zeit parallel zur Oberfläche Richtung Substrat und erreicht nach 72 Stunden eine Oxidationstiefe von $20\ \mu\text{m}$, was zu diesem Zeitpunkt vergleichbar mit der Legierung Mo-9Si-8B ist. Ähnlich der Legierung Mo-9Si-8B kann während der ersten sieben Stunden im Zwischenbereich Substrat/ $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht eine metastabile MoO_2 -Schicht detektiert werden, die mit zunehmender Oxidationszeit verschwindet. Im Mittel ist die MoO_2 -Schichtdicke im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B um den Faktor Drei geringer ausgeprägt.

Eine Charakterisierung der Oxidmorphologie der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei 1300°C ist nur für die ersten Minuten der Oxidation möglich, da die Oberfläche durch „katastrophale Oxidation“ bereits nach kurzer Zeit für ortsaufgelöste Analysen zu stark deformiert ist. Nach fünf Minuten bildet sich auf der Oberfläche eine kontinuierliche $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht, die weitläufig in Form von Mikrokratern und Protrusionen durchzogen ist (s. Abbildung 6.5).

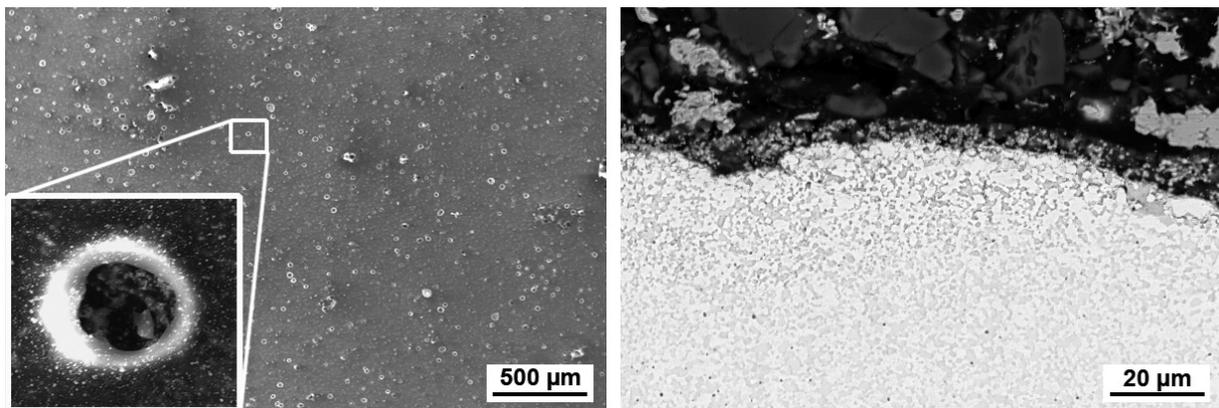


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der bei 1300°C für fünf Minuten oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr: Oberfläche (links) und Querschliff (rechts).

Die Protrusionen haben im Mittel zunächst einen Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$, deren Verteilung und Größe mit zunehmender Zeit steigt. Während sie bereits nach wenigen Minuten kollabieren und neue Mikrokrater bilden, bieten Erstere unmittelbaren Zutritt zum Substrat. Molybdän und Mo-Oxid wird in direkter Umgebung zum Krater detektiert. Der in der Abbildung 6.5 (rechts) dargestellte REM-Querschliff zeigt eine deutlich zerklüftete Substratoberfläche. Innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Oberflächenschicht finden sich die bekannten Zr-reichen Oxidpartikel. Diese sind im Vergleich zu den bei 1100°C herrschenden Oxidationsbedingungen innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht höherkonzentriert. Daneben treten in Längsrichtung zur Substratoberfläche, vollständig durch die Borsilikatschicht verlaufende

Risse auf. Bei ihnen handelt es sich um die bereits erwähnten Mikrokrater, die lokal zu erheblichen Abplatzungen der Deckschicht führen.

6.2.2 Oxidationsprodukte bei sehr hohen Temperaturen

Im folgenden Abschnitt werden die Reaktionsprodukte der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen oberhalb von 900 °C charakterisiert mit der Absicht, Ursachen für den Übergang zu reaktionskontrollierter Oxidationskinetik oberhalb von 1150 °C ableiten zu können. In Abbildung 6.6 ist die Referenzsituation einer über 150 h bei 1100 °C oxidierten Probe der Zusammensetzung Mo-9Si-8B-1Zr in Form einer REM-Querschnittsaufnahme (links), zusammen mit einem kumulierten EDS-Elementverteilungsbild (rechts) dargestellt.

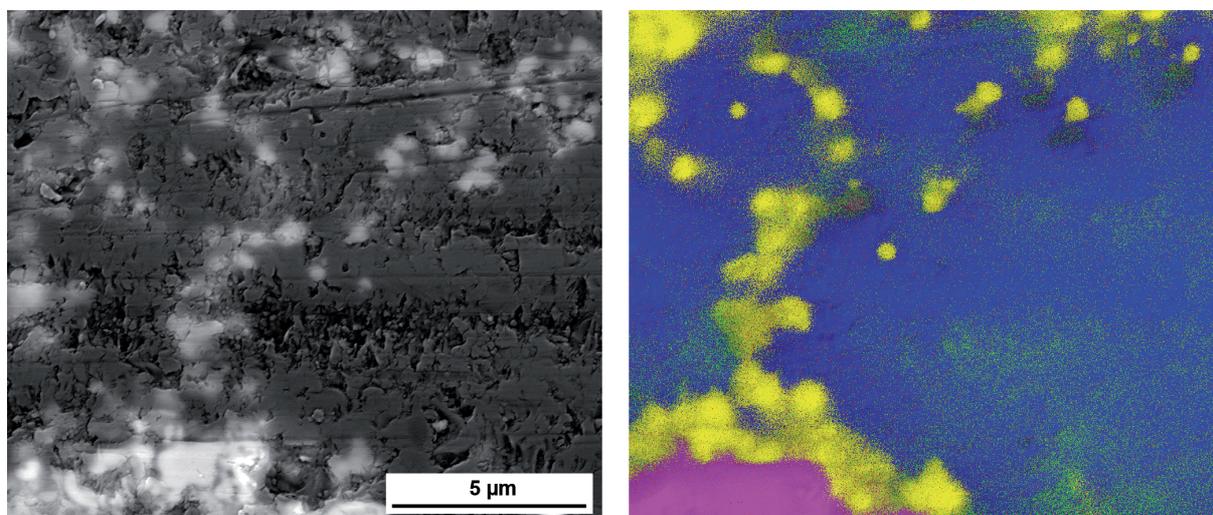


Abbildung 6.6: REM-Querschliffaufnahme der für 150 h bei 1100 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Grenzbereich $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ /innere Oxidation (links) und EDS-Elementverteilungsbild: magenta = Molybdän, blau = Silizium, gelb = Zirkon und grün = Sauerstoff (rechts).

Im Abgleich mit der REM-Aufnahme findet sich im unteren linken Bildbereich vorwiegend Molybdän aus der Grenzschicht Oxid/innere Oxidation stammend, während die in der REM-Aufnahme dunkel erscheinende Phase überwiegend Anteile an Silizium und Sauerstoff aufweist. Die in der dunklen silizium- und sauerstoffreichen Matrix dispergierten Partikel weisen im Wesentlichen Bestandteile von Zirkon und Sauerstoff auf. Hochaufgelöste EDS-Untersuchungen in Oberflächennähe (hier nicht dargestellt) deuten zudem auf gleichsam zirkon- und siliziumreiche Oxidpartikel hin, was auf die Bildung eines Mischoxides schließen lässt. Da über das EDS-Elementverteilungsbild jedoch nur ortsaufgelöste Aussagen über die Anwesenheit ausgewählter Elemente gemacht werden können, hingegen keine Information über Kristallstruktur oder die Stöchiometrie chemischer Verbindungen möglich sind, werden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie ergänzende Untersuchungen vorgenommen, um in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur die chemische Natur der oxidischen Spezies zu ermitteln.

Abbildung 6.7 zeigt Raman-Bänder, die an Querschliffen und Pulver oxidierter Proben der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr gemessen wurden. Zur Herstellung von Pulverproben wird die oxidierte Probenoberfläche mechanisch entfernt und mit einem Mörser in ein feines Pulver zermahlen. Ausgehend von der Referenzlage bei 1100 °C wurden bei zusätzlichen Oxidationstemperaturen 200 °C ober- bzw. unterhalb der Referenztemperatur Versuche durchgeführt.

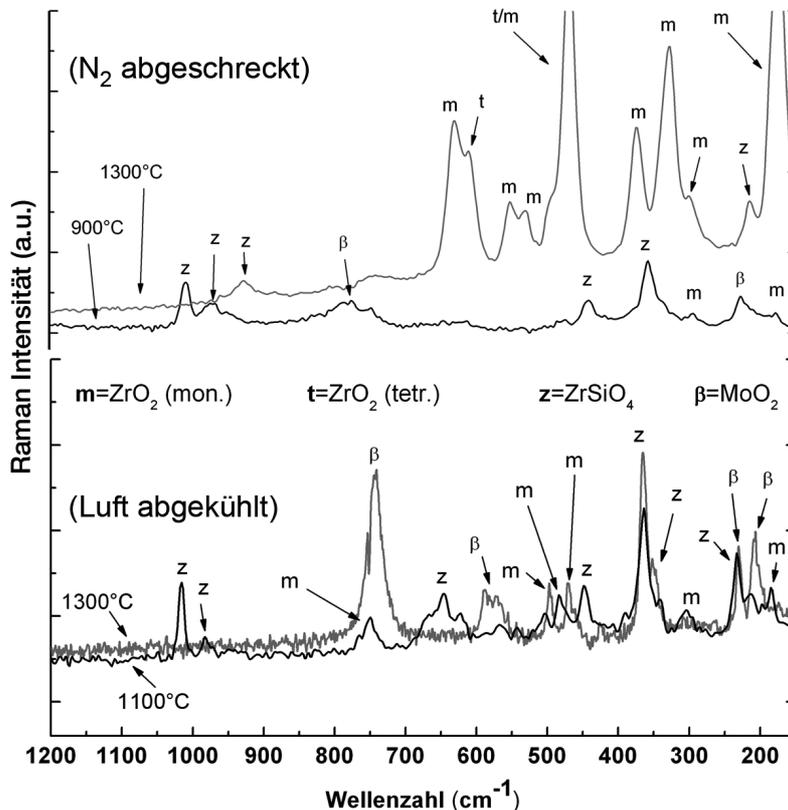


Abbildung 6.7: Raman-Bänder untersuchter Oxidphasen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Abschrecken in Stickstoff (oben) und langsamem Abkühlen in Luft (unten).

In Abbildung 6.7 (unten) sind die Raman-Bänder von Querschliffmessungen bei 1100 °C (100 h Oxidation) und 1300 °C (30 Minuten Oxidation) oxidierter Proben dargestellt, die nach ihrer Oxidation in Luft abgekühlt wurden. Bei den Messungen der Querschliffe wurde der Laserstrahl des Spektrometers auf die Zr-reichen Oxidpartikel innerhalb der SiO₂·B₂O₃-Schicht fokussiert.

In Übereinstimmung mit Literaturdaten [188–192] werden bei 1100 °C die Zr-reichen Oxide ZrSiO₄ und ZrO₂ identifiziert. Dabei weist ZrO₂ eine monokline Gitterstruktur auf (m-ZrO₂). Identische Phasen zeigt das Raman-Band der bei 1300 °C oxidierten Probe mit zusätzlichen Anteilen an MoO₂. Eine eindeutige Aussage über die Konzentration der gebildeten Phasen ist im Rahmen der Messungen nicht möglich, wenngleich mit zunehmender Temperatur aufgrund der höheren Raman-Intensität eine tendenziell höhere Konzentration an ZrSiO₄ vorliegt.

Die in Abbildung 6.7 (oben) gezeigten Raman-Bänder beinhalten Vergleichsmessungen nach Oxidation bei 900 °C (100 h Oxidation) und 1300 °C (6 h Oxidation). Unmittelbar nach

der Oxidation wurden die Proben in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um die Umwandlung eventueller Hochtemperaturphasen zu unterdrücken. Da bei beiden Versuchstemperaturen hohe Oxidationsraten beobachtet werden (s. Abbildung 6.2 auf Seite 81), die bereits nach einer Stunde zur Zersetzung der Legierungen führen, wurden die Reaktionsprodukte in Pulverform aufbereitet. Bei 900 °C werden, ähnlich wie im unteren Diagramm bei 1100°C, die beiden Phasen ZrSiO_4 und $m\text{-ZrO}_2$ detektiert mit Rückständen von MoO_2 . ZrSiO_4 und $m\text{-ZrO}_2$ werden ebenfalls nach Oxidation bei 1300 °C und Abschrecken in Stickstoff detektiert. Ausschließlich durch die schnelle Abkühlung in Stickstoff ist für die bei 1300 °C oxidierte Probe der Nachweis der tetragonalen Ausprägung des Zirkondioxides möglich ($t\text{-ZrO}_2$).

Zur Verifizierung der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie wurden die nach Oxidation bei 900 °C und 1300 °C in Stickstoff abgeschreckten Pulverproben mittels XRD-Analyse untersucht. Nach Oxidation bei 1300 °C wurde die in Luft abgekühlte und mittels Raman-Spektroskopie in Form eines Querschliffs untersuchte Probe aus Gründen der Vergleichbarkeit als Pulver aufbereitet. Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

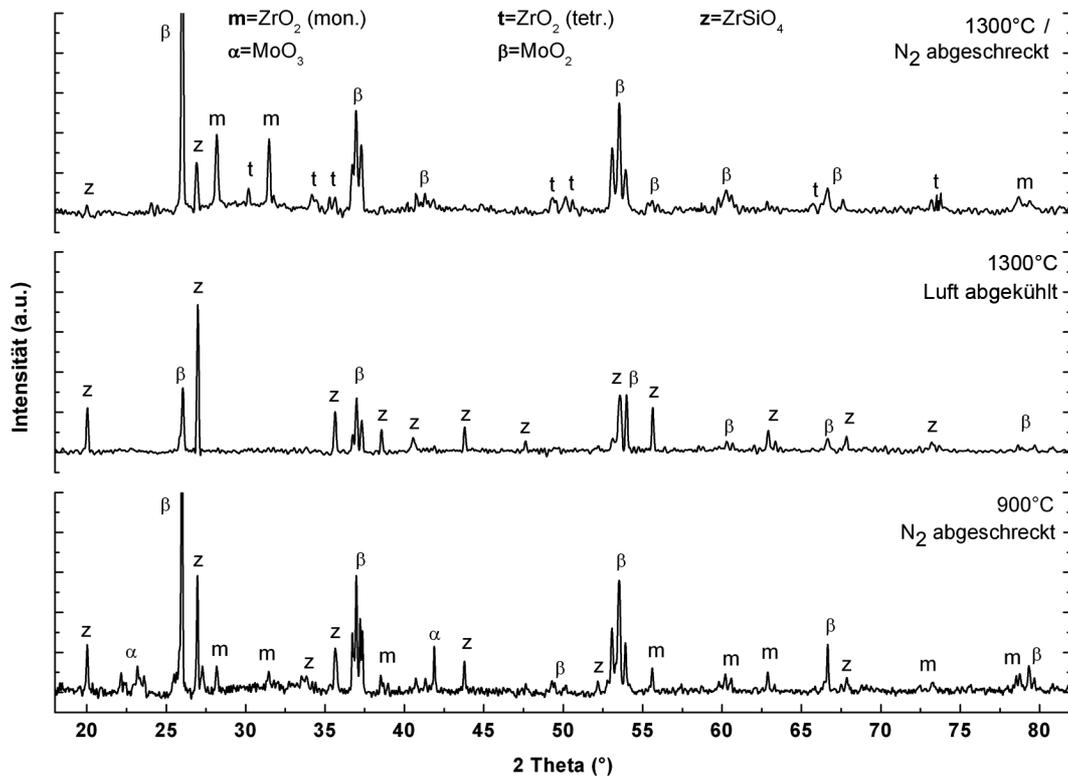


Abbildung 6.8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr: oxidiert bei 900 °C, abgeschreckt in Stickstoff (unten), oxidiert bei 1300 °C, abgekühlt in Luft (mittig) und oxidiert bei 1300 °C und abgeschreckt in Stickstoff (oben).

Das untere Diffraktogramm (900 °C, schnelle Abkühlung in Stickstoff) deutet auf die Anwesenheit der Molybdänoxide MoO_2 und MoO_3 sowie der Zr-reichen Phasen $m\text{-ZrO}_2$ und ZrSiO_4 hin. Dem gegenüber werden im mittleren Diffraktogramm (1300 °C, Abkühlung

in Luft) die Oxide MoO_2 und das Silikat ZrSiO_4 detektiert. Im Unterschied zur Raman-Spektroskopie zeigt diese Messung keine Präsenz von $m\text{-ZrO}_2$.

Wird die Probe nach der Oxidation bei 1300 °C in Stickstoff abgeschreckt (oberes Diagramm), sind die Reflexe für ZrSiO_4 in Breite und Intensität geringer ausgeprägt, was auf eine durch Abschrecken in Stickstoff hervorgerufene niedrigere Konzentration an ZrSiO_4 im Oxidpulver schließen lässt. Ebenfalls ist der Nachweis der Oxide MoO_2 und $m\text{-ZrO}_2$ in guter Übereinstimmung mit den Messdaten der Raman-Spektroskopie möglich. In Übereinstimmung mit den Raman-Messungen wird durch die XRD-Analyse $t\text{-ZrO}_2$ ausschließlich im Pulver bei der bei 1300 °C oxidierten und in Stickstoff abgeschreckten Probe detektiert.

6.2.3 Ergebnisse der Langzeitoxidation bei 1100 °C

Während die Oxidationsversuche über einem Zeitraum von üblicherweise maximal 100 h vornehmlich zur mechanistischen Charakterisierung der Oxidationsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur dienen, wurden zusätzliche diskontinuierliche Oxidationsversuche über einen Zeitraum von 1000 h durchgeführt, um die Langzeitstabilität der schützenden Oxidschicht im Hinblick auf einen praktischen Einsatz zu bewerten und um die Allgemeingültigkeit der Oxidationsmechanismen für sehr lange Zeiträume abzuleiten. Da sich während der bisherigen Untersuchungen der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr ein Temperaturbereich zwischen $1000\text{-}1150\text{ °C}$ als oxidationsbeständig erwiesen hat, erscheint es sinnvoll, Langzeituntersuchungen bei 1100 °C durchzuführen.

Oxidationskinetik

Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite zeigt die spezifischen Masseänderungen der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr als Funktion der Zeit über 1000 h im Vergleich zu den einzigen aus der Literatur bekannten Langzeituntersuchungsergebnissen zur Oxidationskinetik für die Legierungszusammensetzungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-0,3Fe [15, 16].

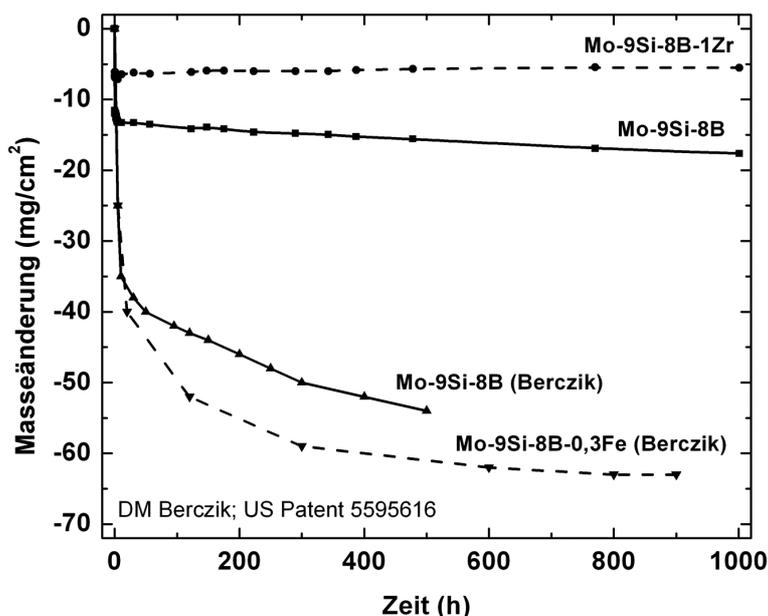


Abbildung 6.9: Masseänderungen der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr während Langzeitoxidation über 1000 h bei 1100 °C im Vergleich zu Literaturdaten [15, 16].

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Mo-Si-B-Legierungen zeigen im Vergleich zu den Literaturdaten bei identischer Zusammensetzung der Grundlegierung einen um den Faktor 3-4 reduzierten anfänglichen Masseverlust. Zudem weisen die von BERCZIK untersuchten Legierungen während der stationären Oxidation im Vergleich höhere Oxidationsraten auf. Die auf Masseverlust bezogene Oxidationskonstante k'_{pv} beträgt für die Vergleichslegierung Mo-9Si-8B $5,93 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, für Mo-9Si-8B-0,3Fe $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Demnach führt die Zugabe von 0,3 at.% Eisen zu erhöhtem anfänglichen Masseverlust, vermindert aber während der stationären Oxidation die Oxidationsrate leicht. Demgegenüber liegt k'_{pv} für die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen Mo-9Si-8B mit $9,46 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich unter den Vergleichslegierungen. Zudem zeigt die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach 200 h Oxidation statt eines Masseverlustes kontinuierliche Massezunahme. Dies ermöglicht die Bestimmung der massebezogenen parabolischen Oxidationskonstante $k'_p = 3,0 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Oxidmorphologie im Grenzbereich $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht/innere Oxidation

Zur Untersuchung der Oxidmorphologie der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach 1000 h Oxidation im Grenzbereich $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht/innere Oxidation wurde eine FIB-Lamelle mit den Abmessungen $25 \cdot 25 (\mu\text{m})^2$ aus einem vorher definierten Zielbereich entnommen und im TEM untersucht. Abbildung 6.10 auf der nächsten Seite zeigt die wesentlichen Auffälligkeiten.

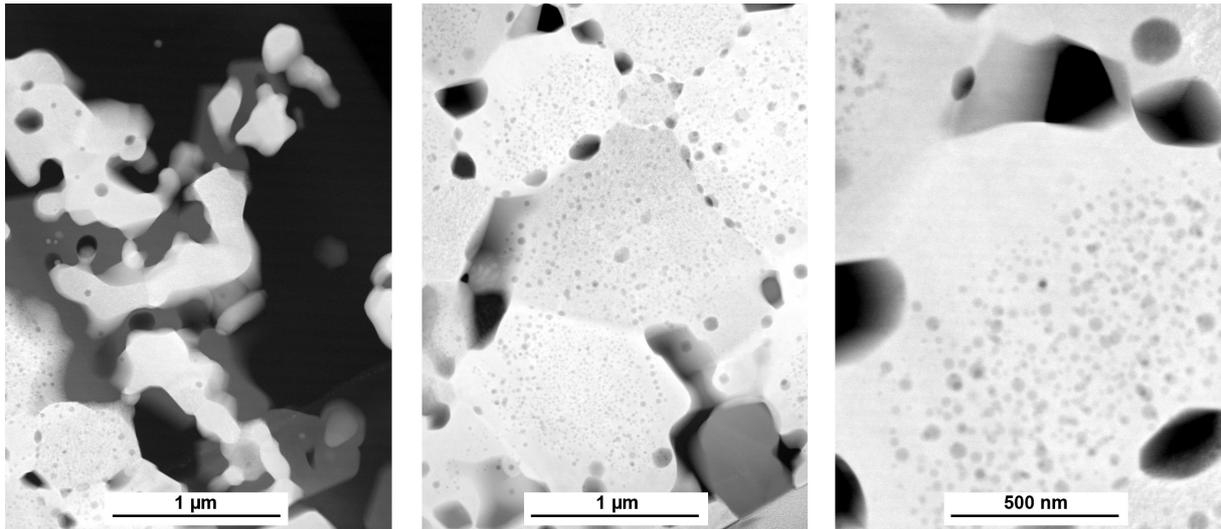


Abbildung 6.10: TEM-Aufnahmen (HAADF-Modus) der für 1000 h bei 1100 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr aus dem Zwischenbereich $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht/innere Oxidation.

Konnten nach der Oxidation über 72 h noch mittels EDS-Analyse Rückstände in Form von Mo-Oxid innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht nachgewiesen werden, so ist die Schicht nach 1000 h Oxidation vollständig Mo-frei. Partikel in Form von $m\text{-ZrO}_2$, deren Kristallstruktur durch Auswertung von Beugungsbildern bestätigt wurde, wurden innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht detektiert. Insbesondere nahe der Grenzschicht zur inneren Oxidation findet eine Akkumulation der ZrO_2 -Partikel statt, die sich flächig im Übergangsbereich zwischen der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht und der inneren Oxidationszone ausbilden (s. Abbildung 6.10 (links)).

Größere SiO_2 -Partikel (Durchmesser $\approx 50\text{-}100$ nm) im Bereich der inneren Oxidation scheiden sich vornehmlich entlang der Korngrenzen aus. Ebenfalls finden sich $m\text{-ZrO}_2$ -Partikel auf den Korngrenzen (Durchmesser $\approx 300\text{-}500$ nm). Ein Nachweis von intermetallischen Phasen ist nicht möglich, die Matrix der Körner ist ausschließlich Mo-reich (s. Abbildung 6.10 (mittig)). Diese zeigen allerdings die Auffälligkeit nanoskalig eingebetteter SiO_2 -Partikel (< 50 nm), die in relativ hoher Dichte im Zentrum der Körner verteilt sind (s. Abbildung 6.10 (rechts)).

Oxidmorphologie im Grenzbereich innere Oxidation/Substrat

Eine weitere FIB-Lamelle wurde aus der Grenzschicht der inneren Oxidation/Substrat entnommen. Die wesentlichen Merkmale sind in Abbildung 6.11 auf der nächsten Seite dargestellt. Dies geschah einerseits mit der Absicht, in Abhängigkeit von der Tiefe der inneren Oxidation Veränderungen der Schichtmorphologie zu bewerten, andererseits um Oxidationsvorgänge unmittelbar an der Reaktionsfront im Hinblick auf mögliche Korn- oder Phasengrenzoxidation einordnen zu können.

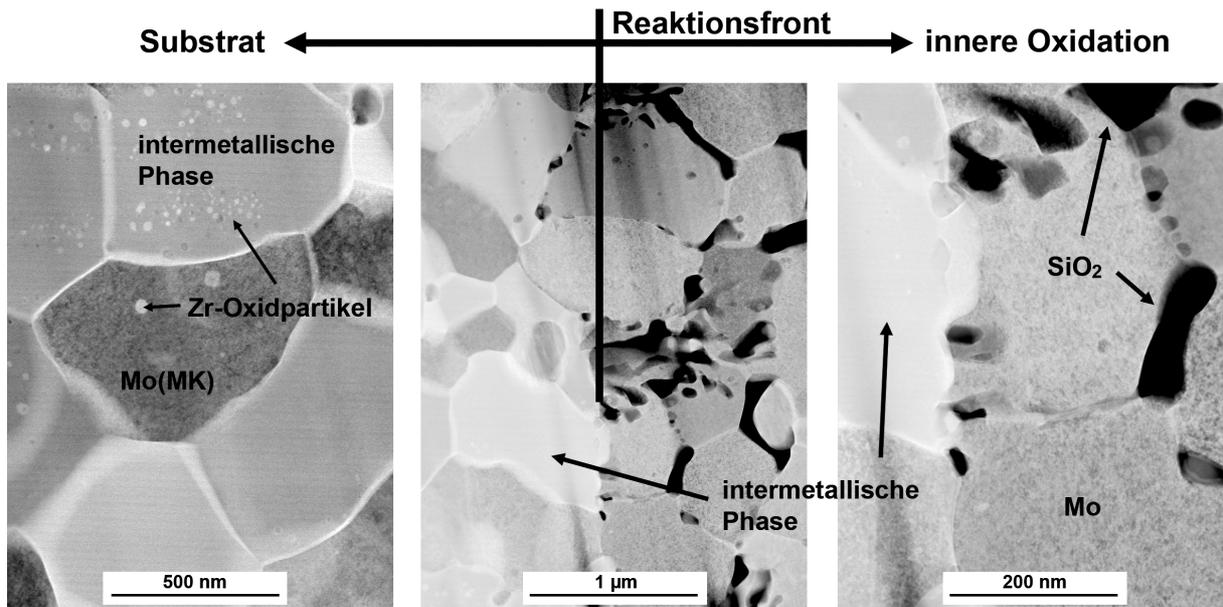


Abbildung 6.11: TEM-Aufnahmen (HAADF-Modus) der für 1000 h bei 1100 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-1Zr aus der Zwischenschicht innere Oxidation/Substrat.

Die Grenze zwischen Substrat und innerer Oxidationsfront verläuft geradlinig. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen oxidierten und nicht-oxidierten Bereichen ist demnach möglich. So findet sich entsprechend Abbildung 6.11 links der Grenzfläche die Legierungsmikrostruktur in Form der drei Phasen Mo(MK), Mo₃Si und T2 mit örtlichen ZrO₂-Partikeln innerhalb des Mo(MK) bzw. auf den Korngrenzen (übereinstimmend mit Abbildung 2.8 auf Seite 18).

SiO₂ scheidet sich, in ähnlicher Weise wie Abbildung 6.10 auf der vorherigen Seite zeigt, entlang der Korngrenzen aus. Die Körner im Bereich der inneren Oxidation sind ausschließlich Mo-reich, intermetallische Phasen sind rechtsseitig der Grenzfläche nicht nachweisbar. Im wesentlichen Unterschied zu der in Abbildung 6.10 auf der vorherigen Seite untersuchten Zone der inneren Oxidation kann der Nachweis von nanoskaligem SiO₂ innerhalb der Mo-Körner hingegen nicht erbracht werden.

6.2.4 Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr

Nachfolgend werden die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr vor dem Hintergrund der in Kapitel 5 untersuchten Legierung Mo-9Si-8B diskutiert. Da über den untersuchten Temperaturbereich von 750-1300 °C kein einheitliches Oxidationsverhalten beobachtet wird, erscheint es auch für diese Legierung sinnvoll, die Diskussion gemäß dem in Abhängigkeit vom Temperaturbereich dominierenden Oxidationsverhalten zu führen.

Oxidationsverhalten zwischen 750-900 °C

Da die Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen zwischen 750-900 °C eine nahezu identische Oxidationskinetik aufweisen, liegt es nahe, identische Oxidationsmechanismen anzunehmen. Grundsätzlich kann über die Annahme der bei 750 °C und 820 °C im Mittel minimal höheren Oxidationsrate im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B in Verbindung mit Kondensationserscheinungen von MoO₃-Kristalliten im Grenzbereich Luft/SiO₂·B₂O₃-Schicht auf eine erhöhte Permeabilität von Sauerstoff und MoO₃ durch die mit ZrO₂-Partikeln verunreinigte Borsilikatschicht geschlossen werden (s. Abbildung 6.3 auf Seite 83). Solche Viskosität reduzierenden Effekte sind beispielsweise unter Anwesenheit von Al₂O₃ in Lösung mit Gläsern bekannt, wurden jedoch für Zr-haltiges Borsilikatglas aufgrund der mangelnden Datenbasis in diesem Temperaturbereich nicht bestätigt [165].

Da die dominierend reaktionskontrollierte Oxidationskinetik infolge Verdampfungserscheinungen in diesem Temperaturbereich die Identifizierung individueller Oxidationsmechanismen erschwert, erscheint es sinnvoll, die weiteren Untersuchungen schwerpunktmäßig auf Temperaturen oberhalb von 900 °C zu konzentrieren.

Oxidationsverhalten zwischen 900-1150 °C

Der bei Temperaturen oberhalb von 900 °C im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B augenscheinlichste Unterschied im Oxidationsverhalten zeigt sich durch die erhebliche Reduzierung des anfänglichen Masseverlustes für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei 1000 °C und 1100 °C und in Form geringerer Oxidationsraten (s. Abbildung 6.2 auf Seite 81). Bereits die Untersuchungen an Mo-Si-B-Legierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Silizium und Bor (s. Kapitel 5) haben gezeigt, dass der anfängliche Masseverlust mit der Mikrostruktur korreliert und es mit zunehmendem Volumenanteil an intermetallischen Phasen zu dessen stetiger Verringerung kommt.

Der Einfluss einer feinverteilten Mikrostruktur konnte bereits von SUPATARAWANICH et al. als Einflussfaktor identifiziert werden, wenngleich die Mikrostrukturen gezielt über unterschiedliche Si:B-Verhältnisse eingestellt wurden, was unterschiedliche Volumenanteile an Mo₅SiB₂ und Mo₃Si zur Folge hatte [156, 193]. So wurde festgestellt, dass ein höherer Anteil an T2-Phase wesentlich für eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit verantwortlich ist. Im Unterschied dazu besteht zwischen der Legierung Mo-9Si-8B mit und ohne Zr-Zugabe hinsichtlich der Phasenzusammensetzungen Mo(MK)-Mo₃Si-T2 allerdings nahezu kein Unterschied. Stattdessen führt das Zulegieren von Zirkon zur Ausbildung einer deutlich feiner verteilten UFG-Mikrostruktur. Die Reduzierung des mittleren Korndurchmessers der Mo(MK)-Phase um bis zu 15% wurde an Mo-Si-Zr-Legierungen mit identischer Herstellroute durch SAAGE et al. nachgewiesen, die Übertragbarkeit des Effektes auf Mo-Si-B-Zr-Legierungen ist ohne Weiteres möglich [77]. Eine schematische Darstellung, wie sich bei identischer Phasenverteilung eine grob- bzw. feinverteilte Mo-Si-B-Mikrostruktur während der anfänglichen SiO₂·B₂O₃-Schichtausbildung verhält, ist in Abbildung 6.12 auf der nächsten Seite gezeigt.

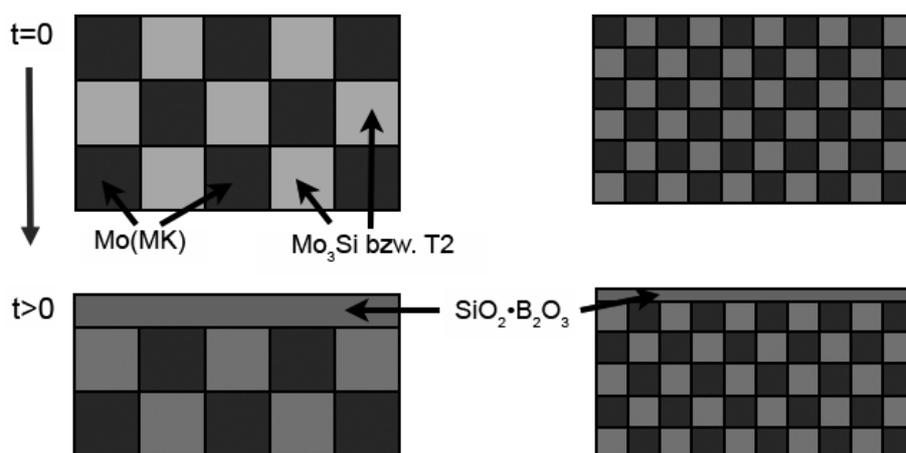


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Legierungsmikrostruktur bei identischer Phasenzusammensetzung mit grobkörniger Mikrostruktur (links) und feinkörniger Mikrostruktur (rechts): Unter der Annahme, dass jeweils die oberste Lage der Mikrostruktur zur Ausbildung der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht konsumiert wird, stellt sich in Summe für die feinkörnige Mikrostruktur ein geringerer Materialverlust bei gleichzeitig geringerer Schichtdicke ein.

Die feinere Phasenverteilung hat zur Folge, dass der Materialverlust durch verdampfendes MoO_3 während der flächigen Ausbildung von Borsilikatglas verkleinert wird. Zugleich ist davon auszugehen, dass durch verminderte Verdampfung eine geringere Konzentration von Mo-Oxid-Rückständen innerhalb und unterhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht gebildet wird, die durch Gaspermeation im Vergleich zur Legierung ohne Zirkon schneller aufgelöst wird. Stationäre Oxidation tritt früher ein und führt zu geringeren Oxidationsraten. Die Annahme, dass die Mikrostruktur den anfänglichen Masseverlust bestimmt, wurde durch Untersuchungen von RIOULT et al. an schmelzmetallurgisch hergestellten Mo-Si-B-Legierungen unter zusätzlicher Berücksichtigung des Einflusses der Phasen Mo(MK) , Mo_3Si und T2 bestätigt [148].

Veränderte Diffusionseigenschaften sind primär die Folgen der durch Verfeinerung der Mikrostruktur begünstigten Oxidationskinetik im Anfangsstadium der Oxidation. Verminderte Oxidationsraten durch Aktivelement-Effekte, wie sie beispielsweise beim Zulegieren von Hafnium durch HELMICK beobachtet wurden, sind an dieser Stelle nicht vollständig auszuschließen [184]. Wenngleich der Nachweis im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig erbracht werden kann, so ist dennoch zu vermuten, dass besonders die ZrO_2 -Partikel auf den Korngrenzen einen wesentlichen Beitrag zur Oxidschichthaftung zu leisten vermögen.

Oxidationsverhalten oberhalb von 1150 °C

Während die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Temperaturbereich von 1000-1150 °C durch die UFG-Mikrostruktur schnellere Schutzschichtbildung bei geringerem Masseverlust sowie kleineren Oxidationsraten während der stationären Oxidation ermöglicht und daher der Legierung Mo-9Si-8B überlegen ist, wird im Folgenden die Ursache für die „katastrophale Oxidati-

on“ dieser Legierung oberhalb von 1150 °C als Oxidationsraten bestimmender Einflussfaktor diskutiert.

Seitens der Oxidmorphologie bewirkt das Legieren mit Zirkon, dass Zr-Oxid-reiche Partikel durch die Verdampfung von MoO₃ in die SiO₂-B₂O₃-Schicht gelangen (s. Abbildung 6.4 auf Seite 83). Da die Partikel keramischer Natur (SP oberhalb von 2000 °C) sind, ist davon auszugehen, dass sie im Gegensatz zu MoO₃-Verunreinigungen und B₂O₃ dauerhaft in der Borsilikatschicht koexistieren.

Der Nachweis, dass unter Zulegieren von Zirkon eine Verschlechterung der Oxidationseigenschaften von Molybdänbasis-Legierungen auftritt, wurde bereits am Beispiel von (Mo,Zr)Si₂-Legierungen geführt. Die Autoren der Studie sehen die Bildung von ZrSiO₄ als ursächlich [194]. Bei dem in dieser Arbeit im Anlieferungszustand vornehmlich auf den Korngrenzen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr vorliegenden ZrO₂ (s. Abbildung 2.8 auf Seite 18) ist davon auszugehen, dass es vor der eigentlichen Oxidation im monoklinen Zustand vorliegt, die von RT bis 1170 °C stabil ist und bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung zu tetragonalem ZrO₂ durchläuft:



Eine zweite Hochtemperaturphase mit kubischer Kristallstruktur (k-ZrO₂) bildet sich oberhalb von 2370 °C. Bei Gleichung (6.1) handelt es sich um eine durch Wärme induzierte martensitische, d.h. diffusionslose Phasenumwandlung, die eine von der Partikeloberfläche ausgehende Schrumpfung des ZrO₂-Volumens um bis zu 10 vol.% zur Folge hat [195]. Gleichzeitig wird ZrO₂ mechanisch destabilisiert, es kommt zum Zerfall der Partikel [196].

Im Folgenden werden die beiden Einflüsse, Bildung von Zirkonsilikat (ZrSiO₄) sowie martensitische Phasenumwandlung von m-ZrO₂, auf eine mögliche, hinsichtlich Oxidationsverhalten negative Einflussnahme auf die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C überprüft.

Hinsichtlich möglicher induzierter Effekte durch ZrSiO₄ ist zunächst festzustellen, dass Zirkonsilikat durch Raman-Spektroskopie und XRD-Analyse (s. Abbildung 6.7 auf Seite 86 und Abbildung 6.8 auf Seite 87) bereits bei Temperaturen von 900 °C zusammen mit m-ZrO₂, in Übereinstimmung mit dem SiO₂-ZrO₂-Phasendiagramm (Anhang, s. Abbildung 10.5 auf Seite 171), nachgewiesen werden kann. Bei 1300 °C werden ausschließlich Reflexe für ZrSiO₄ detektiert, sofern nach der Oxidation eine langsame Abkühlung in Luft stattfindet. Da Zirkon bereits in oxidiertem Zustand im Ausgangszustand der Legierung vorliegt, gilt folgende Reaktionsgleichung:



Die Ergebnisse der XRD-Analyse nach Oxidation bei 1300 °C und schneller Abkühlung in Stickstoff zeigen, dass die Reflexe für ZrSiO₄ im Vergleich zum aufgezeichneten Diffraktogramm nach Abkühlung in Luft relativ gesehen geringer und von schwächerer Intensität sind, was auf eine geringere Konzentration schließen lässt. Es ist daher davon auszugehen,

dass t-ZrO₂ bei langsamer Abkühlung gemäß Gleichung (6.2) zu Zirkonsilikat umgewandelt wird. Dieser Zusammenhang wird durch die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie von (6.2) in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Tabelle 6.3) bestätigt.

Tabelle 6.3: Berechnete freie Reaktionsenthalpien der Reaktion $SiO_2 + ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur (°C)	RT	200	400	600	800	1000	1200	1400
ΔG (kJ)	-22,7	-21,64	-19,27	-16,34	-12,76	-8,64	-4,14	0,68

Die Umwandlung zu einphasigem ZrSiO₄ ist demnach nur für Temperaturen bis 1200 °C mit einer Energieminimierung verbunden, während die beiden Phasen t-ZrO₂ und SiO₂ bei höheren Temperaturen thermodynamisch stabil sind. Dass ZrSiO₄ präferenziell über die Umwandlung von t-ZrO₂ während des Abkühlens gebildet wird, wurde bereits durch TARTAJ et al. gezeigt [197]. Dass nach der Oxidation bei 1300 °C und nachfolgender langsamer Abkühlung in Luft weiterhin m-ZrO₂ in Raman-Bändern und Diffraktogrammen detektiert wird, wurde von ITOH dadurch begründet, dass die martensitische Umwandlung zu t-ZrO₂ unter Anwesenheit von SiO₂ unvollständig ablaufen kann [198]. Grundsätzlich ist daher auszuschließen, dass ZrSiO₄ für die Verschlechterung der Oxidationseigenschaften verantwortlich ist. Die beschleunigte Oxidationskinetik der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr oberhalb von 1150 °C lässt sich demnach ausschließlich durch die Phasenumwandlung von m- zu t-ZrO₂ begründen.

Da durch die Phasenumwandlung neben einem möglichen Volumenschwund auch veränderte Diffusionseigenschaften durch ZrO₂ zu berücksichtigen sind, wird in einem weiteren Schritt überprüft, ob in t-ZrO₂ mit beschleunigter Sauerstoffdiffusion, ähnlich einer Sauerstoffionen leitenden Lambdasonde, zu rechnen ist. Grundsätzlich wird bei m- wie auch bei t-ZrO₂ unter Umgebungsdruck davon ausgegangen, dass Diffusion von Sauerstoff vorherrschend über Leerstellen stattfindet [199–201]. STEINBRÜCK beobachtete jedoch bei der Oxidation von Zirkon-Basislegierungen bei 1100 °C Durchbruchoxidation, was auf die erhöhte Sauerstoffdiffusion durch die ZrO₂-Schicht zurückgeführt wird. Dies wird dadurch begründet, dass t-ZrO₂ im Vergleich zu m-ZrO₂ von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht, insofern eine höhere Sauerstoffleerstellenkonzentration aufweist [114, 202].

In dieser Arbeit wird die Auffassung vertreten, dass die Diffusion durch ZrO₂-Partikel gegenüber Diffusionsprozessen durch die SiO₂·B₂O₃-Schicht zu vernachlässigen ist. Insofern ist davon auszugehen, dass weniger veränderte Diffusionseigenschaften durch ZrO₂-Partikel als vielmehr mechanisch ausgelöste Spannungen, Poren und Rissbildungen infolge eines Volumenschwundes innerhalb der SiO₂-Schicht für die eingeschränkte Oxidationsbeständigkeit verantwortlich sind. So wurde durch die REM-Untersuchungen (s. Abbildung 6.5 auf Seite 84) gezeigt, dass bereits innerhalb der ersten fünf Minuten Risse und Mikrokrater in der Oxidschicht entstehen, die aufgrund des hohen Dampfdrucks von MoO₃ nachfolgend nicht mehr geschlossen werden können.

Zur Beschreibung der durch die mechanische Komponente der Phasenumwandlung hervorgerufenen Effekte auf das Oxidationsverhalten verdeutlicht Abbildung 6.13 die wesentlichen Vorgänge schematisch.

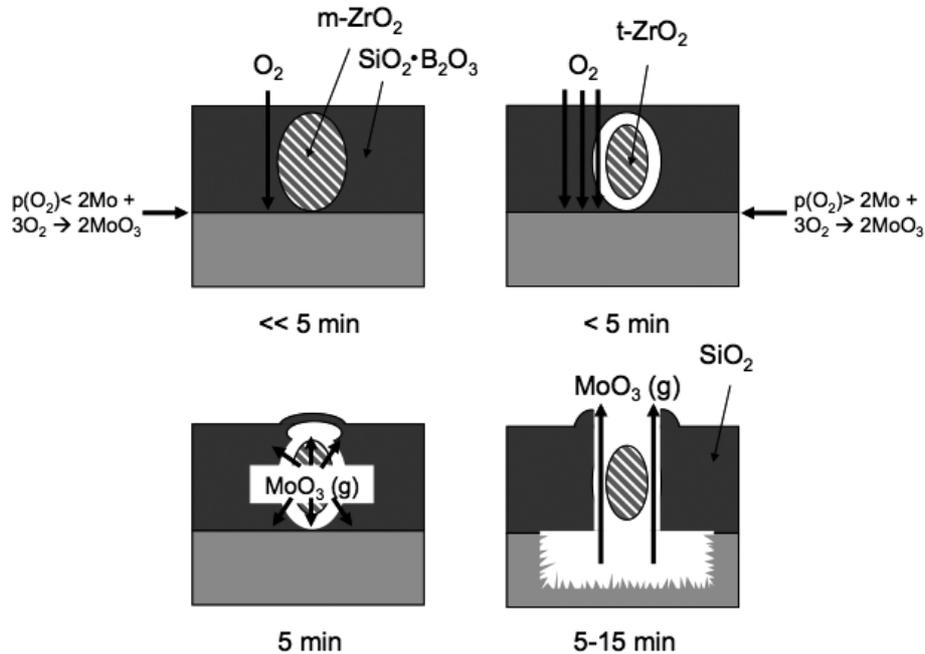


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der monoklin-tetragonal Phasenumwandlung in ZrO₂ und der Einfluss auf das Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C.

Durch Verdampfung von MoO₃ wird die SiO₂·B₂O₃-Schicht ausgebildet, während zugleich infolge der Verdampfung von Mo-Oxid ZrO₂-Partikel in die Schicht gelangen. Oberhalb von 1100 °C kommt es zum Volumenschwund infolge der monoklin-tetragonal Phasenumwandlung des ZrO₂, ähnlich wie es bei ZrB₂-Werkstoffen zu beobachten ist [38]. Sauerstoff kann über entstehende Poren vermehrt durch die Oxidschicht diffundieren, während p_{O_2} an der Grenzschicht SiO₂·B₂O₃/Substrat ansteigt und die Ausbildung von gasförmigem MoO₃ ermöglicht. Durch den Druckanstieg unterhalb der SiO₂·B₂O₃-Schicht kommt es zur Bildung von Protrusionen, die nach Überschreitung des Berstdrucks kollabieren. MoO₃ kann so im weiteren Verlauf ungehindert von der Substratoberfläche in die Gasphase übergehen. Da bei 1300 °C die Verdampfung von B₂O₃ ebenfalls schnell voranschreitet, werden Poren und Krater nicht geschlossen. Die Zersetzung des Substratmaterials kann ungehindert voranschreiten. Die kontinuierliche Mo(MK)-Matrix der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr zeigt aufgrund ihres geringen Silizium- und Borgehaltes für den beschriebenen Mechanismus besondere Anfälligkeit, da eine notwendige Blockadewirkung seitens der intermetallischen Phasen ausbleibt.

Abschließend erwähnt sei ein Erklärungsansatz von MONTEVERDE und BELLOSI im Zusammenhang mit dem Oxidationsverhalten von ZrB₂-SiC-Kompositwerkstoffen. Ein Anstieg der Oxidationsraten oberhalb von 1100 °C wird ebenfalls als Folge einer monoklin-tetragonal Phasenumwandlung begründet, wenngleich die Autoren der Studie nicht von einer mecha-

nischen Ursache ausgehen. Stattdessen wird postuliert, dass $t\text{-ZrO}_2$ die Eigenschaften der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht (Viskosität und Glasübergangstemperatur) modifiziert, indem das Si-O-Netzwerk teilweise unterbrochen wird [203]. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kann der Erklärungsansatz allerdings nicht abschließend auf seine Gültigkeit bei ternären Mo-Si-B-Legierungen überprüft werden.

Langzeitoxidationsverhalten

Die an den beiden Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr durchgeführten Versuche liefern zu den gewöhnlich über 100 h andauernden Oxidationsversuchen zusätzliche Erkenntnisse über die vorherrschenden Oxidationsmechanismen mit Erweiterung auf lange Zeiträume. Die nach 200 h für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr einsetzende leichte Massezunahme (s. Abbildung 6.9 auf Seite 89) legt die Vermutung nahe, dass mit zunehmender Zeit diffusionskontrollierte Oxidationsprozesse grundsätzlich geschwindigkeitsbestimmend sind.

Die Oxidationsrate wird demnach durch Massezunahme infolge innerer Oxidation von Silizium und Bor bestimmt. Ein möglicher Grund für den bei der Legierung Mo-9Si-8B weiterhin zu beobachtenden leichten Masseverlust ist in der teilweisen Blockierung der Auswärtsdiffusion von Bor durch ZrO_2 -Partikel auf den Korngrenzen zu sehen, die den Masseverlust durch Verdampfung von B_2O_3 für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr minimiert.

Weiterhin zeigt die Untersuchung der inneren Oxidationszone, dass die klassische WAGNERSche innere Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen bei 1100 °C nur eingeschränkt vorliegt. Nach langer Oxidationsdauer wird über die gesamte innere Oxidationszone intergranulare Oxidation auf Korngrenzen beobachtet (s. Abbildung 6.11 auf Seite 91). In Oberflächennähe liegt transgranulare Oxidation von Silizium innerhalb des Mo(MK) vor (s. Abbildung 6.10 auf Seite 90). Dabei ist aufgrund der parallel zur Substratoberfläche verlaufenden Oxidationsfront davon auszugehen, dass Volumendiffusion dominiert, Keimbildungs- und Wachstumskinetik der Oxidausscheidungen jedoch lokal unterschiedlich verlaufen, wie die schematische Ausscheidungsmorphologie in Abbildung 6.14 zusammenfasst.

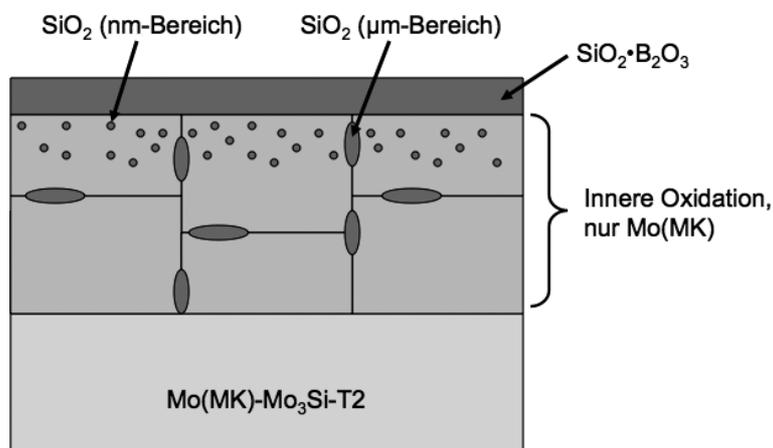


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Ausscheidungsmorphologie der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach 1000 h Oxidation bei 1100 °C.

Damit sich ein stabiler Keim bilden kann, muss gemäß der folgenden Bedingung eine Abnahme der GIBBSschen freien Enthalpie G stattfinden:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (6.3)$$

Größe und Anzahl der ausgeschiedenen Teilchen hängen dabei vom notwendigen Übersättigungsgrad ab. Die frei werdende Energie bei der Bildung von stabilen Ausscheidungen (ΔG_v) wird bis zu einem gewissen Grad zur Grenzflächenbildung benötigt. Erst wenn die GIBBSsche freie Enthalpie G des Systems insgesamt durch die Ausscheidung abnimmt, wächst ein stabiler Keim. Größere Partikel bilden sich bevorzugt auf Korngrenzen aufgrund der freien Grenzflächenenergie σ , höheren Temperaturen, niedrigen Sauerstofflöslichkeiten und höherer Aktivität von Silizium [12]. Aktuelle Theorien zur inneren Oxidation in Abweichung zur klassischen WAGNERSchen Oxidationstheorie zeigen, dass Nukleationsprozesse mit hoher Ausscheidungsdichte bei kleinen Ausscheidungen eher in Oberflächennähe stattfinden, während mit zunehmender Oxidationstiefe größere Partikel bei abnehmender Anzahl dominieren [204].

Während die WAGNERSche Oxidationstheorie davon ausgeht, dass es bei innerer Oxidation zur vollständigen Umwandlung zu SiO_2 kommt, im weiteren Verlauf der Oxidation am Ausscheidungsort aber keine weiteren Reaktionen stattfinden, erscheint auch in diesem Zusammenhang eine Abweichung dieser Theorie denkbar. So ist zu vermuten, dass nach langer Oxidationszeit auch ein signifikanter Anteil von nach außen diffundierendem Silizium zu berücksichtigen ist, das unter Reaktion mit simultan diffundierendem Sauerstoff zur Bildung nanoskaliger Ausscheidungen in bereits von der Reaktionsfront der inneren Oxidation durchlaufenen Bereichen führt.

6.3 Einfluss von Chrom

Abschnitt 6.3 beschreibt die Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten durch Legieren mit Chrom, bezogen auf die ternäre Grundlegierungszusammensetzung Mo-9Si-8B. Ausgangswerkstoff ist die in Kapitel 2 beschriebene dreiphasige Mikrostruktur bestehend aus $(\text{Mo,Cr})(\text{MK})$, $(\text{Mo,Cr})_3\text{Si}$ und $(\text{Mo,Cr})_5\text{SiB}_2$. Zwei wesentliche Punkte werden im Rahmen dieses Abschnitts untersucht. Zunächst ist zu prüfen, ob das Zulegieren von Chrom grundsätzlich eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 750-820 °C ermöglicht. In diesem Zusammenhang ist auch zu klären, welche minimale Chromkonzentration zu einer wirksamen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit erforderlich ist. Weiterhin wird aufgezeigt, wie Chrom und Silizium bzw. ihre Oxide insbesondere bei sehr hohen Temperaturen interagieren. Dabei werden mögliche Wechselwirkungen identifiziert, die über einen breiten Temperaturbereich von 750-1300 °C ein synergetisches oder konkurrierendes Oxidationsverhalten auslösen.

6.3.1 Ergebnisse zum Oxidationsverhalten nach dem Legieren mit Chrom

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten durch Legieren mit Chrom werden im gewohnten Temperaturbereich von 750-1300 °C vorgenommen. Es erscheint sinnvoll, die Ergebnisse in drei Temperaturbereiche zu untergliedern. Untersuchungen bei mittleren Temperaturen, d.h. unterhalb von 820 °C, sind insbesondere aus Gründen des direkten Vergleichs mit der „katastrophal“ oxidierenden Referenzlegierung Mo-9Si-8B relevant. Bei sehr hohen Temperaturen und Oxidationsraten oberhalb von 1100 °C wird die Interaktion zwischen den Oxiden bewertet. Untersuchungen wurden an Legierungen mit unterschiedlichen Chromkonzentrationen durchgeführt. Bei 5 at.% beginnend findet graduell in Schritten von jeweils 5 at.% eine Steigerung auf bis zu 25 at.% statt, ausgehend von der Grundlegierungszusammensetzung Mo-9Si-8B mit konstanter Silizium- und Borkonzentration.

Temperaturbereich unterhalb von 820 °C

In Abbildung 6.15 wird die Oxidationskinetik in Form der kontinuierlichen Masseänderung als Funktion der Zeit für unterschiedliche Chromkonzentrationen bei 750 °C, einschließlich des Oxidationsverhaltens der Referenzlegierung Mo-9Si-8B dargestellt. Diese zeigt die höchste Masseverlustrate von $-10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

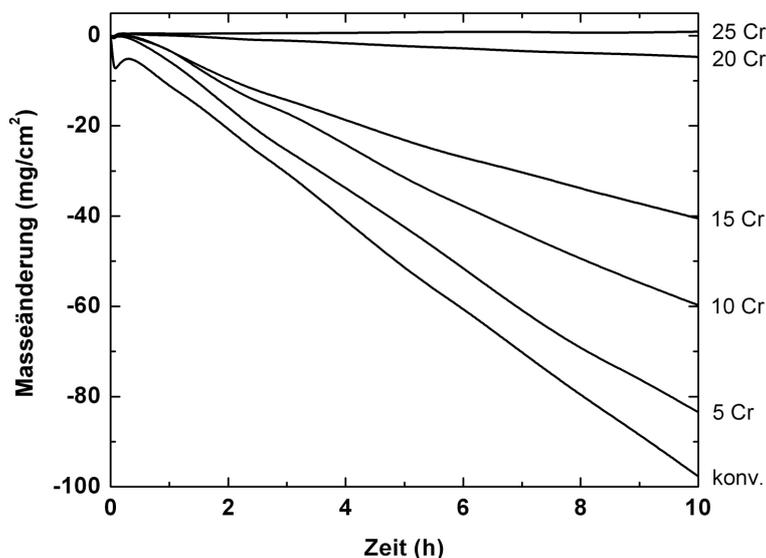


Abbildung 6.15: Masseänderung über Zeit für die bei 750 °C in Luft oxidierte Basislegierung Mo-9Si-8B mit variabler Chromkonzentrationen von 5-25 at.%.

Mit zunehmender Chromkonzentration kommt es zu einer stetigen Abnahme des Masseverlustes, der bei einer Chromkonzentration von 20 at.% minimal ist ($-0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Zu keinem Zeitpunkt kommt es zu einer vollständigen Passivierung bei Chromkonzentrationen von 5-20 at.%, was durch Oxidationsversuche über 100 h (nicht bildlich dargestellt) gezeigt wurde. Zur vollständigen Unterdrückung des Masseverlusts ist eine Konzentration von 25 at.% Chrom in der Legierung erforderlich ($k'_p = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

Abbildung 6.16 zeigt die REM-Aufnahme der Oxidmorphologie der Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B-25Cr. Unter Zuhilfenahme zweidimensionaler EDS-Messungen wird eine gleichermaßen molybdän- und chromreiche Oxidschicht detektiert, welche die Oxidmatrix bildet.

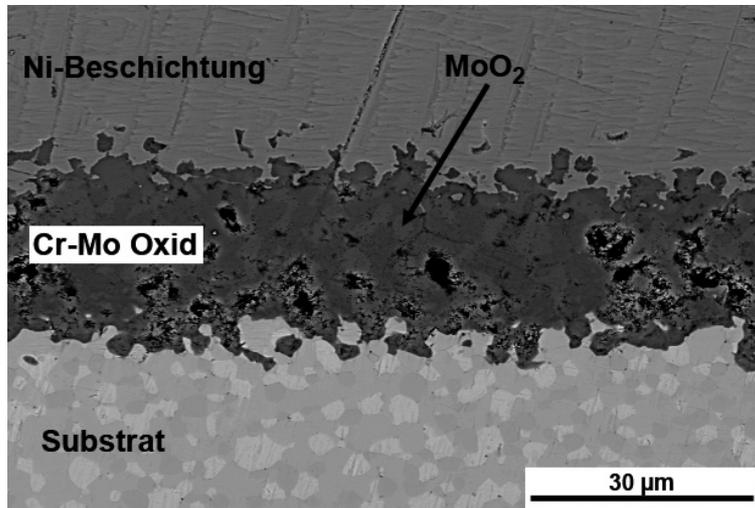


Abbildung 6.16: REM-Querschliffaufnahme der für 10 h bei 750 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-25Cr.

Innerhalb dieser Schicht finden sich neben weitläufig verteilten, geschlossenen Poren feinverteilte Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 µm, die gemäß der chemischen Analyse aus MoO₂ bestehen. Bei einer Chromkonzentration von 25 at.% weist diese Duplexschicht eine mittlere Dicke von 30 µm auf, die mit zunehmender Oxidationsdauer parabolisch wächst. Eine ähnliche Schichtmorphologie bildet sich zunächst auch bei Chromkonzentrationen unterhalb von 25 at.% aus, wenngleich die Schichtdicke linear wächst und mit abnehmendem Chromgehalt zunehmende Porosität aufweist. Dieser Prozess führt, mit Ausnahme von 25 at.% Chrom, im weiteren Verlauf der Oxidation zunächst zu einer erheblichen Volumenexpansion der Probe, später zur vollständigen Pulverisierung der Legierung.

Zur Bestimmung der oxidischen Natur der bei 750 °C oxidierten chromlegierten Basislegierung Mo-9Si-8B zeigt Abbildung 6.17 auf der nächsten Seite die Ergebnisse der XRD-Analyse unter Zulegieren von 5 und 25 at.% Chrom. Beide Proben wurden über 10 h in Laborluft oxidiert. Die Oxidschichten wurden anschließend in Form von Pulvern für die Röntgenanalyse aufbereitet. Bei der bereits in Abbildung 6.16 gezeigten Cr-Mo-Mischoxidschicht handelt es sich demnach um ein ternäres Oxid vom Typ Cr₂(MoO₄)₃, dessen Anwesenheit für beide untersuchten Legierungszusammensetzungen in Form von scharfen Röntgenreflexen bestätigt wird. Weiterhin zeigt die Legierung Mo-9Si-8B-5Cr deutliche Anteile an MoO₃, während für die Legierung Mo-9Si-8B-25Cr ausschließlich MoO₂ detektiert wird.

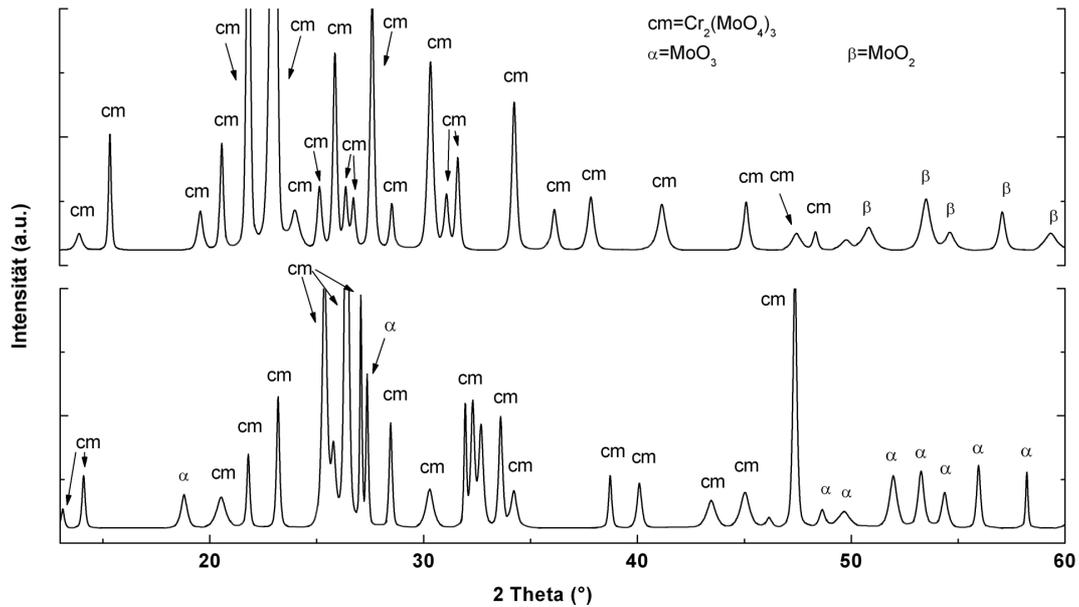


Abbildung 6.17: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 750 °C für 10 h oxidierten Legierungen Mo-9Si-8B-5Cr (unten) und Mo-9Si-8B-25Cr (oben).

Temperaturbereich zwischen 820-1100 °C

Seitens der Oxidationskinetik besteht im Temperaturbereich von 820 °C bis unterhalb von 1100 °C bei chromlegiertem Mo-9Si-8B eine hohe Ähnlichkeit zum Verhalten bei 750 °C. Mit Ausnahme der Legierung Mo-9Si-8B-25Cr wird ein mit zunehmender Chromkonzentration invers-linearer Masseverlust beobachtet. Die Oxidationsraten nehmen mit steigender Temperatur zu, während simultan eine Volumenexpansion des Oberflächenoxides stattfindet. $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ bildet sich selbst bei 1100 °C ausschließlich in Form von inneren Oxidausscheidungen. Die Ergebnisse der bei 820 °C durchgeführten XRD-Analyse sind in Abbildung 6.18 auf der nächsten Seite dargestellt.

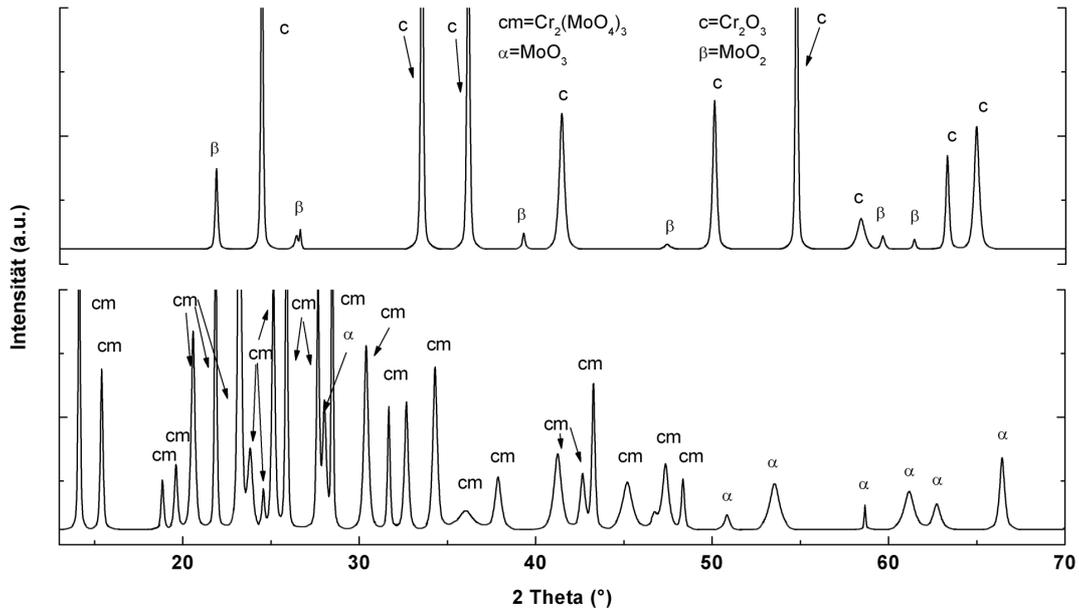


Abbildung 6.18: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 820 °C für 50 h in Luft oxidierten Legierungen Mo-9Si-8B-5Cr (unten) und Mo-9Si-8B-25Cr (oben).

Die Messergebnisse beschränken sich ebenfalls aus Gründen der Vergleichbarkeit auf die Legierungen Mo-9Si-8B-5Cr und Mo-9Si-8B-25Cr, die jeweils für 50 h oxidiert und für die Messungen in Form von Pulver aufbereitet wurden. Bei einer Chromkonzentration von 5 at.% liegen, identisch zu den Messungen bei 750 °C, die Phasen $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ und MoO_3 vor. Diese Phasenzusammensetzung findet sich bis zu einem Chromgehalt von 20 at.% wieder. Ausschließlich für die Legierung Mo-9Si-8B-25Cr werden stattdessen die Phasen Cr_2O_3 und MoO_2 detektiert, während Cr-Mo-Mischoxid nicht nachweisbar ist.

Temperaturbereich oberhalb von 1100 °C

Für Temperaturen oberhalb von 1100 °C zeigt Abbildung 6.19 auf der nächsten Seite die spezifischen Masseänderungen der bei 1300 °C oxidierten chromhaltigen Legierungen im Vergleich zur Referenzlegierung Mo-9Si-8B über die Zeit.

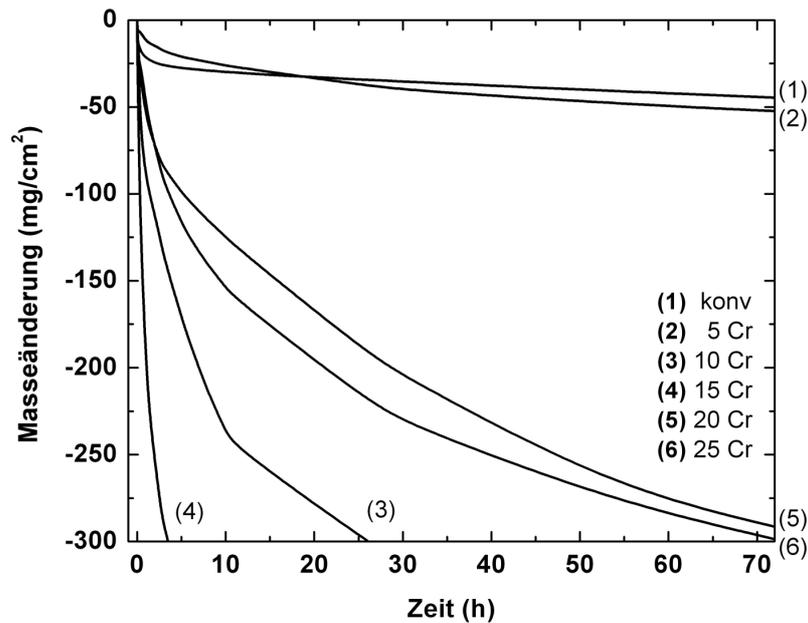


Abbildung 6.19: Masseänderung über Zeit für die bei 1300 °C in Luft oxidierte Basislegierung Mo-9Si-8B mit variabler Chromkonzentrationen von 5-25 at.%.

Alle untersuchten Proben zeigen ausnahmslos einen Masseverlust, der bei Chromkonzentrationen von 10 und 15 at.% am deutlichsten ausgeprägt ist. Bereits nach weniger als 30 h treten bei beiden Proben Pulverisierungserscheinungen auf. Bei Chromkonzentrationen von 20 und 25 at.% Chrom ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten. Relativ gesehen sind die Oxidationsraten geringer ausgeprägt.

Der absolute Masseverlust beider Proben liegt nach 72 h Oxidation nahe $-300 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lediglich die Legierung Mo-9Si-8B-5Cr zeigt eine zur Referenzlegierung Mo-9Si-8B vergleichbare Oxidationskinetik. Der absolute Masseverlust nach 72 h liegt dabei um eine Größenordnung unterhalb der hochchromhaltigen ($> 5 \text{ at.}\%$) Legierungen. Im Vergleich zur Referenzlegierung ist der absolute Masseverlust zu Anfang der Oxidation zunächst geringer ausgeprägt, während im Verlauf der stationären Oxidation nach etwa 20 h eine Überschneidung der Masseänderungskurven stattfindet und die Legierung Mo-9Si-8B-5Cr mit höherer Rate oxidiert wird.

Die Mikrostruktur einer bei 1300 °C über 72 h oxidierten Probe der Zusammensetzung Mo-9Si-8B-5Cr zeigt Abbildung 6.20 auf der nächsten Seite. Die Oxidmorphologie ist dabei grundsätzlich mit der bei 1300 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B (s. Abbildung 5.4 auf Seite 61), d.h. einer $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Deckschicht mit darunterliegender inneren Oxidationszone, vergleichbar. Im Unterschied dazu werden innerhalb der deckenden $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht Cr_2O_3 -Partikel detektiert, die sich im Bereich der Grenzschicht Oxid/Luft inselförmig zusammenlagern.

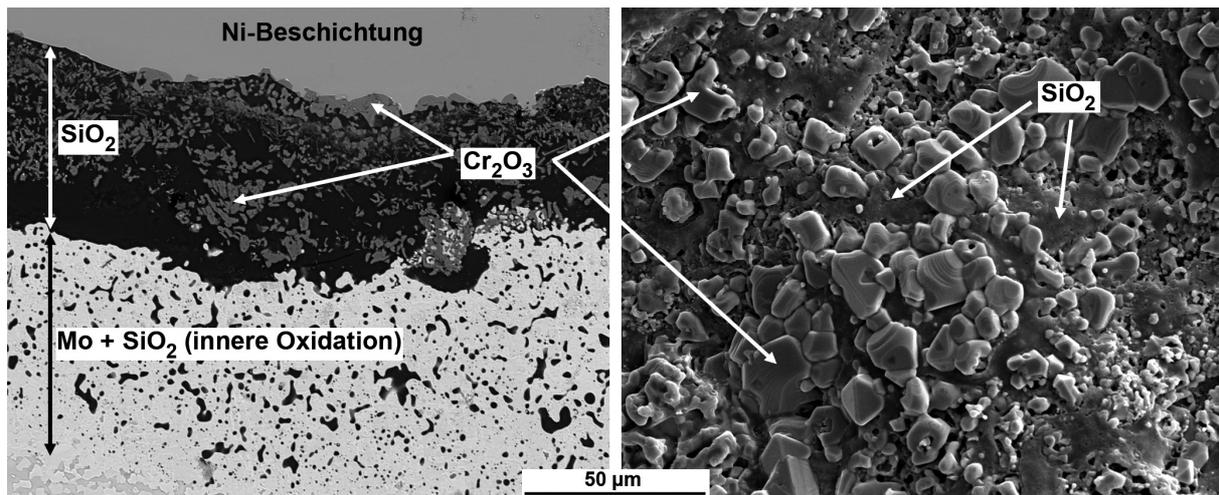


Abbildung 6.20: REM-Mikrostruktur der Legierung Mo-9Si-8B-5Cr nach Oxidation in Luft über 72 h bei 1300 °C: Querschliffaufnahme (links) und Oberfläche (rechts).

Zweidimensionale EDS-Messungen zeigen weiterhin die Abreicherung von Chrom im Bereich der inneren Oxidation von Silizium und Bor. Neben $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Partikeln wird ausschließlich elementares Molybdän detektiert. Mit zunehmender Chromkonzentration in der Legierung nimmt der Anteil an Cr_2O_3 -Partikeln innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht zu. Liegt die mittlere Schichtdicke der äußeren $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht für die Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B-5Cr nach 72 h Oxidation bei 1300 °C noch bei 50 µm, weist die Legierung Mo-9Si-8B-25Cr unter identischen Versuchsbedingungen bereits eine Schichtdicke von 300 µm auf. Der Anteil eingebetteter Cr_2O_3 -Partikel innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht beträgt zu diesem Zeitpunkt rund 40 vol.%.

6.3.2 Diskussion des Einflusses von Chrom

Ziel des Legierens mit Chrom ist, das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen im kritischen Temperaturbereich um 750 °C zu optimieren. Die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten zeigen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit, was zu teilweise erheblichen Wechselwirkungen zwischen den gebildeten Oxiden führt. Im Folgenden wird das Oxidationsverhalten chromhaltiger Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur und entsprechend der bereits dargestellten Ergebnisse diskutiert.

Temperaturbereich unterhalb von 820 °C

Bei Temperaturen unterhalb von 820 °C ist eine Chromkonzentration von wenigstens 25 at.% zur vollständigen Passivierung der Legierungsoberfläche notwendig. Der Schutzcharakter gründet sich ausschließlich auf Ausbildung eines ternären Cr-Mo-Mischoxides, welches bei sämtlichen untersuchten chromhaltigen Legierungen gefunden wird. Partielle Schutzwirkung von $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ bis 1100 °C wurde bereits von OCHIAI durch Untersuchungen an $(\text{Mo,Cr})_3\text{Si}$ -Legierungen festgestellt [101]. Statt Oxidation und Verdampfung von Molyb-

dän in Form von MoO_3 kommt es zur Bildung des ternären Oxides mit geringerem Dampfdruck. Die Stöchiometrie zeigt Ähnlichkeit zu dem von BAN und OGILVIE gefundenen ternären Fe-Mo-Mischoxid $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, welches im Zusammenhang mit Fe-legierten MoSi_2 -Basislegierungen eine Reduktion des „Pesting“ bei Temperaturen von 600-720 °C bewirkt [182].

In der Studie von OCHIAI wird weiterhin aufgeführt, dass zum Aufbau einer effektiven Oxidationsbarriere eine Mindestkonzentration von 30 at.% Chrom notwendig ist. Dies deckt sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Bei hoher Chromkonzentration (25 at.%) wird eine schützende Cr-Mo-Mischoxidschicht aufgebaut und überschüssiges Molybdän aufgrund der geringen Sauerstoffaktivität ausschließlich zu MoO_2 oxidiert.

Bei geringeren Chromkonzentrationen weist die Mischoxidschicht hohe Porosität auf, die gleichsam in Form von Eintrittskanälen zur Substratoberfläche agiert, um kontinuierlich flüchtiges MoO_3 zu bilden. Unter diesen Umständen stellt sich das Zulegen von Chrom insbesondere durch erhebliche Volumenexpansion der Oxidschicht als hinderlich im Oxidationsprozess dar. Insbesondere im Bereich der (Mo,Cr)(MK)-Phase, die eine im Vergleich zu den intermetallischen Phasen geringere Chromlöslichkeit aufweist (Kapitel 2), wird durch eine Chromkonzentration von weniger als 25 at.% die Bildung schützenden Cr-Mo-Mischoxides nur partiell ermöglicht.

Temperaturbereich zwischen 820-1100 °C

Im Rahmen der Oxidationsversuche zwischen 820-1100 °C wird in Abhängigkeit von der Chromkonzentration in der Legierung sowohl ternäres $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ als auch binäres Cr_2O_3 nachgewiesen. Poröses $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ liegt bei Chromgehalten von 5-20 at.% unter simultaner Bildung von flüchtigem MoO_3 vor und bietet aufgrund des zu beobachtenden linearen Masseverlustes keine Schutzwirkung, was insbesondere bei mittleren Chromkonzentrationen von 10 und 15 at.% zur schnellen Zersetzung der Probe führt. Durch die hohe Oxidationsrate von $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ kann keine flächendeckende $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schichtbildung stattfinden, während die kontinuierliche Volumenexpansion, ähnlich dem Verhalten unterhalb von 820 °C, freien Sauerstoffzutritt zur Probenoberfläche gewährleistet. Dieses Verhalten wird beispielsweise auch bei Fe-Cr-Legierungen mit unterschiedlichen Chromkonzentrationen beobachtet. Während es bei geringen Chromgehalten zunächst zur Bildung von Fe-Cr-Spinell kommt, wird der Aufbau einer Cr_2O_3 -basierten Schutzschicht erst bei höheren Chromgehalten ermöglicht [205].

Dieser Zusammenhang ist in ähnlicher Weise auf Mo-Si-B-Cr-Legierungen übertragbar. Die Bildung einer binären, langfristig schützenden Cr_2O_3 -Deckschicht findet erst bei einer minimalen Chromkonzentration von 25 at.% statt. Überschüssiges Molybdän wird innerhalb der Schicht in Form von MoO_2 gebunden. Ein Masseverlust infolge flüchtiger MoO_3 -Bildung tritt nicht ein.

Temperaturbereich oberhalb von 1100 °C

Die Oxidationskinetik bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C wird bei allen untersuchten Legierungszusammensetzungen durch simultane Bildung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 dominiert, was mittels EDS- und XRD-Messungen nachgewiesen wurde. Das bei tieferen Temperaturen gebildeten $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ zeigt demnach keine Hochtemperaturstabilität.

Bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C weisen die Ergebnisse dieser Arbeit eine gute Übereinstimmung mit den von RAJ durchgeführten Oxidationsversuchen an einphasigem $(\text{Mo,Cr})_3\text{Si}$ auf, anhand derer eine Konkurrenz der Oxidation von Silizium/ SiO_2 und Chrom/ Cr_2O_3 festgestellt wurde [206]. Beim Vergleich der Oxidationskinetik beider Oxide ist zudem mit einer höheren Oxidationsrate von Cr_2O_3 aufgrund der höheren parabolischen Oxidationskinetik zu rechnen [9].

Zusätzlich ist oberhalb von 1100 °C beschleunigte Auswärtsdiffusion von Chrom zu erwarten, was anhand zweidimensionaler EDS-Messungen für Mo-Si-B-Cr-Legierungen gezeigt wurde. So kommt es innerhalb der inneren Oxidationszone zu einer Verarmung von Chrom, welches nachfolgend ausschließlich im nicht-oxidierten Legierungssubstrat und in der äußeren Oxidschicht aufgefunden wird. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Chromdiffusion durch Auflösung der intermetallischen Phasen als Folge der inneren Oxidation ermöglicht wird. Durch die im Vergleich zu Molybdän wesentlich höhere Mobilität in der Zone der inneren Oxidation kann schnelle Auswärtsdiffusion von Chrom stattfinden. Der Fluss von Chrom durch die Duplexschicht aus Cr_2O_3 und $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ nimmt in diesem Zusammenhang proportional mit der Chromkonzentration in der Legierung zu.

Als weiterer kritischer Faktor bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C ist die Verdampfung von Cr_2O_3 in Form von CrO_3 zu sehen, der insbesondere bei den hochchromhaltigen Legierungen zu hohen Masseverlusten führt. So wurde von TOMASI et al. bei Untersuchungen an rein intermetallischem Cr_3Si bzw. Cr_5Si_3 von sehr guter Oxidationsbeständigkeit durch Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht bei Temperaturen von 900-1100 °C berichtet, während es bei höheren Temperaturen zu „katastrophaler Oxidation“ kommt. Dies wird auf die Bildung von flüchtigem CrO_3 zurückgeführt und stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein [207]. Der Mechanismus der Verdampfung von Cr_2O_3 wird in einschlägigen Monografien zur Hochtemperaturkorrosion ausführlich diskutiert [9, 12, 14].

6.4 Einfluss von Titan

Neben Chrom wird im Zusammenhang mit Makrolegieren im Mo-Si-B-Legierungssystem der Einfluss von Titan auf das Oxidationsverhalten untersucht. Die mögliche Eignung von Titan begründet sich aufgrund von zwei Einflussfaktoren: In ausreichender Konzentration führt das Legieren mit Titan gemäß thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen zur Stabilisierung der Phasen $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ bzw. Ti_5Si_3 , während Mo_3Si mit geringerer Siliziumkonzentration unterdrückt wird [103]. Weiterhin hat die Substitution von Molybdän (Atommasse 95,94 g·mol⁻¹) durch Titan (Atommasse 47,88 g·mol⁻¹) eine nicht unerhebliche

Dichtereduktion zur Folge, was sich im praktischen Einsatz in einer Turbine durch einen gesteigerten Vortriebswirkungsgrad äußert.

Abschließend zur Thematik des Einflusses zusätzlicher Legierungselemente im System Mo-9Si-8B wird an dieser Stelle ein erster Überblick zum Einfluss von Titan auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen gegeben. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass bisher noch keine vergleichbaren Arbeiten zu dieser Thematik vorliegen. Zunächst werden Ergebnisse von Voruntersuchungen an der ternären Legierung Mo-37Si-40Ti mit der Absicht gezeigt (s. Abbildung 2.13), die grundsätzliche Oxidationsbeständigkeit von $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ bei sehr hohen Temperaturen zu überprüfen, um das Oxidationsverhalten im weiteren Verlauf den bei Mo-Si-B-Ti-Legierungen gültigen Mechanismen gegenüberzustellen.

6.4.1 Voruntersuchungen an der Legierung Mo-37Si-40Ti

Die Oxidationskinetik der Legierung Mo-37Si-40Ti bei 750 °C, 820 °C, 1100 °C und 1300 °C zeigt Abbildung 6.21 in Form der spezifischen Masseänderung über die Zeit. Alle untersuchten Temperaturen weisen eine kontinuierlich voranschreitende Massezunahme auf, während die Oxidationsrate mit zunehmender Temperatur überproportional ansteigt, insbesondere beim Übergang von 1100 °C auf 1300 °C.

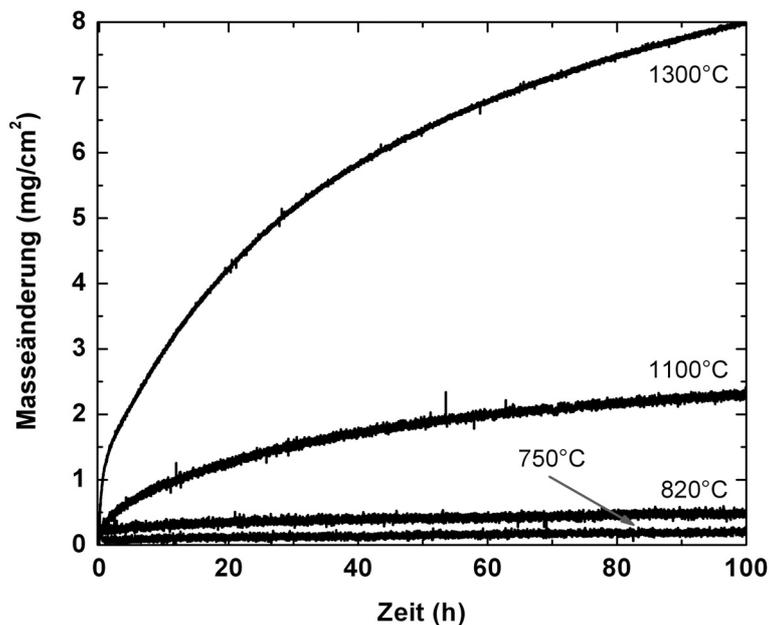


Abbildung 6.21: Masseänderung über Zeit für die in Luft oxidierte Legierung Mo-37Si-40Ti bei Temperaturen zwischen 750-1300 °C.

Die nachfolgende Abbildung 6.22 auf der nächsten Seite zeigt die Mikrostruktur in Form von REM-Aufnahmen einer oxidierten Oberfläche (links) bzw. eines Querschliffs (rechts) der Legierung Mo-37Si-40Ti nach Oxidation bei 1100 °C. Die Oxidmorphologie wird in drei Bereiche aufgeteilt: Als oberste Schicht an der Grenzschicht Oxid/Luft wird Ti-Oxid detektiert mit einer mittleren Dicke von 4-8 µm. Die REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt, dass diese

Schicht in Form scharfkantiger Körner aufgebaut ist, die topografisch unterschiedlich ausgeprägt sind. Darunterliegend befindet sich eine Duplexschicht aus SiO_2 und Ti-Oxid. SiO_2 bildet die Matrix innerhalb dieses Oxidschichtsystems, während Ti-Oxid partikelartig in der Matrix eingebettet ist. Unterhalb der Duplexschicht an der Grenzfläche Substrat/Oxid findet die innere Oxidation von Silizium statt. SiO_2 -Partikel sind in einer Mo-Matrix eingebettet. EDS-Messungen zeigen, dass innerhalb der inneren Oxidationszone eine vollständige Abreicherung von Titan stattfindet.

Bei 1300 °C stellt sich eine vergleichbare Oxidmorphologie ein. Die Ti-Oxidschicht weist eine mittlere Dicke von 80 μm auf. Die Oxidschichten bei 750 °C und 820 °C sind relativ gering ausgeprägt. Die Dicke der äußeren Ti-Oxid Schicht beträgt etwa 200 nm, die der Duplexschicht aus SiO_2 und Ti-Oxid etwa 500 nm. Die Tiefe der inneren Oxidationszone liegt dagegen im Bereich von 1-2 μm .

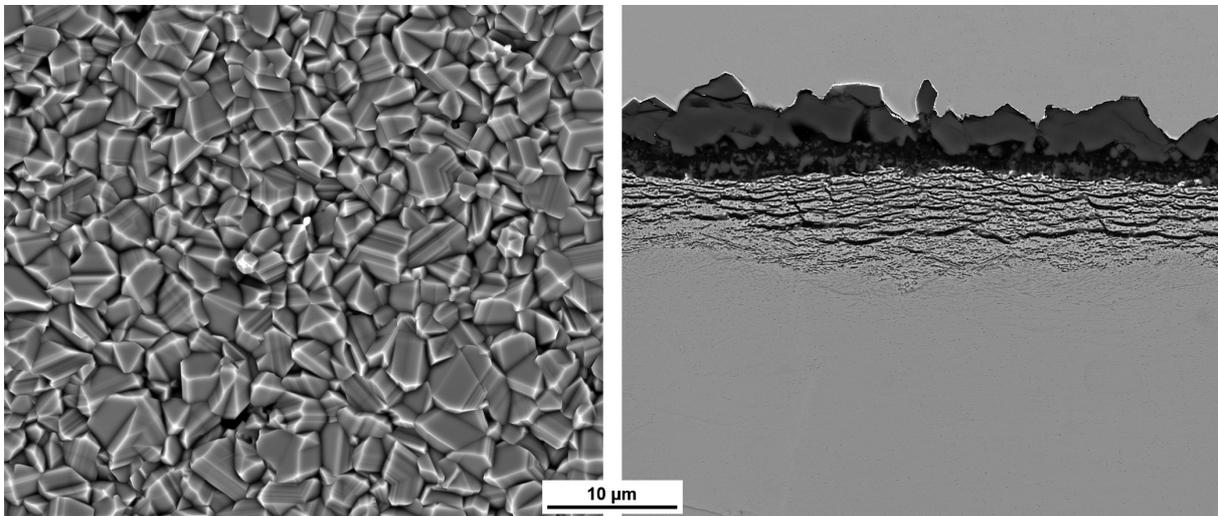


Abbildung 6.22: REM-Mikrostruktur der für 100 h bei 1100 °C in Luft oxidierten Legierung Mo-37Si-40Ti: Oberfläche (links) und Querschliffaufnahme (rechts).

6.4.2 Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-37Si-40Ti

Die Oxidationsversuche an der Legierung Mo-37Si-40Ti zeigen eine über den Temperaturbereich von 750-1300 °C gute Oxidationsbeständigkeit der $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ -Phase. Dies äußert sich darin, dass kein Masseverlust infolge von verdampfendem MoO_3 festgestellt wird, obschon anzumerken ist, dass die Molybdänkonzentration lediglich 23 at.% beträgt. Im direkten Vergleich mit einphasigen Mo_5Si_3 -Werkstoffen (s. Kapitel 3, Abbildung 3.9 auf Seite 45), die unterhalb von 1400 °C infolge einer hochporösen SiO_2 -Schicht keine Oxidationsbeständigkeit zeigen, ist die Legierung Mo-37Si-40Ti deutlich überlegen bei gleichzeitig reduzierter Dichte [20, 135, 147]. Zusätzlich bestätigen Literaturdaten, dass die gebildete Mischphase $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ gegenüber stöchiometrischem Ti_5Si_3 weitaus oxidationsbeständiger ist. Durchbruchoxidationserscheinungen, die für Ti_5Si_3 oberhalb von 1000 °C beobachtet werden, sind nicht feststellbar [208, 209].

WILLIAMS und AKINC gehen davon aus, dass bei stöchiometrischem Ti_5Si_3 aufgrund nahezu identischer freier GIBBSschen Enthalpien zunächst simultane Bildung von SiO_2 - und Ti-Oxidkeimen (durch die Autoren der Studie durchweg als TiO_2 identifiziert) auf der Werkstoffoberfläche einsetzt, während es im weiteren Verlauf zur Durchbruchoxidation kommt [105]. Die Ursache wird auf Luftstickstoff zurückgeführt, der die Bildung einer metastabilen TiN-Übergangsschicht in Substratnähe ermöglicht und kontinuierliches Wachstum von TiO_2 fördert [209]. Die Bildung von TiN wird durch hohe Diffusionsraten von Stickstoff durch TiO_2 zusätzlich begünstigt [210].

Eine dauerhafte Verbesserung des Oxidationsverhaltens bewirkt das Legieren mit geringen Anteilen von Kohlenstoff ($\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$), um die Sauerstoffdiffusion im Zwischengitter zu reduzieren sowie die Variation der chemischen Zusammensetzung zugunsten eines Siliziumüberschusses ($\text{Ti}_5\text{Si}_{3,2}$). Beides führt zur Bildung einer SiO_2 - TiO_2 -Duplexschicht, die SiO_2 statt TiO_2 als Matrix aufweist. Innerhalb der Duplexschicht sind gemäß des TiO_2 - SiO_2 -Phasendiagrammes keine chemischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Oxiden zu erwarten (Anhang, s. Abbildung 10.6).

Das Oxidationsverhalten von nicht-stöchiometrischem $\text{Ti}_5\text{Si}_{3,2}$ wurde ebenfalls von TANIGUCHI et al. und MITRA et al. untersucht [105, 208, 211]. Ein Vergleich mit den berechneten massebezogenen parabolischen Oxidationskonstanten k'_p der Legierung Mo-37Si-40Ti erscheint sinnvoll (s. Abbildung 6.23).

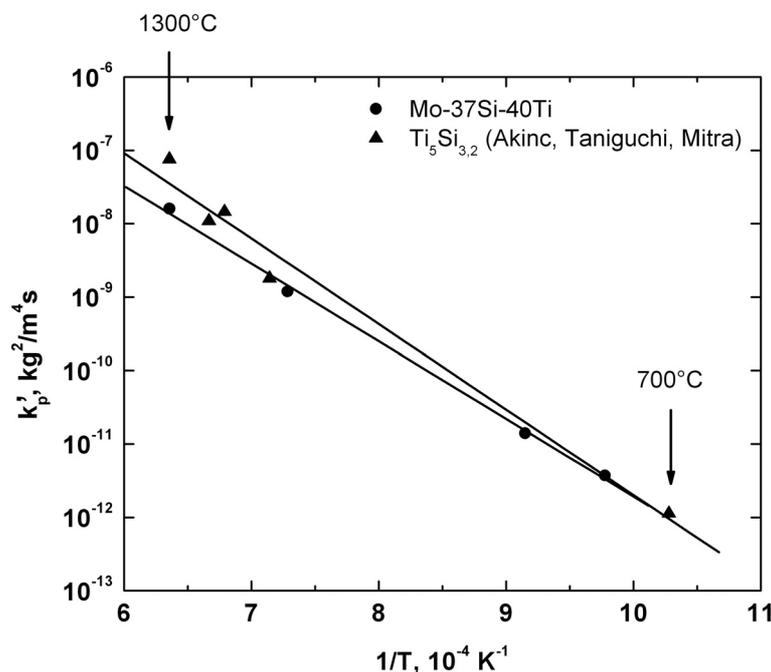


Abbildung 6.23: Berechnete Werte der massebezogenen parabolischen Oxidationskonstante k'_p von Mo-37Si-40Ti im Vergleich mit Literaturdaten [105, 208, 211].

Die berechneten Werte zeigen im Temperaturbereich von 750-1300 °C eine hohe gegenseitige Ähnlichkeit, auch wenn k'_p für die Legierung Mo-37Si-40Ti bei 1300 °C um nahezu eine

Größenordnung unter dem Literaturwert liegt, demnach bei sehr hohen Temperaturen eine höhere Oxidationsbeständigkeit aufweist.

Die Untersuchungen an Mo-37Si-40Ti zeigen, insbesondere über den Vergleich mit Literaturdaten zu Ti_5Si_3 und $Ti_5Si_{3,2}$, dass eine SiO_2 -Matrix innerhalb einer SiO_2 - TiO_2 Duplexschicht zum Aufbau einer effektiven Barrierewirkung gegenüber kontinuierlicher Oxidation von Titan essentiell ist. Dieser Effekt kann offensichtlich entweder durch einen Siliziumüberschuss, Legieren mit Kohlenstoff oder unter Anwesenheit von Molybdän, wie für die Legierung Mo-37Si-40Ti beobachtet, erzielt werden.

Während die äußere TiO_2 -Schicht ausgehend von der ursprünglichen Substratoberfläche nach außen wächst, wird die Duplexschicht maßgeblich über Sauerstoffdiffusion gebildet, was durch Markerexperimente von MELSHEIMER et al. bestätigt wurde [210]. Die mit steigender Temperatur merklich zunehmende Auswärtsdiffusion von Titan und dessen Abreicherung in der inneren Oxidationszone stellt demnach im Hinblick auf die Übertragung des Oxidationskonzepts auf Mo-Si-B-Ti-Werkstoffe einen bezüglich des Oxidationsverhaltens notwendiger Weise zu kontrollierenden Einflussfaktor dar.

6.4.3 Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti vorgestellt. Die Oxidationskinetik ist in Abbildung 6.24 in Form der spezifischen Masseänderung über die Zeit dargestellt. TGA-Messungen wurden bei 750 °C, 820 °C, 1100 °C und 1300 °C durchgeführt.

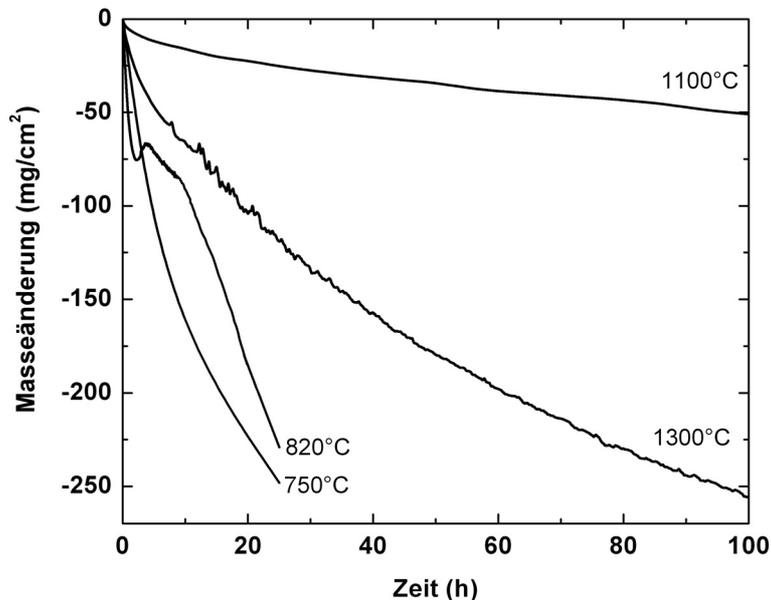


Abbildung 6.24: Masseänderung über Zeit der in Luft oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-35Ti bei Temperaturen zwischen 750-1300 °C.

Während bei 750 °C und 820 °C durch „katastrophale Oxidation“ bereits innerhalb von 20 h die vollständige Probenzersetzung stattfindet, ist bei 1100 °C und 1300 °C Passivierung

zu beobachten. Masseverlust kontrollierte, jedoch auch partiell diffusionskontrollierte Oxidation werden angenommen ($k'_{pv}=6,94\cdot 10^{-7} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 1100 °C ; $k'_{pv}=1,8\cdot 10^{-5} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 1300 °C). Die Oxidationsraten betragen ein Vielfaches im Vergleich zur Basislegierung Mo-9Si-8B. Seitens der Oxidationskinetik der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti wird bei 1100 °C und 1300 °C im Vergleich zu konventionellen Mo-Si-B-Legierungen beobachtet, dass kein Übergangsstadium im Oxidationsverhalten in Form eines spontanen anfänglichen Masseverlust auftritt, demnach diffusionskontrollierte Oxidationskinetik unmittelbar zu Versuchsbeginn eintritt.

Abbildung 6.25 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen bei 1100 °C (links) und 1300 °C (rechts) von über 100 h oxidierten Proben mit der Zusammensetzung Mo-9Si-8B-35Ti. Der qualitative Aufbau der Oxidmorphologie ist bei beiden Temperaturen identisch, wenngleich die Schichtdicken bei 1300 °C ausgeprägter sind. So findet sich an der Grenzschicht Oxidschicht/Luft eine aus $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ und TiO_2 bestehende Duplexschicht. Innerhalb der Duplexschicht liegt TiO_2 mit vergleichsweise höherem Volumenanteil vor.

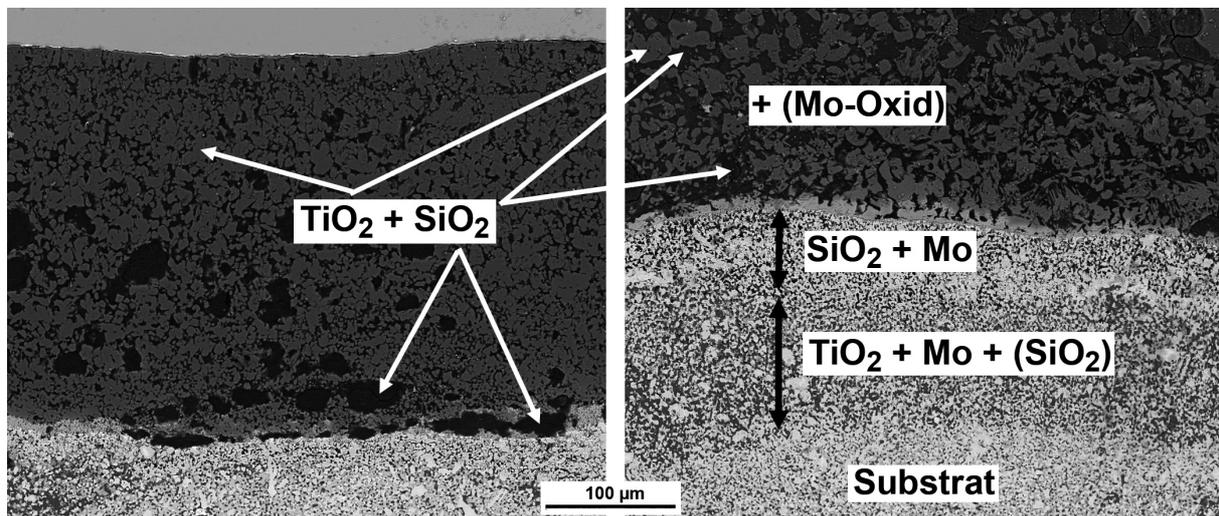


Abbildung 6.25: REM-Querschliffe der über 100 h in Luft oxidierten Legierung Mo-9Si-8B-35Ti: 1100 °C (links) und 1300 °C (rechts).

Da TiO_2 in Form einer zusammenhängenden Struktur wächst, ist davon auszugehen, dass es die Matrix der Duplexschicht bildet. EDS-Messungen zeigen Rückstände von Mo-Oxid innerhalb der äußeren Deckschicht. Unterhalb der Duplexschicht findet sich eine innere Oxidationszone, die in zwei Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzungen unterteilt werden kann. Nach Oxidation über 100 h bei 1300 °C existiert angrenzend zur Duplexschicht eine Zone der inneren Oxidation von Silizium in Form feiner Ausscheidungen (Durchmesser $\approx 50\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$) bei gleichzeitig vollständiger Titanverarmung, während in Substratnähe die innere Oxidation unter Bildung von TiO_2 - und SiO_2 -Ausscheidungen innerhalb einer Matrix aus metallischem Molybdän stattfindet. Der Anteil an SiO_2 ist im Vergleich zu TiO_2 in der zweiten Zone erheblich geringer.

6.4.4 Diskussion des Oxidationsverhaltens der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti

Die Oxidationsversuche an der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti zeigen, dass im Temperaturbereich zwischen 1100-1300 °C grundsätzlich die Bildung einer kontinuierlichen Deckschicht möglich ist, aber deren Schutzwirkung bei 1300 °C durch eine hohe Oxidationsrate eingeschränkt wird. Das bei Temperaturen von 750 °C und 820 °C durch „katastrophale Oxidation“ dominierte Oxidationsverhalten wird im Folgenden nicht weiter diskutiert, da anzunehmen ist, dass zur Basislegierung Mo-9Si-8B vergleichbare Oxidationsmechanismen vorliegen.

Ein grundlegendes Verständnis des für Mo-9Si-8B-35Ti gültigen Oxidationsmechanismus bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1300 °C erscheint über den Vergleich mit der Legierung Mo-37Si-40Ti möglich. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine aus SiO₂-TiO₂ bestehende Duplexschicht Oxidationsbeständigkeit bietet, sofern eine kontinuierliche SiO₂-Matrix gebildet wird. Weist die Duplexschicht stattdessen eine kontinuierliche TiO₂-Matrix auf, kommt es zur Bildung nicht schützender Oxide, Durchbruchoxidation (bei der Oxidation von Ti₅Si₃) oder „katastrophaler Oxidation“ [209]. Dies entspricht dem Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti. Da TiO₂ innerhalb der Duplexschicht die Matrix bildet, folgt „katastrophale Oxidation“ durch verdampfendes MoO₃ als dominant Oxidationsraten bestimmende Reaktion. Die Duplexschicht kann in Summe nur eingeschränkt vor weiterer Oxidation des Werkstoffes schützen.

Für diffusionskontrollierte Vorgänge im Besonderen hat eine diskontinuierliche Schicht aus SiO₂ zur Folge, dass Titan mit hoher Rate nach außen diffundieren kann. Dies erklärt die vergleichsweise hohe Dicke der Duplexschicht und die simultane Zone der Titananreicherung im Bereich der inneren Oxidation. Infolge der eingeschränkten Barrierewirkung der Duplexschicht dringt Sauerstoff mit hoher Rate durch die Duplexschicht, was dazu führt, dass unterhalb der Titan-Anreicherungszone die innere Oxidation von Titan stattfinden kann. Da Mo-Oxid nicht in Form einer Schicht oder vereinzelter Partikel nachweisbar ist, stattdessen spurenartig in der Duplexschicht auftritt, ist anzunehmen, dass dieses unmittelbar nach der Bildung in die Gasphase übergeht und über Permeation in die Umgebungsatmosphäre gelangt. Sauerstoff kann demnach mit erhöhter Rate über lokale Defekte in Form von Rissen direkt zum Substrat vordringen.

Ein Ausbleiben des reaktionskontrollierten Übergangsstadiums mit anfänglich starker Verdampfung von MoO₃ ist in Folge der hohen Titankonzentration in der Legierung zu erklären. Es ist anzunehmen, dass TiO₂-Keime sehr schnell auf der Oberfläche gebildet werden können [105]. Dies mindert in den ersten Stunden die Verdampfung von MoO₃. Da allerdings auch nach langen Oxidationszeiten keine kontinuierliche SiO₂-Matrixschicht gebildet wird, erfolgt unverändert durch die Schutzwirkung von TiO₂ kontrollierter Masseverlust. Diese bietet bei sehr hohen Temperaturen jedoch nur eine geringe Diffusionsschutzwirkung. Ein durch Ausscheidung der (Mo,Ti)₅Si₃-Phase in der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti verbessertes Oxidationsverhalten im Vergleich zur Mo₃Si-Phase, wie von MENDIRATTA et al. vermutet [104], konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

7 Veränderte Umgebungsatmosphäre

Die üblicher Weise in kontrolliert statischer Laborluft und unter isothermen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen können bei Weitem nicht die Spannweite der unter realen Einsatzbedingungen zu erwartenden Einflussfaktoren auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen abbilden. Am Beispiel von Gas- und Flugturbinen ist die Bildung unterschiedlichster Korrosionsprodukte neben dem eingesetzten Verbrennungsmedium auch in hoher Weise von der Umgebungsatmosphäre abhängig [2].

Im Folgenden wird daher untersucht, inwieweit veränderte Umgebungsbedingungen das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen beeinflussen. Die Untersuchungen werden sich im Rahmen dieser Arbeit auf zwei ausgewählte Spezialfälle, den Sauerstoff- und den Wasserdampfpartialdruck, beschränken.

7.1 Sauerstoffpartialdruck

Nachfolgend wird der Einfluss niedriger und sehr niedriger Sauerstoffpartialdrücke auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen bei hohen Temperaturen untersucht. Unter Bezugnahme auf den Stand der Literatur wurden bisher zu dieser Thematik keine systematischen Studien durchgeführt. Das primäre Ziel der Untersuchung soll daher darin bestehen, einen modifizierten Oxidationsmechanismus auf Basis von verändertem p_{O_2} und im Vergleich zu normalatmosphärischen Bedingungen abzuleiten. Über dieses erweiterte Verständnis werden Verbesserungen bei der Legierungsentwicklung, Herstellung und Vorbehandlung zur weiteren Optimierung abgeleitet. Die Untersuchungen konzentrieren sich schwerpunktmäßig auf die Betrachtung der Oxidationskinetik und der Thermodynamik unter Berücksichtigung mikrostruktureller Beobachtungen.

7.1.1 Literaturüberblick zum Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Im Zusammenhang mit der Oxidation von SiO_2 -Bildnern bei niedrigem p_{O_2} findet das Phänomen der so genannten „Aktiven Oxidation“ von Silizium, welches zuerst von WAGNER beschrieben wurde, besondere Beachtung und wird seitens der Literatur durchweg als für die Oxidationsbeständigkeit kritischer Einflussfaktor genannt [12]. Dabei reagiert Silizium mit Sauerstoff unter Bildung von flüchtigem SiO ($2Si + O_2 \rightarrow 2SiO$), oder es kommt zur Zersetzung von bereits gebildetem SiO_2 unter Freisetzung von Sauerstoff ($2SiO_2 \rightarrow 2SiO + O_2$). Dieser Effekt wird durch Anwesenheit von Wasserdampf verstärkt. Allerdings gehen die meisten Autoren davon aus, dass eine Oxidationsraten bestimmende „Aktive Oxidation“

von Silizium erst bei Temperaturen oberhalb von 1400 °C einsetzt, was weit oberhalb der Untersuchungstemperaturen dieser Arbeit liegt [107, 212–214]. Insofern soll nicht Ziel der Untersuchungen ein unmittelbarer Nachweis der „Aktiven Oxidation“ sein, wenn auch eine Diskussion stattfinden soll, inwieweit dieser Mechanismus zu berücksichtigen ist. Hinsichtlich der durch Reduzierung von p_{O_2} zu erwartenden Einflüsse auf die Sauerstoffdiffusion durch SiO_2 sei auf die Ausführungen in Abschnitt 4.2.2 hingewiesen.

Der gewünschte p_{O_2} kann sowohl über eine Verringerung des Absolutdrucks (p_t) als auch über Senkung des Sauerstoffanteils in der Umgebungsatmosphäre mittels Gasmischungen eingestellt werden. Zu beachten ist, dass ein Gasstrom zu erhöhten Oxidationsraten durch Abtransport flüchtiger Oxide von der Oberfläche führen kann [215]. Von HELMICK et al. wurde mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit h_m ein deutlicher Anstieg der Oxidationsraten von Mo-Si-B-Legierungen im Temperaturbereich von 800-1100 °C festgestellt [216]. Strömungsgeschwindigkeiten der unter Anwesenheit eines Gasstroms vorgenommenen Untersuchungen werden daher so gering gewählt, dass ein zusätzlicher Abtransport flüchtiger Oxide von der Oberfläche nicht signifikant auftritt.

7.1.2 Ergebnisse bei niedrigem und sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck

Abbildung 7.1 zeigt das Phasendiagramm im System Mo-9Si-8B in Abhängigkeit von Temperatur und p_{O_2} . Die Versuchsreihen bei niedrigem und sehr niedrigem p_{O_2} wurden konsequent in zwei unterschiedlichen Phasenfeldern bei Temperaturen von 820 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C durchgeführt. Im mit „1“ bezeichneten Bereich in Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite liegen für den angegebenen Temperaturbereich die Phasen SiO_2 , MoO_3 und B_2O_3 im thermodynamischen Gleichgewicht vor, MoO_3 und B_2O_3 im flüssigen Zustand.

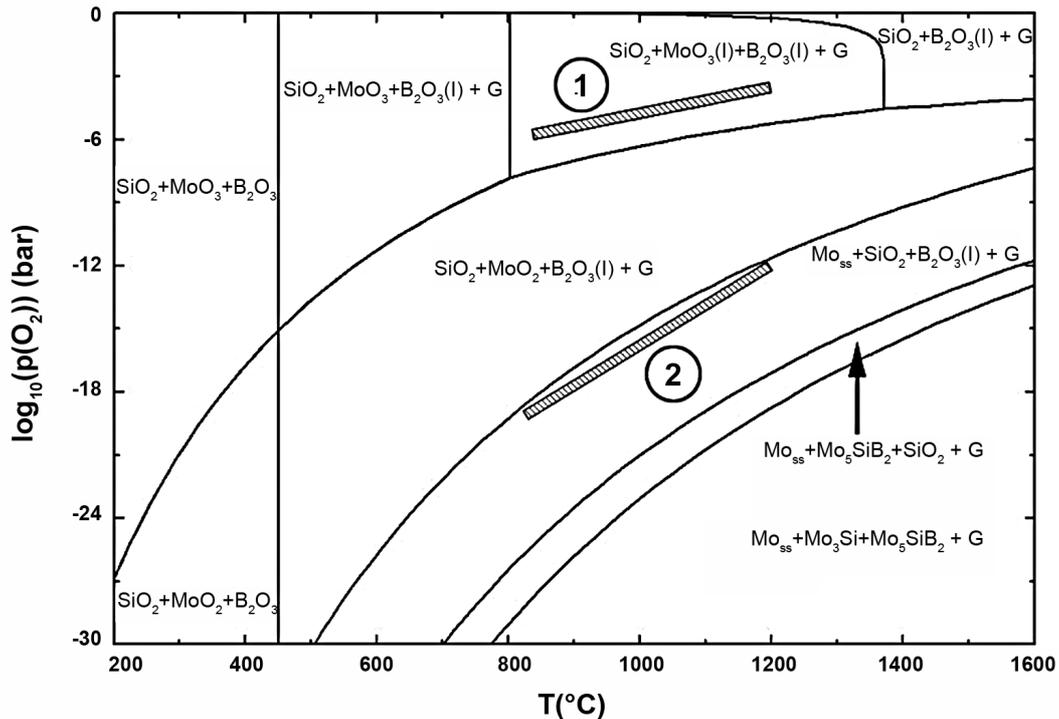


Abbildung 7.1: Berechnetes p_{O_2} vs. Temperatur-Phasendiagramm für das System Mo-9Si-8B-O₂ unter Angabe der Versuchsbereiche.

Die Gasphase G , welche u.a. die flüchtigen Gleichgewichtsanteile von MoO₃ und B₂O₃ einschließt, wird als ideales Gas behandelt und im weiteren Verlauf individuell betrachtet. Da im Vergleich zu den Bedingungen unter Laborluft innerhalb des Phasenfeldes „1“ bei p_{O_2} von 10^{-6} - 10^{-4} bar bei Temperaturen oberhalb von 800 °C keine Änderung der Zusammensetzung der thermodynamisch stabilen Phasen auftritt, findet selektive Oxidation erst statt, wenn p_{O_2} sukzessiv weiter reduziert wird. Da SiO₂ und B₂O₃ thermodynamisch stabiler als Mo-Oxide sind, wird zunächst die Bildung von MoO₂ gegenüber MoO₃ bevorzugt, während im Phasenfeld „2“ bei anliegenden Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-19} - 10^{-12} bar in Abhängigkeit von der Temperatur ausschließlich selektive Oxidation von Silizium und Bor auftritt.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdrucks der relevanten Gasspezies (MoO₃, B₂O₃, SiO₂ und SiO) am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B zeigt Abbildung 7.2 auf der nächsten Seite für eine konstante Temperatur von 1200 °C.

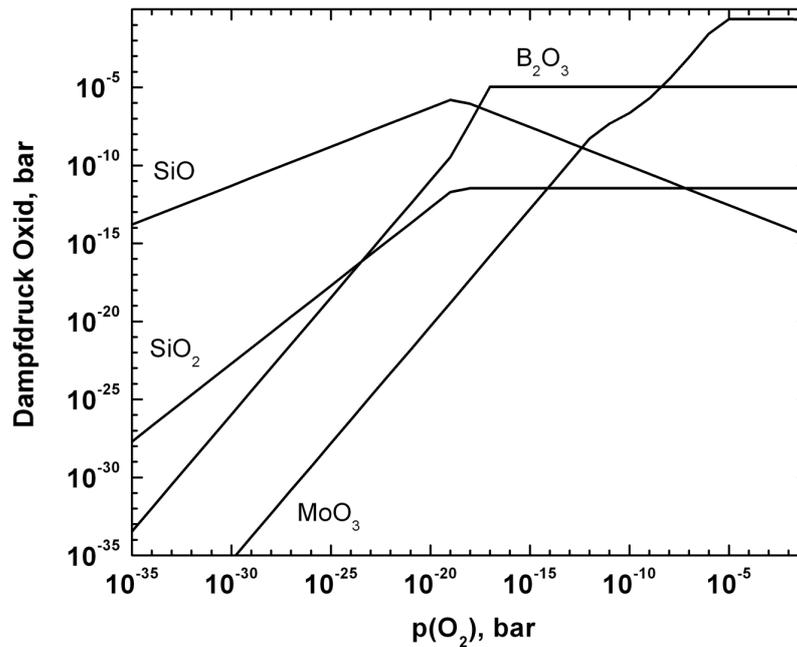


Abbildung 7.2: Berechnete Gleichgewichtsdampfdrücke p_{MoO_3} , $p_{B_2O_3}$, p_{SiO_2} und p_{SiO} als Funktion von p_{O_2} im System Mo-9Si-8B bei 1200 °C.

Die Dampfdrücke von SiO_2 (p_{SiO_2}) und B_2O_3 ($p_{B_2O_3}$) liegen auf konstantem Niveau bis p_{O_2} nahe 10^{-20} bar, ist jedoch bei SiO_2 über den gesamten dargestellten Bereich vernachlässigbar gering. Der Dampfdruck von MoO_3 (p_{MoO_3}) bei 1200 °C wird nach Unterschreiten von p_{O_2} unterhalb von 10^{-5} bar erheblich geringer. Im Unterschied zu allen anderen Gasspezies nimmt der Dampfdruck von SiO (p_{SiO}) mit Unterschreiten von p_{O_2} bei etwa 10^{-20} bar den relativ gesehen höchsten Wert ein. Hier ist mit „Aktiver Oxidation“ zu rechnen.

Die für die Versuchsreihen erforderlichen Werte für p_{O_2} wurden durch Einsatz von Gasgemischen eingestellt. Der absolute Systemdruck im Rezipienten entspricht dabei dem Umgebungsdruck von 1 bar. Innerhalb des Phasenfelds „1“ wurde eine He/ O_2 -Gasmischung mit dem Reinheitsgrad von 5.0 (Heliumkonzentration 99,999 vol.%; Sauerstoffkonzentration von 2 ppm) verwendet. Im Phasenfeld „2“ kam eine Gasmischung aus He/ H_2 (Heliumkonzentration 90 vol.%, Wasserstoffkonzentration 10 vol.%) zum Einsatz. Zusätzlich wird die Gasmischung durch ein thermostatisiertes Wasserbad geleitet. Dessen Temperatur kann zwischen 10-30 °C variiert werden, um den Sauerstoffpartialdruck im Wasserdampf zu kontrollieren. Aufgrund des geringen Wasserdampfgehaltes des Gasgemisches ist dessen direkter Einfluss auf das Oxidationsverhalten auszuschließen [217]. Der Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes (p_{H_2O}) wird innerhalb von Abschnitt 7.2 im Detail diskutiert.

Um Kondensationseffekte zu vermeiden, wird das Gasgemisch nach dem Transfer durch das Wasserbad auf 70-80 °C überhitzt. Es strömt dabei konsequent mit einer Geschwindigkeit von $3,6 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ in die Probenkammer bzw. an der Probe vorbei, während p_{O_2} mittels einer Sauerstoffsonde (CaO-stabilisierte ZrO_2 -Zelle) permanent kontrolliert wird. Bevor die jeweilige Gasmischung in das System geleitet wird, findet zunächst eine Evakuierung des Systems mittels Vakuumpumpe bis auf einen Druck unterhalb von 10^{-6} bar statt, um Rück-

stände von Luftsauerstoff zu entfernen. Anschließend wird die entsprechende Gasmischung so lange eingeleitet, bis Druckausgleich erreicht ist. Diese Prozedur wird zwei- bis dreimal wiederholt.

Zu Referenzzwecken wurden zusätzliche Versuche an industriell pulvermetallurgisch hergestelltem Molybdän¹ (99,9% Reinheit) sowie kommerziell erhältlichem Borsilikatglas 3.3² (neben SiO₂ auch 13 gew.% B₂O₃) durchgeführt, um die Verdampfungskinetik von MoO₃ und B₂O₃ individuell in Abhängigkeit von p_{O_2} bewerten zu können.

Aus Gründen der Verfügbarkeit werden die Versuche an der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr durchgeführt. Vorversuche an Mo-9Si-8B haben allerdings ergeben, dass die zusätzliche Konzentration an Zirkon keinen relevanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten im Sinn der hier durchgeführten Untersuchungen nimmt. Insofern sind die Ergebnisse als übertragbar und allgemeingültig anzusehen. Abbildung 7.3 zeigt die bei den Versuchstemperaturen gemessenen Sauerstoffpartialdrücke in Abhängigkeit der verwendeten Gasmischung als Arrhenius-Darstellung. Um die dauerhafte Stabilität der Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurden diese vor Versuchsbeginn über wenigstens 10 h kontrolliert. Auffällig ist, dass das He/H₂-Gasgemisch einen wesentlich höheren Einfluss auf p_{O_2} in Abhängigkeit der Temperatur zeigt.

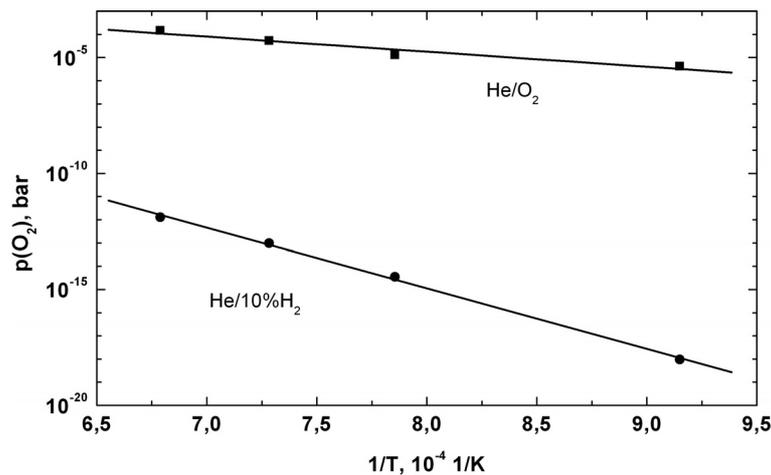


Abbildung 7.3: Während der Versuche gemessene p_{O_2} -Werte in Abhängigkeit der Temperatur für He/H₂- und He/O₂-Gasmischungen.

Oxidationsverhalten bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar

In Abbildung 7.4 auf der nächsten Seite (links) wird die kontinuierliche Masseänderung der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei 820 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C über die Zeit bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar dargestellt. Lange Oxidationszeiten werden von „katastrophaler Oxidation“ dominiert, wobei die Masseverlustrate stark von der Temperatur abhängt. Betrachtet man die ersten 20 h der Oxidationsversuche im Detail (Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 7.4 (rechts)), zeigt sich innerhalb der ersten 5 h eine paralineare Oxidationskine-

¹Plansee SE, www.plansee.com

²Duran Group, www.duran-group.com

tik aus zunächst durch Massegewinn dominierter Oxidationskinetik, die mit zunehmender Zeit in kontinuierlichen Masseverlust übergeht.

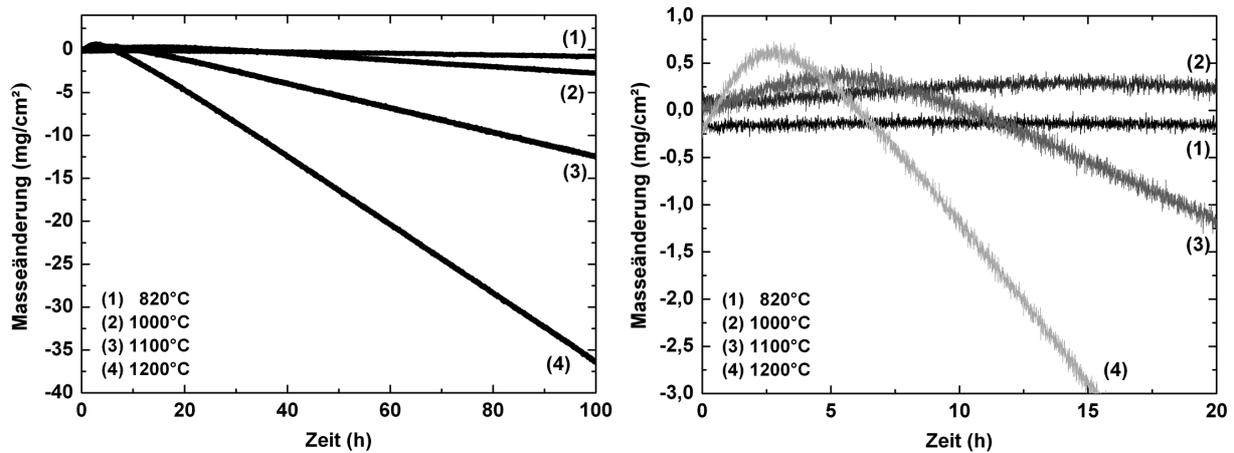


Abbildung 7.4: Masseänderung über Zeit von Mo-9Si-8B-1Zr zwischen 820-1200 °C bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar (links) und Ausschnitt der ersten 20 h der Oxidation (rechts).

Parallel zu den Versuchen an der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr wurden an reinem Molybdän unter identischen Versuchsbedingungen vergleichende Oxidationsversuche vorgenommen (s. Abbildung 7.5 (links)). Die mit steigender Temperatur zunehmende Oxidationsrate stellt sich bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar in Form von „katastrophaler Oxidation“ ein.

Ähnlich dem Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr (s. Abbildung 7.4) verhält sich reines Molybdän zunächst gemäß einer parabolischen Oxidationskinetik (s. Abbildung 7.5 (rechts)), welche allerdings nur über einen verkürzten Zeitraum von einer Stunde zu beobachten ist. Unter diesen Versuchsbedingungen werden oberflächennah transparent/gelbe MoO₃-Kristallite mittels XRD-Analyse identifiziert, während sich eine braun/violette MoO₂-Schicht zwischen Substrat und MoO₃-Kristalliten ausbildet.

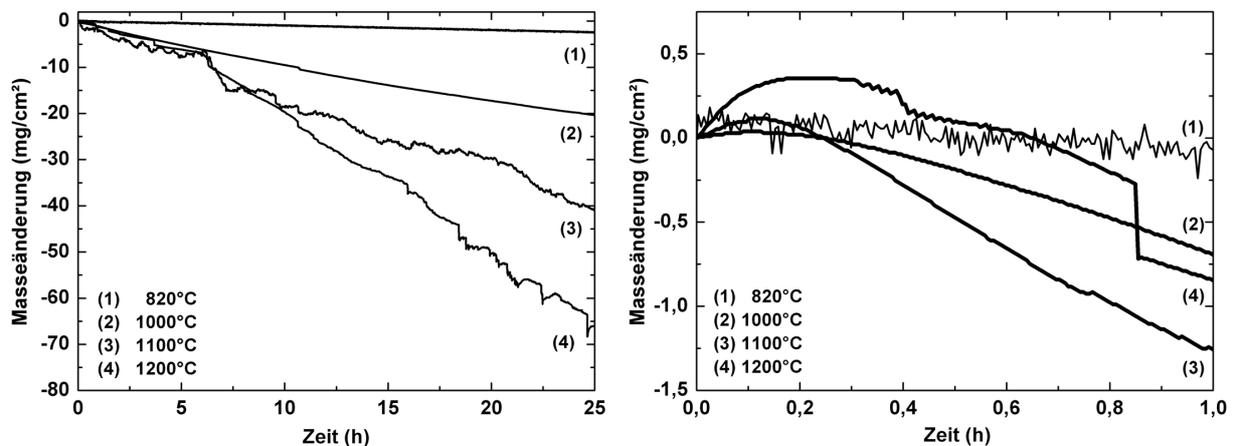


Abbildung 7.5: Masseänderung über Zeit von industriell hergestelltem Molybdän zwischen 820-1200 °C bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar (links) und Ausschnitt der ersten Stunde der Oxidation (rechts).

Berücksichtigt man für die Oxidation von Mo-9Si-8B-Zr und elementarem Molybdän jeweils nur die Oxidationsraten nach Erreichen des Stadiums kontinuierlichen Masseverlustes, kann in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Gleichung (3.15) die Masseverlustkonstante k_v bestimmt werden. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 7.6 in Form einer Arrhenius-Darstellung. Zum Vergleich wurde das Verdampfungsverhalten von elementarem Molybdän in statischer Luft ebenfalls aufgrund von Daten von GULBRANSEN und JANSSON berücksichtigt [212].

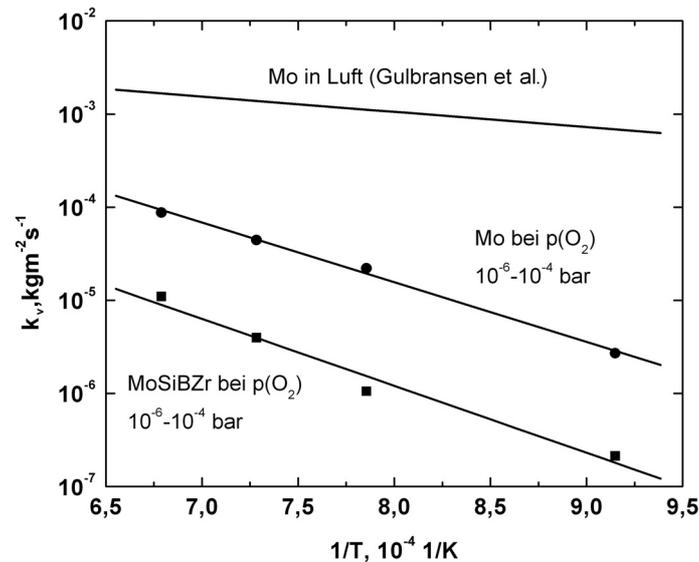


Abbildung 7.6: Arrhenius-Darstellung der Verdampfungsrate k_v , berechnet aus Experimenten mit Mo-9Si-8B-1Zr und elementarem Molybdän bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar sowie Literaturdaten für elementares Molybdän in statischer Luft [212].

Auffällig ist, dass k_v bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Abhängigkeit von p_{O_2} zeigt. Während der Unterschied der Masseverlustraten in Luft im Vergleich zu niedrigem p_{O_2} bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ nur eine Größenordnung beträgt, besteht bei $820 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Differenz von mehr als zwei Größenordnungen.

Während sich die Oxidationsvorgänge bei $820 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Bildung einer Zone der inneren Oxidation von Silizium und Bor beschränken, wird bei Temperaturen oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ schon bei makroskopischer Inspektion die Bildung eines milchig-weißen Oberflächenoxides (im Unterschied zum in Luft bei sehr hohen Temperaturen ausgebildeten glasig-schimmernden $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, z.B. wie in Abbildung 5.4 auf Seite 61) beobachtet. In REM-Untersuchungen wird festgestellt, dass es sich dabei um ein mehrlagiges Schichtsystem unterschiedlicher Zusammensetzungen handelt (s. Abbildung 7.7 auf der nächsten Seite).

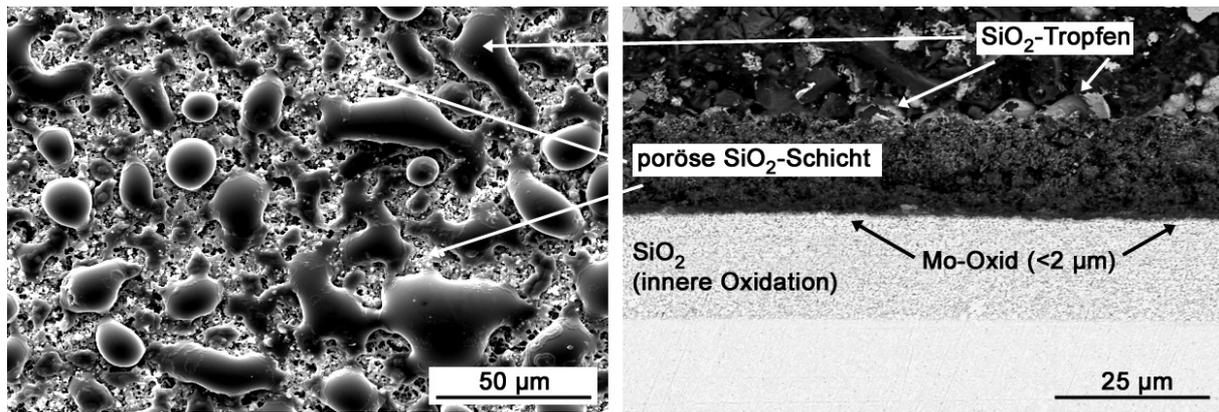


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Oxidation über 100 h bei 1200 °C und $p_{O_2} = 10^{-4}$ bar: Oberfläche (links) und Querschliff (rechts).

Ab 1000 °C bilden sich in Oberflächennähe tropfenartige Silikatinseln aus. Bedecken diese bei 1000 °C zunächst rund 5% der Oberfläche, steigert sich das Ausmaß der Oberflächenbedeckung bei 1200 °C auf etwa 30%. Unterhalb der Tropfenstrukturen befindet sich eine hochporöse $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht mit dispergierten ZrO_2 -Partikeln. Zwischen Substratwerkstoff und poröser Oxidschicht ist eine dünne Mo-Oxidschicht nachweisbar, deren Dicke nach 100 h Oxidation bei 1200°C 2 µm beträgt. Weiterhin findet in der untersten Reaktionszone an der Grenzschicht zum Substratwerkstoff innere Oxidation von Silizium und Bor statt, die parallel zur Werkstoffoberfläche wächst.

Während der TGA-Analyse wurde mit einem Massenspektrometer die Anwesenheit flüchtiger oxidischer Spezies mit dem Ziel aufgezeichnet, SiO in der Gasphase nachzuweisen, um die Anwesenheit von „Aktiver Oxidation“ zu bestätigen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gelang dieser Nachweis allerdings nicht.

Oxidationsverhalten bei p_{O_2} zwischen 10^{-19} - 10^{-12} bar

Zur Absicherung der thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen (s. Abbildung 7.1 auf Seite 115) wurden zunächst Vorversuche bei p_{O_2} zwischen 10^{-19} - 10^{-12} bar an elementarem Molybdän durchgeführt. Da unter den Versuchsbedingungen auch nach einem Versuchszeitraum von 100 h keine Gewichtsänderung aufgezeichnet wurde, ist davon auszugehen, dass die theoretische Abschätzung mit den realen Versuchsparametern übereinstimmen. Es ist demnach mit der selektiven Oxidation von Silizium und Bor zu rechnen.

Abbildung 7.8 auf der nächsten Seite zeigt die Ergebnisse der kontinuierlichen Aufzeichnung der flächennormierten Masseänderung über die Zeit bei Temperaturen von 820 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C. Dabei wird kontinuierliche Massezunahme mit zunehmenden Oxidationsraten als Funktion der Temperatur beobachtet. Innerhalb der ersten 15 Minuten zeigt die Oxidationskinetik bei 1200 °C lineares Verhalten, das im weiteren Verlauf in eine parabolische Oxidationskinetik übergeht.

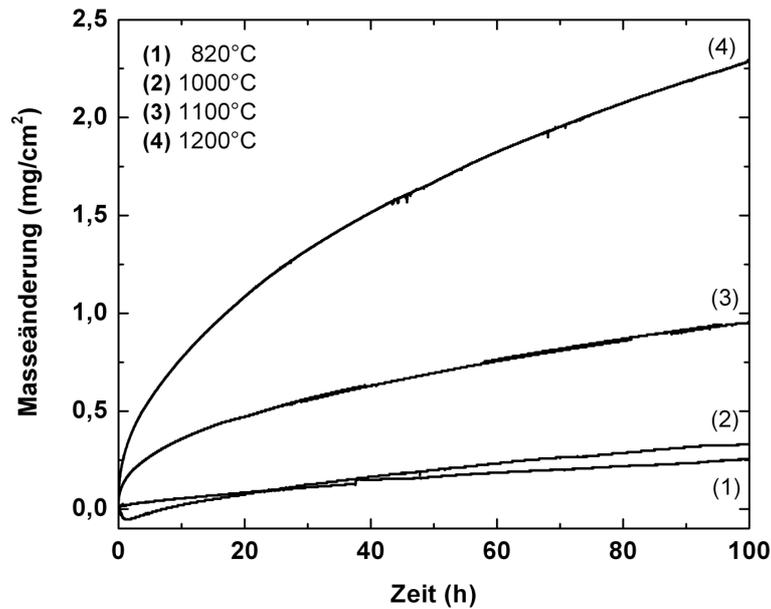


Abbildung 7.8: Masseänderung über Zeit von Mo-9Si-8B-1Zr zwischen 820-1200 °C bei p_{O_2} zwischen 10^{-19} - 10^{-12} bar.

Abbildung 7.9 zeigt die Arrhenius-Darstellung der massebezogenen parabolischen Oxidationskonstante k'_p für die Mo-Si-B-Zr-Legierung, die gemäß Gleichung (3.18) für den Temperaturbereich von 820-1200 °C bestimmt wurden. Zu Vergleichszwecken sind Literaturdaten für SiO_2 -Bildner bei Oxidation in Luft angegeben. Da sich die Daten auf eine kumulierte Massezunahme beziehen, wird keine Unterscheidung zwischen der Art des Oxidationsprodukts, d.h. in Form innerer Ausscheidungen oder als äußere Deckschicht, vorgenommen.

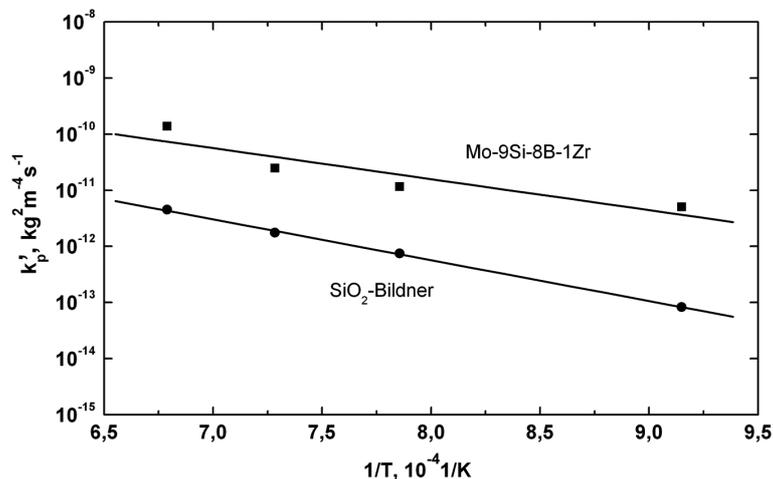


Abbildung 7.9: Arrhenius-Darstellung der massebezogenen parabolischen Oxidationskonstante k'_p für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei p_{O_2} zwischen 10^{-19} - 10^{-12} bar und Literaturdaten für SiO_2 -Bildner nach SMIALEK et al. [218].

Seitens der Oxidmorphologie werden zwei Bereiche in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur unterschieden. Während es unterhalb von 1000 °C nur zur inneren Oxidation von Silizium und Bor unter Auflösung der T2- und Mo_3Si -Phase kommt (Ausscheidungstiefe

7 Veränderte Umgebungsatmosphäre

nach 100 h bei 820 °C etwa 20 μm), findet bei höheren Temperaturen zusätzlich der Aufbau einer $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht statt. Auffällig ist die in der Darstellung der REM-Oberfläche sichtbare tropfenartige Ausprägung (s. Abbildung 7.10 für zwei ausgewählte Beispielfälle bei 1000°C und 1200°C).

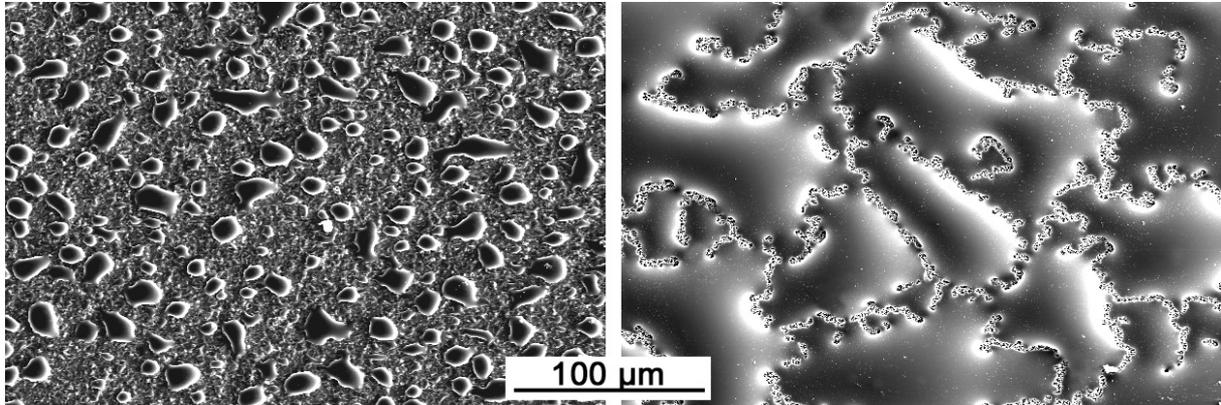


Abbildung 7.10: REM-Oberflächenaufnahmen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Oxidation über 100 h bei 1000 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ bar (links) und 100 h bei 1200 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ bar (rechts).

Die Oxidmorphologie ähnelt stark der bei p_{O_2} -Werten von 10^{-6} - 10^{-4} bar bekannten Oxidmikrostruktur, wenngleich bei p_{O_2} zwischen 10^{-19} - 10^{-12} bar die Bildung einer porösen $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht unterhalb der Tropfenschicht nicht feststellen ist. Nach 100 h Oxidation bei 1000 °C erreichen die Tropfen einen durchschnittlichen Durchmesser von 10 μm , während sie etwa 30-35% der Oberfläche bedecken. Eine flächendeckende Benetzung der Substratoberfläche wird erst nach 100 h Oxidation bei 1200 °C beobachtet. Die Tropfenschicht weist dann eine topografisch deutlich unterschiedliche Oberfläche aufgrund lokaler Dickenunterschiede auf.

An den Grenzbereichen, an denen zwei Tropfenfronten aufeinanderstoßen, ist zu beobachten, dass diese nicht vollständig akkumulieren. Zwar ist auch in diesen Bereichen wegen der sehr dünnen Tropfendeckung über EDS-Messungen kein Nachweis von Molybdän möglich. Die Dicke der Schicht liegt hier weit unterhalb von 2-3 μm (s. Abbildung 7.11 auf der nächsten Seite).

Die Ausbildung der oberflächlichen Tropfenschicht wird neben der Oxidationstemperatur auch von der Zeit bestimmt. Abbildung 7.11 auf der nächsten Seite zeigt deren Entwicklung und Zusammenwachsen zu einer nahezu geschlossenen Deckschicht in einer Bildserie von REM-Querschliffen. Zur Beurteilung, wie sich die Oxidmorphologie mit der Zeit entwickelt, wurden Oxidationsversuche bei 1200 °C über kurze Zeiträume von 15 Minuten sowie weitere von 3 h und 7 h durchgeführt.

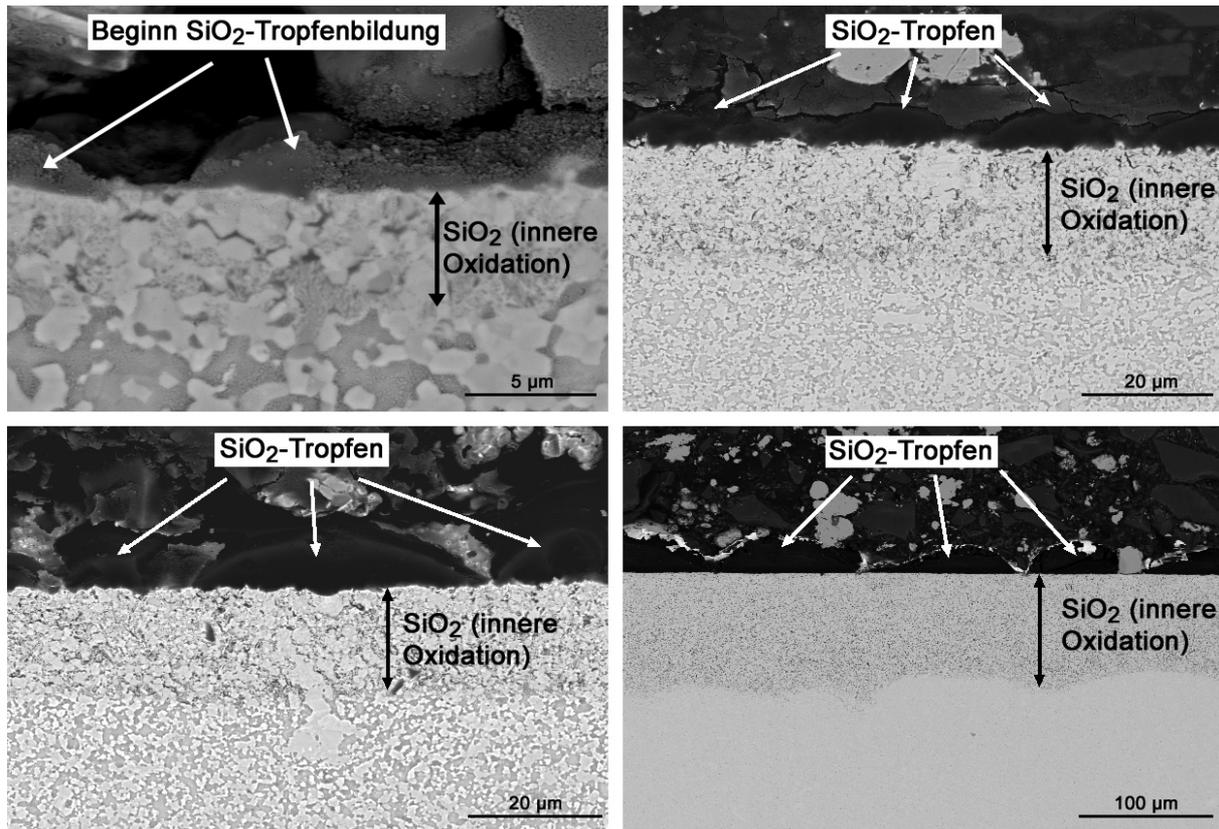


Abbildung 7.11: REM-Querschliffaufnahmen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Oxidation bei 1200 °C und $p_{O_2} = 10^{-12}$ bar nach 15 Minuten (oben links), 3 h (oben rechts), 7 h (unten links) und 100 h (unten rechts).

Bereits nach 15 Minuten setzt die Benetzung der Oberfläche mit $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen ein, simultan tritt die innere Oxidation von Silizium und Bor auf. Die mittlere innere Oxidationstiefe beträgt nach 15 Minuten 5 μm , nach 3 h 15 μm und wächst nach 100 h auf 100 μm an, während es zur Akkumulation kleinerer Tropfen kommt. Über einen Zeitraum von 100 h hinaus wird keine weitere signifikante Akkumulation oder Veränderung der Querschliffmorphologie im Bereich der Tropfen beobachtet. Das Dickenverhältnis eines ausgeprägten $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfens (ausgehend vom Punkt maximaler Dicke) zur inneren Oxidationstiefe beträgt nach 100 h Oxidation 1:3 bis 1:2. Da die Tropfenschicht in der Dicke stark variiert, kommt es zu Schwankungen der inneren Oxidationstiefe, in Abweichung zu Oxidationsbedingungen in Luft (s. Abbildung 6.4 auf Seite 83 und Abbildung 7.7 auf Seite 120), unter denen sich die innere Oxidation parallel zur Werkstoffoberfläche ausbildet. An dieser Stelle sei ergänzend angemerkt, dass innerhalb der Tropfenschicht keine ZrO_2 -Partikel auftreten, wie dies während der Oxidation der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr in Luft zu finden ist.

Da kontinuierliche Verdampfung von B_2O_3 über die Oberfläche der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bereits in Kapitel 5 als Einflussfaktor für nachweislichen Masseverlust im stationären Oxidationsstadium identifiziert wurde, wird eine zusätzliche Versuchsreihe an kommerziell erhältlichem Borsilikatglas 3.3 durchgeführt. Insbesondere wird eine etwaig zu beobachtende Masseänderung mit dem Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen bei p_{O_2} -Werten zwi-

schen 10^{-19} - 10^{-12} bar in Verbindung gebracht. So zeigt der Verlauf der Masseänderung von Borsilikatglas über die Zeit (s. Abbildung 7.12) bei 1200 °C in Laborluft zwar einen höheren anfänglichen Masseverlust durch Verdampfung von B_2O_3 , über lange Zeiträume betrachtet ist der Masseverlust bei $p_{O_2} = 10^{-12}$ bar aber mit einer nahezu identischen Masseverlustrate von etwa $0,05\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ durchaus vergleichbar. Die Verdampfungsrate von B_2O_3 ist demnach relativ unbeeinflusst vom umgebenden p_{O_2} .

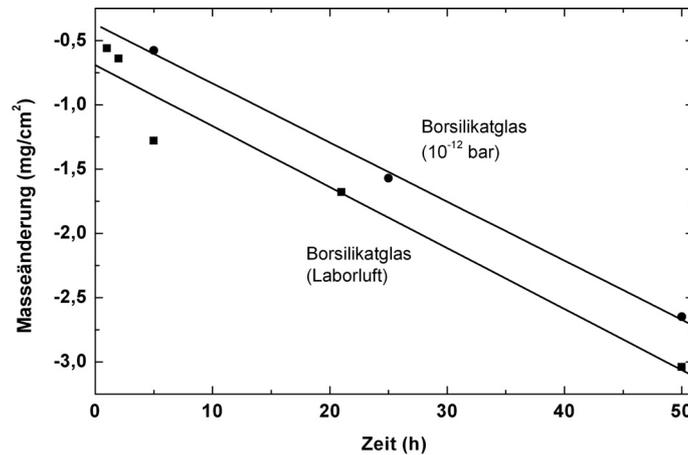


Abbildung 7.12: Masseänderung über Zeit von kommerziellem Duran Borsilikatglas 3.3 bei 1200 °C in Laborluft und $p_{O_2} = 10^{-12}$ bar im Vergleich.

Ein möglicher Einfluss durch „Aktive Oxidation“ unter Bildung von flüchtigem SiO wurde in Form einer Versuchsreihe bei sehr niedrigem p_{O_2} im Bereich von 10^{-19} - 10^{-12} bar überprüft, dessen Diskussion an dieser Stelle bereits vorweggenommen wird. So wurde eine bei 1100 °C über 100 h in Luft (zur Ausbildung einer deckenden $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Schicht) voroxidierte Probe der Zusammensetzung Mo-9Si-8B-1Zr der Versuchsatmosphäre 100 h bei 1200 °C ausgesetzt. Da keine Unterschiede seitens der Oxidmorphologie vor und nach Versuchsbeginn auszumachen sind, kann ein während der Versuchsreihe festgestellter marginaler Masseverlust in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen aus Abbildung 7.12 ausschließlich auf die Verdampfung von B_2O_3 zurückgeführt werden. „Aktive Oxidation“ ist so zwar nicht vollständig auszuschließen. Es ist jedoch anzunehmen, dass ihre Oxidationsrate in keiner Weise unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen geschwindigkeitsbestimmend ist.

7.1.3 Diskussion des Oxidationsverhaltens bei niedrigem und sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck

Oxidationsverhalten bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar

Die Oxidationsversuche an der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar zeigen im Temperaturbereich von 820 - 1200 °C ein durchweg durch „katastrophale Oxidation“ dominiertes Oxidationsverhalten. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass der kontinuierliche Masseverlust durch in die Gasphase übergehendes MoO_3 und B_2O_3 verursacht wird.

Insbesondere die hohe Verdampfungsrate von MoO_3 wurde durch Versuche mit elementarem Molybdän (s. Abbildung 7.6 auf Seite 119) bestätigt. Signifikante „Aktive Oxidation“ ist auszuschließen, da p_{SiO} und p_{SiO_2} im Vergleich zu p_{MoO_3} um Größenordnungen geringer sind (s. Abbildung 7.2).

Abbildung 7.13 stellt den Zusammenhang zwischen der experimentell ermittelten linearen Oxidationskonstante k'_{lv} im Legierungssystem Mo-9Si-8B-1Zr (s. Abbildung (7.6)) und der theoretischen Verdampfungsrate für MoO_3 und B_2O_3 unter Berücksichtigung der Legierungszusammensetzung eines temperaturabhängigen p_{O_2} her. Die Verdampfungsraten werden mittels Gleichung (3.20) berechnet. Die notwendigen Gleichgewichtspartialdrücke p_{MoO_3} und $p_{\text{B}_2\text{O}_3}$ in Abhängigkeit von p_{O_2} sind mittels Factsage zu bestimmen.

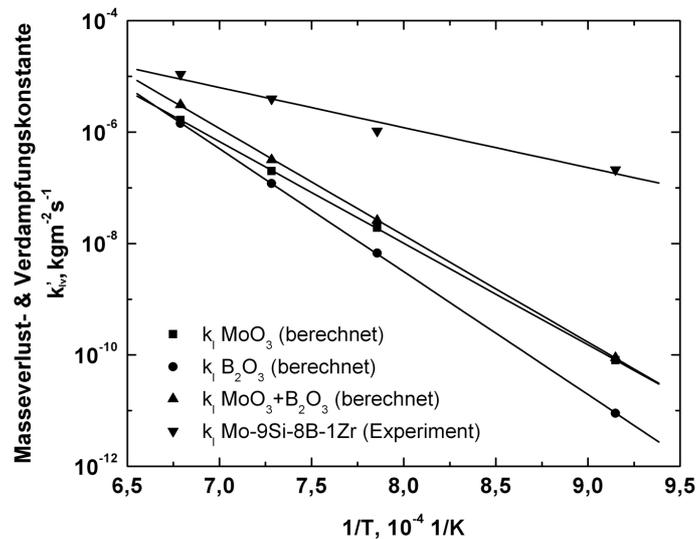


Abbildung 7.13: Arrhenius-Darstellung der aus experimentellen Daten bestimmten Oxidationskonstanten k'_{lv} für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Vergleich mit theoretisch bestimmten Verdampfungsraten der individuellen Gasspezies von MoO_3 und B_2O_3 .

Die Vergleichsrechnungen in Abbildung 7.13 zeigen, dass sich die für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr berechneten Verdampfungsraten für MoO_3 und B_2O_3 in Summe zwar mit zunehmender Temperatur den bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar experimentell gemessenen Verlustraten angleichen, das Experiment aber kontinuierlich höhere Verlustraten aufweist. Demnach scheint die erhebliche Oberflächenvergrößerung infolge der porösen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Struktur (s. Abbildung 7.7 auf Seite 120) im Vergleich zu theoretischen Berechnungen zu höheren Verlustraten zu führen, da bei der Berechnung der theoretischen Verdampfungsraten von nicht-oxidierten Proben mit einer zeitlich unveränderten Fläche ausgegangen wird. Es ist daher damit zu rechnen, dass die wahre flächenbezogene Verdampfungsrate von Mo-9Si-8B-1Zr geringer ist. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die theoretische Verdampfungsrate von B_2O_3 um eine Größenordnung unter der von MoO_3 liegt. Damit ist die Oxidation von Molybdän und Verdampfung von MoO_3 bei p_{O_2} zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar als Raten bestimmend anzunehmen.

In Bezug auf die Oxidation von Molybdän wurde durch Vorversuche (s. Abbildung 7.5 auf Seite 118) und XRD-Analysen simultane Bildung von MoO_2 und MoO_3 nachgewiesen. Folglich ist davon auszugehen, dass sich bei niedrigem p_{O_2} Molybdän nicht unmittelbar, sondern über Zwischenreaktionsschritte in Form von MoO_3 verflüchtigt:



Demnach findet die Reaktion über den Zwischenschritt der Bildung von MoO_2 in der Reihenfolge der Reaktionen (7.1), (7.2) anschließend (7.3) statt. Dies erklärt insbesondere die bei Oxidation von elementarem Molybdän auftretende Massezunahme innerhalb der ersten Stunde des Oxidationsprozesses (s. Abbildung 7.5 auf Seite 118). Während des Anfangsstadiums der Oxidation ist davon auszugehen, dass die Bildung von MoO_2 dominiert.

Unter den geltenden Versuchsbedingungen kann der beschriebene Oxidationsmechanismus von elementarem Molybdän auf die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr übertragen werden. Hier ist ebenfalls davon auszugehen, dass im Anfangsstadium der Oxidation zunächst die Bildung eines Oberflächenoxides in Form von MoO_2 dominiert, während ratenbestimmende Verdampfung von MoO_3 erst im späten Verlauf der Oxidation einsetzt.

Da simultan die Ausbildung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen bzw. einer porösen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht stattfindet (die genaue Ursache wird im folgenden Abschnitt diskutiert), die einen zusätzlichen Beitrag zur Massezunahme leisten, ist das Stadium der paralinen Oxidation für die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Vergleich zu elementarem Molybdän einige Stunden länger ausgeprägt. Mit zunehmender Oxidationszeit findet der vollständige Übergang zu „katastrophaler Oxidation“ statt. Im weiteren Verlauf der Oxidation der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr stellt sich in der Zwischenschicht von poröser $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht/Substrat ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Bildung von MoO_2 und MoO_3 unter kontinuierlicher Verdampfung von MoO_3 ein.

Das beschriebene Oxidationsverhalten während dominierend „katastrophaler Oxidation“ bei niedrigem p_{O_2} ähnelt der von MEYER und AKINC diskutierten Oxidation von Mo_5Si_3 bei Temperaturen unterhalb von 1450 °C unter Bildung einer porösen SiO_2 -Schicht, die unter Zugabe von Bor dramatisch verbessert wurde [21]. In Anlehnung an eigene Ergebnisse in Kapitel 5 wurde gezeigt, dass zur Ausbildung einer $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht Mo-Oxid möglichst umgehend verdampfen muss, um Silizium und Bor für die weitere Oxidationsreaktion bereitzustellen. Folgend findet flächendeckendes Zusammenfließen der Borsilikatschicht unter Einbindung von B_2O_3 statt.

Eine möglichst zeitnahe Ausbildung der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht (innerhalb der ersten Sekunden) ist entscheidend vor dem Hintergrund, dass sich B_2O_3 bei sehr hohen Temperaturen schnell verflüchtigt [166]. Die Reaktionskinetik bei niedrigem p_{O_2} ist für die Verdampfung

von MoO_3 im Vergleich zu Luft allerdings stark verlangsamt (s. Abbildung 7.6 auf Seite 119), da die Reaktionsrate von Molybdänatomen mit der Konzentration an Sauerstoffmolekülen in der Gasphase korreliert [130, 219]. MoO_3 verdampft demnach zu langsam, um zur Schichtbildung benötigtes Silizium und Bor bereitzustellen. Simultan verflüchtigt sich B_2O_3 mit im Vergleich zu den in Luft herrschenden Bedingungen nahezu unveränderter Rate (s. Abbildung 7.2 auf Seite 116). Ein Zusammenfließen der porösen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht ist infolgedessen nicht möglich.

Oxidationsverhalten bei p_{O_2} zwischen 10^{-12} - 10^{-19} bar

Wird p_{O_2} in Abhängigkeit von der Temperatur auf 10^{-12} - 10^{-19} bar gesenkt, findet selektive Oxidation von Silizium und Bor in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 7.1 auf Seite 115 berechneten Mo-Si-B- O_2 -Phasendiagramm statt. Im wesentlichen Unterschied zum Oxidationsverhalten in Laborluft kommt es zu einer durch kontinuierliche Massezunahme dominierten Oxidationskinetik unter Bildung einer äußeren $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Die Bildung einer nach außen wachsenden Oxidschicht setzt hinreichende Kationenmobilität in Form einer Oxidationsraten bestimmenden Auswärtsdiffusion von Silizium bzw. Bor voraus. Unter Berücksichtigung des WAGNER-Kriteriums (s. Gleichung (3.29)) ist dies in Luft bei Temperaturen unterhalb von $1300\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der geringen Silizium- und Bor-konzentration in der Legierung nicht zu beobachten, was in Kapitel 5 durch den Vergleich der Oxidschichtdicken über die Zeit gezeigt wurde (s. Abbildung 5.5 auf Seite 62) [14].

Durch eine theoretische Betrachtung von WAGNER und experimentelle Bestätigung durch RAPP wurde am Beispiel von Ag-In-Legierungen gezeigt, dass bei ausreichend niedrigem p_{O_2} der Übergang von dominiert innerer Oxidation zu äußerer Schichtbildung stattfindet, wie Abbildung 7.14 darstellt [109, 220]. Die Theorie ist gleichermaßen für die Situation einer unoxidierten Probe und im Fall einer bereits vorhandenen äußeren Oxidschicht gültig [221].

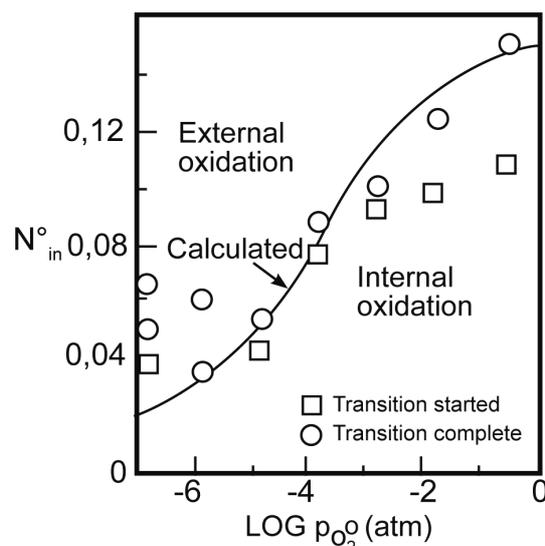


Abbildung 7.14: Übergang von innerer zu äußerer Oxidation als Folge eines niedrigen p_{O_2} am Beispiel von Ag-In-Legierungen [220].

Die Modellvorstellung von RAPP setzt voraus, dass zunächst die Sauerstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Während der inneren Oxidation kommt es zur Bildung von Ausscheidungen. Im Fall von Mo-Si-B-Legierungen äußert sich dies in Form von SiO_2 und B_2O_3 , die eine Blockade gegenüber diffundierendem Sauerstoff aufbauen. Der Sauerstofffluss in das Substrat wird so stark reduziert, dass bevorzugt Diffusion entlang der Metallkanäle und zwischen den Oxidausscheidungen stattfindet. In Folge dessen kommt der Auswärtsdiffusion der reaktiven Komponenten Silizium und Bor eine Oxidationsraten bestimmende Funktion zu mit dem notwendigen Volumenanteil an intern gebildeten Oxidationsausscheidungen als Funktion von p_{O_2} .

Die theoretischen Betrachtungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Untersuchungen an der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr. So wurde während der Oxidation bei 1200 °C festgestellt, dass die mit der Zeit voranschreitende innere Oxidationsfront und das Wachstum der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen eine Korrelation aufweisen (s. Abbildung 7.11 auf Seite 123). Es ist demnach erforderlich, dass beide Prozesse simultan stattfinden. Ausgehend von Untersuchungen an SiC-Werkstoffen durch COSTELLO und TRESSLER ist davon auszugehen, dass bei sehr niedrigem p_{O_2} die Bildung der Tropfenschicht an der Grenzfläche zum Substratwerkstoff bzw. der inneren Oxidationszone ansetzt [222].

Die Ausbildung der tropfenartigen Oberflächenstruktur wird über das Benetzungsverhalten des durch äußeres Schichtwachstum gebildeten $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ auf dem Substrat beschrieben, dessen Wachstum neben der Zeit eine Funktion der Temperatur ist. Die auf der Substratoberfläche deckende Ausbreitung eines $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfens erfordert eine ausreichend hohe Fluidität, während unter den gegebenen Umständen nur teilweise Benetzung beobachtet wird [223]. Dies bestätigen die in Abbildung 7.11 auf Seite 123 gezeigten Beobachtungen. Zwar finden innerhalb der ersten Stunden der Oxidation eine zunehmende Bildung und Akkumulation von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen auf der Substratoberfläche statt (von einem mittleren Tropfendurchmesser von 20 μm nach 7 h auf 100 μm nach 100 Stunden), nach 100 h Oxidation und darüber hinaus zeigen sich allerdings keine weiteren Benetzungsvorgänge im Sinne der Ausbildung einer von homogener Dicke geprägten Borsilikatschicht (s. Abbildung 5.4 auf Seite 61) mehr.

Ob eine vollständige oder unvollständige Benetzung der Substratoberfläche durch Tropfen von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ stattfindet, kann mittels des YOUNG-Kräftegleichgewichtes unter der Voraussetzung einer homogenen Oberfläche beschrieben werden (s. Abbildung 7.15).

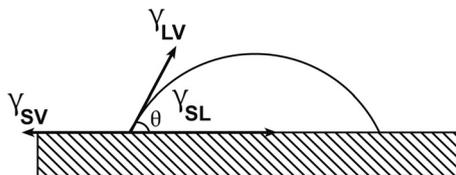


Abbildung 7.15: YOUNG-Kräftegleichgewicht zur Bestimmung des Kontaktwinkels [224].

Über den in Abbildung 7.15 auf der vorherigen Seite dargestellten Zusammenhang wird das Kräftegleichgewicht für die horizontalen Kraftkomponenten aufgestellt und in Form der Benetzungskraft dargestellt:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7.4)$$

$$S_B + \gamma_{LV} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7.5)$$

Bei unvollständiger Oberflächenbenetzung ($\theta > 90^\circ$) wird die Benetzungskraft S_B negativ und der sphärische Oberflächencharakter bleibt erhalten [224]. Für eine vollständige Benetzung muss der Kontaktwinkel demnach $\theta < 90^\circ$ betragen. Ob vollständige Benetzung der Substratoberfläche durch $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ stattfindet, hängt neben der Benetzbarkeit des Substratwerkstoffs auch von der Bedingung ab, ob Akkumulation zwischen den $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen stattfinden kann. Dies erfordert eine ausreichend hohe Fluidität. Damit zwei $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen miteinander verschmelzen können, muss ihre Grenzflächenspannung möglichst gering sein. Dieser Zusammenhang wird durch eine von CAHN und HEADY abgeleitete Beziehung der Kapillarkraft F_k zwischen zwei Sphären beschrieben [225]:

$$F_k = 2\sqrt{2}S_B \frac{\cos \theta}{R_S} \quad (7.6)$$

Wenn die Kraft zwischen zwei sphärischen Tropfen gemäß Gleichung 7.6 mit zunehmender Oberflächenspannung größer wird, kommt es zu einem abnehmenden Kontaktwinkel θ und Sphärenradius R_S . In Bezug auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen unter sehr niedrigem p_{O_2} bedeutet dies, dass Tropfen untereinander akkumulieren können, bis es zum Überschreiten eines kritischen Sphärenradius und zum Erliegen dieses Prozesses kommt. Durch die fortwährende Verdampfung von B_2O_3 von der Oxidoberfläche (s. Abbildung 7.12 auf Seite 124) ist nach langer Oxidationsdauer mit erhöhter Viskosität zu rechnen. Die Oberflächenspannung steigt demnach an, der Kontaktwinkel jedoch bleibt konstant. Die notwendige Energie zur Akkumulation der großen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen kann nicht aufgebracht werden.

Im Sinne einer Gesamtbeurteilung der Oxidationskinetik von Mo-Si-B-Legierungen bei sehr niedrigem p_{O_2} sind simultan ablaufende Oxidationsereignisse voneinander zu trennen. Als Ausgangslage für eine quantitative Beurteilung dient dabei die, kumuliert auf alle Teilprozesse und massebezogene, parabolische Oxidationskonstante k'_p (s. Abbildung 7.9 auf Seite 121). Im Vergleich zu SiO_2 -Bildnern in Luft zeigt sich für Mo-9Si-8B-1Zr unter sehr niedrigem p_{O_2} eine um eine Größenordnung höhere Oxidationsrate, wenngleich die Literaturwerte nur als Orientierung dienen. Durch den Vergleich der Oxidationsraten ist jedoch davon auszugehen, dass im Rahmen der Oxidation von Mo-9Si-8B-1Zr neben der Oxidation von SiO_2 weitere Faktoren zu berücksichtigen sind. Insbesondere ist davon auszugehen, dass die Diffusion von Sauerstoff durch die $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen im Vergleich zu einer ausschließlich aus SiO_2 bestehenden Deckschicht bereits durch geringe Konzentrationen an B_2O_3 deutlich

erhöht wird [165]. Gleichzeitig wurde gezeigt (s. Abbildung 7.12 auf Seite 124), dass auch noch bei p_{O_2} zwischen 10^{-12} - 10^{-19} bar eine merkliche Verdampfung von B_2O_3 eintritt, die im Rahmen der Oxidationsrate in Form eines Masseverlustes zu berücksichtigen ist. Grundsätzlich ist anzunehmen, dass die Oxidation von Silizium den Geschwindigkeit bestimmenden Faktor darstellt. Insbesondere die lineare Massezunahme zu Anfang der Oxidation (s. Abbildung 7.8 auf Seite 121) spricht dafür, dass SiO_2 -Bildung aktiv an der Reaktion beteiligt ist [107]. Verdampfungsprozesse im Hinblick auf die absolute Masseänderung spielen lediglich eine sekundäre Rolle, was durch die folgende Abschätzung bestätigt wird.

Unter der Annahme, dass die $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Tropfen nach 100 h Oxidation bei 1200 °C auf der Substratoberfläche gleichverteilt mit einem mittleren Durchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ und einer Tropfenhöhe von $30\text{ }\mu\text{m}$ vorliegen (s. Abbildung 7.11 auf Seite 123), kann unter der Voraussetzung einer sphärischen Tropfenform das durchschnittliche Volumen (Kalottenvolumen einer Kugel) bzw. die durch einen Tropfen benetzte Fläche bestimmt werden ($V_T \approx 9 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^3$, $A_T \approx 8 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$ unter der Voraussetzung eines porenfreien Tropfens). Bezogen auf die nach 100 h benetzte Probenoberfläche ist unter Zuhilfenahme der spezifischen Dichte für Borsilikatglas (33 vol.% B_2O_3 , 67 vol.% SiO_2) die Berechnung der Masse der äußeren Tropfenschicht möglich. Für eine Borsilikatschicht (spezifische Dichte $\rho = 2,0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ergibt sich für die Masse der Tropfenschicht nach 100 h ein Wert von $3,43\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, unter der Annahme einer reinen SiO_2 -Schicht (spezifische Dichte $\rho = 2,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) $3,58\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Differenz der berechneten Tropfenmasse zur experimentell ermittelten absoluten Masseänderung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C (s. Abbildung 7.8 auf Seite 121) ist demnach auf die zusätzlich zur Massezunahme durch Tropfenbildung und innere Oxidation stattfindende Verdampfung von B_2O_3 zurückzuführen, wie Abbildung 7.16 schematisch zeigt. Der Anteil von Massezunahme durch Oxidneubildung zu Masseabnahme durch Verdampfung beträgt etwa 1:3. Demnach stellt die Oxidation von Silizium bei sehr niedrigem p_{O_2} den Oxidationsraten bestimmenden Prozess dar.

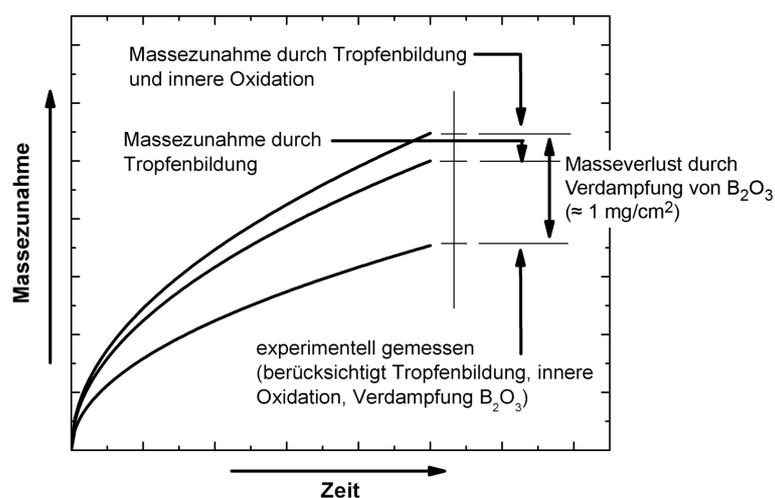


Abbildung 7.16: Schematische Darstellung der Oxidationskinetik bei sehr niedrigem p_{O_2} : Die experimentell aufgezeichnete Masseänderung beinhaltet kumulierte Informationen von Massegewinn (Oxidation) und Masseverlust (Verdampfung).

7.1.4 Einfluss einer Voroxidation bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck

Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei sehr niedrigem p_{O_2} haben gezeigt, dass bei vollständiger Unterdrückung der Mo-Oxid-Bildung und in Folge des Masseverlustes durch B_2O_3 -Verdampfung, eine nach außen an der Grenzschicht Luft/innere Oxidation wachsende, tropfenförmige Borsilikatschicht unter kontinuierlicher, parabolischer Massezunahme der Legierung aufwächst. Im Nebeneffekt hat dies zur Folge, dass durch die unterdrückte Verdampfung von MoO_3 keine ZrO_2 -Verunreinigungen in die Borsilikatschicht gelangen.

In diesem Abschnitt wird daher die Fragestellung im Hinblick auf einen praktischen Einsatz der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr betrachtet. Es wird überprüft, ob nach einer Voroxidation bei sehr niedrigem p_{O_2} die $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht ausreichende Stabilität gegenüber der Oxidation in Luft bei sehr hohen Temperaturen aufweist. Unter optimalen Bedingungen ist davon auszugehen, dass bei der nachfolgenden Oxidation in Luft, aufgrund der bereits aufgebauten Schutzwirkung kein anfänglicher Masseverlust durch verdampfendes MoO_3 stattfindet. Untersuchungen werden vor dem Hintergrund durchgeführt, dass der Einsatz der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei unmittelbarer Oxidation in Luft infolge der Phasenumwandlung von m- ZrO_2 zu t- ZrO_2 oberhalb von 1150 °C auf Temperaturen von 1100 °C beschränkt ist.

Um eine möglichst deckende $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Voroxidationsschicht zu erhalten, wurde die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei 1200 °C und $p_{O_2} = 10^{-12}$ bar zwei unterschiedlichen Voroxidationszeiten von 50 h und 100 h ausgesetzt. Nach Abschluss der Voroxidation wurde Laborluft langsam in das System geleitet. Die Ergebnisse der Voroxidation mit anschließender Oxidation sind in Abbildung 7.17 dargestellt.

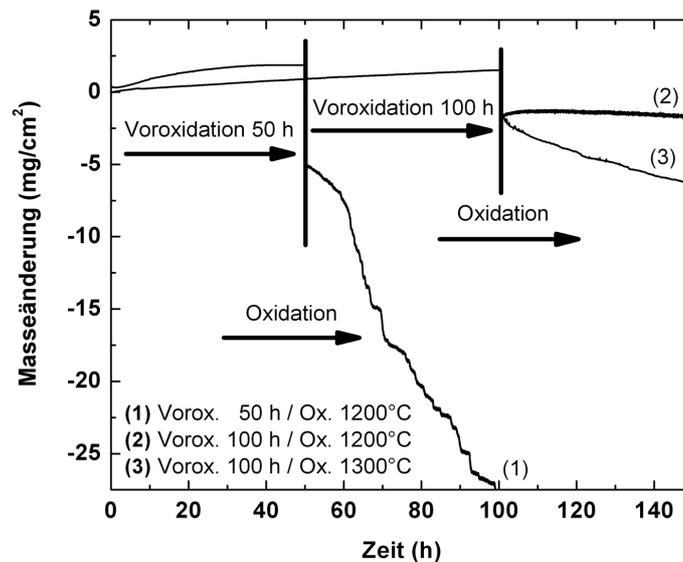


Abbildung 7.17: Masseänderungen über Zeit der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Voroxidation bei 1200 °C und $p_{O_2} = 10^{-12}$ bar über 50 h bzw. 100 h mit nachfolgender Oxidation in Luft bei 1200 °C und 1300 °C.

7 Veränderte Umgebungsatmosphäre

Die über einen Zeitraum von 50 h voroxidierte Probe zeigt während der Oxidation in Luft bereits unmittelbar nach Beginn der Oxidation linearen Masseverlust. Es ist davon auszugehen, dass die Oberflächendeckung durch die $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfenschicht noch nicht vollständig aufgebaut wurde, in dessen Folge über die freiliegenden Bereiche MoO_3 verdampfen bzw. ZrO_2 in die Schicht gelangen kann. Die Oxidmorphologie dieser Probe ähnelt nach Oxidation stark einer unmittelbar in Luft bei 1200 °C oxidierten Probe.

Wird die Probe über wenigstens 100 h voroxidiert und anschließend bei 1200 °C Laborluft ausgesetzt, bleibt die Masseänderung dauerhaft unverändert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oxidationsbeständigkeit der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr selbst bei 1300 °C durch die Voroxidation um Größenordnungen gesteigert werden kann. So beträgt der mittlere Masseverlust der bei 1300 °C oxidierten Legierung Mo-9Si-8B (s. Abbildung 6.2 auf Seite 81) $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$, während die voroxidierte Probe der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei 1300 °C lediglich eine Verlustrate von $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ aufweist.

Abbildung 7.18 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberfläche und im Querschliff einer zunächst über 100 h bei 1200 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ bar voroxidierten Probe der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr, die anschließend in Laborluft über 50 h oxidiert wurde.

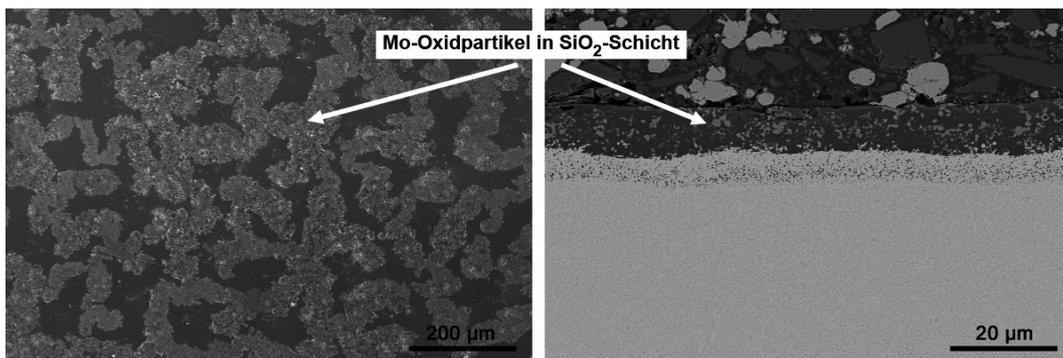


Abbildung 7.18: REM-Aufnahmen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Voroxidation für 100 h bei 1200 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ bar und anschließender Oxidation in Luft über 50 h bei 1200 °C: Ansicht der Oberfläche (links) und Querschliff (rechts).

Da infolge des Einleitens der Luft eine spontane Oxidationsreaktion mit Molybdän im Bereich der Tropfenfronten stattfindet, d.h. dort, wo die Schichtdicke deutlich vermindert ist, werden vereinzelte Rückstände von Mo-Oxid in der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht detektiert (s. Abbildung 7.18 (links)). Infolge unveränderter Masseänderung ist davon auszugehen, dass keine Gaspermeation von Mo-Oxid stattfindet, sich dieses stattdessen zwangsgelöst innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht befindet. Gleichzeitig sind keine negativen Auswirkungen auf die Qualität der Deckschicht festzustellen. ZrO_2 ist nach der Oxidation nur sehr vereinzelt in der Schicht detektierbar, kann dank der geringen Konzentration zu keiner Schädigung führen (s. Abbildung 7.18 (rechts)). Es ist davon auszugehen, dass durch Optimierung des Prozesses der Einleitung von Luft die spontane Ausbildung von Mo-Oxid auch vollständig unterdrückt werden kann.

7.2 Wasserdampfpartialdruck

Die Relevanz, Wasserdampf als die Korrosion- und insbesondere Oxidationsreaktion beeinflussendes Medium für die Gesamtbeurteilung der Korrosionsbeständigkeit einer Legierung zu berücksichtigen, wird bei der Betrachtung anwendungsnaher Verbrennungsreaktionen in einer Turbine deutlich. So ist neben CO_2 auch mit Wasserdampf als Verbrennungsprodukt zu rechnen, insbesondere bei Gasturbinen, die im so genannten Oxyfuel-Betrieb arbeiten. Darüber hinaus ist Wassereinspritzung in den Verdichter der Turbine ein wirksames Verfahren, das Schubverhältnis kurzfristig um 5-35% zu steigern und den Ausstoß nitroser Gase (z.B. NO_x) in stationären Gasturbinen zu regulieren [2].

Im Folgenden wird ein Überblick über die Korrosionsbeständigkeit von Mo-Si-B-Legierungen in simulierten Wasserdampfatmosphären gegeben. Die Kenntnis über die aus der Umsetzung mit Wasserdampf resultierenden Reaktionsprodukte ist ein weiterer Meilenstein zur Ableitung eines Gesamtoxidationsmechanismus von Mo-Si-B-Legierungen, vor dem Hintergrund, dass zu dieser Thematik bisher Forschungsarbeiten nur eingeschränkt vorhanden sind.

7.2.1 Literaturüberblick zum Einfluss von Wasserdampf

Das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen unter Wasserdampfatmosphäre wurde bisher ausschließlich von der Forschergruppe um AKINC und eingeschränkt auf das Dreiphasengebiet Mo(MK)- Mo_3Si -T2 untersucht. Allerdings machen die Autoren weder Angaben zum Wasserdampfpartialdruck ($p_{\text{H}_2\text{O}}$), noch wird eine ausführliche mechanistische Begründung des durch Reaktion mit Wasserdampf veränderten Oxidationsverhalten geliefert. MANDAL et al. und THOM et al. stellen lediglich fest, dass in Wasserdampfatmosphäre insbesondere die Mo(MK)-Phase einem gesteigerten oxidativen Angriff unterliegt. Dies äußert sich insbesondere in einer erhöhten Konzentration an MoO_2 in Form einer Pufferschicht zwischen Werkstoffsubstrat und $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht, welche infolge einer ebenfalls erhöhten SiO_2 -Konzentration eine erhöhte Dicke aufweist. Ein im Vergleich zu Voruntersuchungen in statischer Luft beobachteter erhöhter Masseverlust im Anfangsstadium der Oxidation wurde auf einen höheren Volumenanteil der Mo(MK)-Phase der in Wasserdampfatmosphäre untersuchten Legierung zurückgeführt, eine explizit durch Wasserdampf ausgelöste Ursache nicht in Erwägung gezogen [226, 227].

Vergleichbare Untersuchungen wurden an einphasigem MoSi_2 von HANSSON et al. durchgeführt, die auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen in Wasserdampf potenziell übertragbar sind, wenngleich der untersuchte Temperaturbereich stark eingeschränkt ist. So berichten die Autoren bei Temperaturen von 400-700 °C von einer durch Wasserdampf ausgelösten beschleunigten Ausbildung der SiO_2 -Schicht. Dies wurde auf einen erhöhten Masseverlust von Molybdän durch Bildung flüchtiger Molybdänhydroxide ($\text{MoO}_2(\text{OH})_2$) zurückgeführt, die eine im Vergleich zu flüchtigem MoO_3 wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie für eine Oxidationsinteraktion besitzen. Der zu erwartende Masseverlust wurde in

diesem Zusammenhang als eine Funktion von Temperatur und Wasserdampfgehalt angegeben [228, 229].

Keine der dargestellten Arbeiten berücksichtigt explizit die Rolle des Siliziums, obwohl die Problematik der Bildung flüchtiger Si-Spezies unter Wasserdampfatmosphäre bereits über lange Zeit bekannt ist [108, 215]. Bei Untersuchungen an SiC-Kompositwerkstoffen wurde von OPILA berichtet, dass Wasserdampf bei Temperaturen ≥ 1100 °C die Stabilität der schützenden SiO₂-Schicht beeinflusst, was sich in höheren parabolischen Oxidationsraten äußert [230]. Die mit steigendem p_{H_2O} zunehmende Destabilisierung der SiO₂-Schicht wird so zu einem Oxidationsraten und Lebensdauer bestimmenden Faktor (s. Abbildung 7.19).

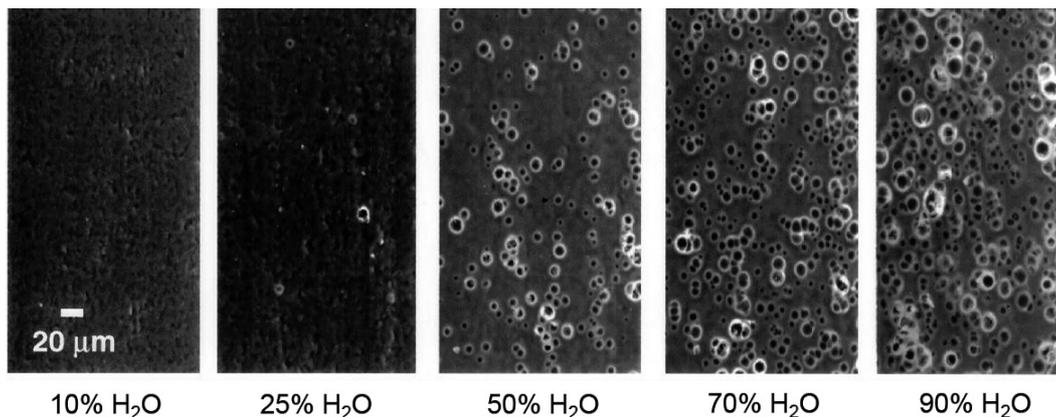


Abbildung 7.19: Blasenbildung bei der Oxidation von SiC bei 1200 °C über 50 h, verursacht durch einen zunehmendem Wasserdampfgehalt der Umgebungsatmosphäre [230].

So kommt es bei 1200 °C mit zunehmendem Wasserdampfgehalt der Umgebungsatmosphäre zu Blasenbildung auf der Oberfläche, die einen stetig ansteigenden Masseverlust des Grundmaterials zur Folge hat. Als Erklärung wird angeboten, dass Wasserdampf in molekularer Form bzw. in Form von OH⁻-Ionen durch die SiO₂-Schicht diffundieren kann. Dieser weist zwar in SiO₂ eine um den Faktor 100 langsamere Diffusionsrate im Vergleich zu Sauerstoff auf. Allerdings ist dessen Löslichkeit in SiO₂ oberhalb von 900 °C unabhängig von der Temperatur und um den Faktor 1000 höher. An der Grenzschicht SiO₂-Schicht/Substrat kommt es zur Reaktion von SiO₂ mit Wasserdampf unter Bildung von Si(OH)₄ bzw. zur Reduktion des Wasserdampfes zu molekularem Wasserstoff, bei Temperaturen oberhalb 1300 °C findet Bildung von SiO(OH)₂ statt. Infolge des hohen Dampfdrucks der Gasspezies kommt es zu einem Durchbruch der SiO₂-Schicht und kontinuierlichem Masseverlust [231].

Weiterhin berichten OPILA und JACOBSON von einer in Anwesenheit von Wasserdampf begünstigten Kristallisation von SiO₂. Kommt es in Luft gewöhnlich erst bei Temperaturen oberhalb von 1400 °C zur Bildung von Cristobalit (α -SiO₂), so kann diese Reaktion in Wasserdampf bereits bei 1100 °C einsetzen. Da amorphes Quarzglas und Cristobalit unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten ausweisen, ist insbesondere unter thermozyklischer Belastung mit dem Abplatzen der Schicht zu rechnen [215, 230].

7.2.2 Ergebnisse zum Oxidationsverhalten bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken

Versuche zum Einfluss von p_{H_2O} wurden im Rahmen dieser Arbeit konsequent über 150 h bei 1100 °C an der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr und in einer vakuumdichten Thermowaage durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die Reaktivgasmischung nur über einen definierten Einlass ein- bzw. über einen Auslass ausströmen kann. Die Versuchsanordnung wurde in Anlehnung an den Aufbau für Versuche bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck konstruiert. Als Trägergas wurde synthetische Luft mit einem Überdruck von 0,1 bar und einer Durchflussgeschwindigkeit von $8 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Mittels eines Thermostats wird die Temperatur des Wasserbades über einen Temperaturbereich von 20-80 °C variiert, um Satttdampf entsprechend der anvisierten Versuchsbedingungen zu erzeugen.

Das Luft-Satttdampfgemisch strömt über ein Hygrometer in die Probenkammer und passiert die in der Thermowaage frei hängende Probe. Über den Gasauslass gelangt das Gasgemisch wieder nach außen und kann über die Zuleitung in einem Becherglas kondensieren. Unter Kenntnis der Wasserbadtemperatur, der sich einstellenden relativen Luftfeuchtigkeit, die permanent mit dem Hygrometer kontrolliert wird und Kenntnis der entsprechenden Taupunkttemperatur, kann über die folgenden Gleichungen (7.7) - (7.10) p_{H_2O} und die absoluten Luftfeuchtigkeiten bestimmt werden, mit der das Luft-Satttdampfgemisch in die Probenkammer strömt [232]:

$$E_{H_2O}(T) = 6,1078 \cdot 10^{\frac{7,5T}{237,3+T}} \quad (7.7)$$

$$\phi(T, \vartheta_d) = 100 \cdot \frac{E_{H_2O}(\vartheta_d)}{E_{H_2O}(T)} \quad (7.8)$$

$$p_{H_2O}(\phi, T) = \frac{\phi}{100} \cdot E_{H_2O}(T) \quad (7.9)$$

$$\rho_{H_2O}(\phi, T) = 10^5 \cdot \frac{m_{H_2O}}{R} \cdot \frac{p_{H_2O}(\phi, T)}{T} \quad (7.10)$$

Darin bedeuten E_{H_2O} der Sättigungsdampfdruck, ϕ die relative Luftfeuchtigkeit, ϑ_d der Taupunkt und ρ_{H_2O} die Wasserdampfdichte. Die in Abhängigkeit von der Wasserbadtemperatur ermittelten Rahmenbedingungen des Dampfdrucks und der absoluten Luftfeuchtigkeit sind in Tabelle 7.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Die absolute Luftfeuchtigkeit innerhalb der Versuchsreihe variiert von 2,62% bis zu 34,87%.

Tabelle 7.1: Versuchsparameter Dampfdruck und absolute Luftfeuchtigkeit ($p_t = 1,1$ bar).

Probe-Nr.	p_{H_2O} (mbar)	absolute Luftfeuchtigkeit (%)
1	42,42	2,62
2	73,74	4,61
3	123,3	7,85
4	199,1	13,07
5	311,5	21,4
6	473,3	34,87

In Abbildung 7.20 sind die Ergebnisse der Masseänderung über die Zeit für die unter Tabelle 7.1 angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten bei 1100 °C und auf Grundlage der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr angegeben. Dabei ist zunächst festzustellen, dass ähnlich dem in statischer Laborluft zu beobachtenden Verhalten nach einem anfänglichen Masseverlust in weniger als 20 h bei allen untersuchten Wasserdampfgehalten zunächst stationäre Oxidation eintritt. Das Ausmaß des anfänglichen Masseverlustes steigt mit zunehmendem Wasserdampfgehalt. Ersterer beträgt bei einer absoluten Luftfeuchtigkeit von 34,87% dem nahezu zehnfachen Wert ($-47 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) des bei 2,62% absoluter Luftfeuchtigkeit gemessenen Masseverlustes ($-5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

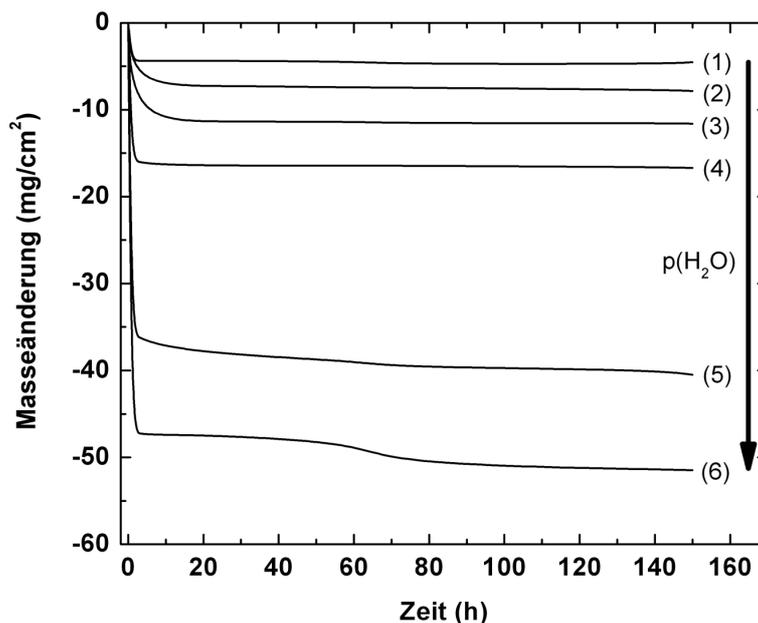


Abbildung 7.20: Masseänderung über Zeit in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei 1100 °C: die Zahlen entsprechen den in Tabelle 7.1 angegebenen absoluten Luftfeuchtigkeiten.

Im Unterschied zu den in dauerhaft stationärem Oxidationsverhalten verharrenden Proben, die bei absoluten Luftfeuchtigkeiten zwischen 2,62-13,07% untersucht wurden, zeigen die bei absoluten Luftfeuchtigkeiten von 21,04% bzw. 34,87% oxidierten Proben ein mit zunehmender Oxidationszeit von diesem Trend abweichendes Verhalten. Dieses ist besonders bei einer absoluten Luftfeuchtigkeit von 34,87% deutlich ausgeprägt. So liegt bis etwa

40 h Oxidation stationäre Oxidation vor, während es im Zeitraum zwischen 40-80 h zu einem deutlichen Masseverlust kommt. Nach diesem Einbruch kommt es zwar erneut zu stationärer Oxidation, im Vergleich zu den bei geringeren Wasserdampfgehalten oxidierten Proben ist jedoch eine einsetzende kontinuierliche Masseabnahme festzustellen.

Tabelle 7.2 fasst die auf einen Masseverlust bezogenen Oxidationskonstanten k'_{pv} für die jeweiligen Wasserdampfgehalte nach Beendigung des Übergangsstadiums während der stationären Oxidation zusammen. Tendenziell steigen sie kontinuierlich leicht mit p_{H_2O} bei absoluten Luftfeuchtigkeiten von 2,62-13,07% und deutlich bei absoluten Luftfeuchten von 21,4% und 38,87% an.

Tabelle 7.2: Masseverlustbezogene parabolische Oxidationskonstanten k'_{pv} als Funktion der absoluten Luftfeuchtigkeit.

abs. Luftfeuchte (%)	2,62	4,61	7,85	13,07	21,4	34,87
k'_{pv} ($\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$)	$6,0\cdot 10^{-12}$	$2,96\cdot 10^{-11}$	$4,62\cdot 10^{-11}$	$1,3\cdot 10^{-10}$	$3,4\cdot 10^{-9}$	$3,75\cdot 10^{-9}$

Neben veränderter Oxidationskinetik hat der steigende Wasserdampfgehalt auch Auswirkungen auf die Oxidmikrostruktur, was sich insbesondere in Form von Schichtdickenunterschieden der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Deckschicht und der inneren Oxidationszone äußert. Abbildung 7.21 zeigt zwei exemplarische REM-Querschliffaufnahmen der Oxidmorphologien bei einem $p_{H_2O} = 42,42$ mbar (links) und $p_{H_2O} = 473,3$ mbar (rechts).

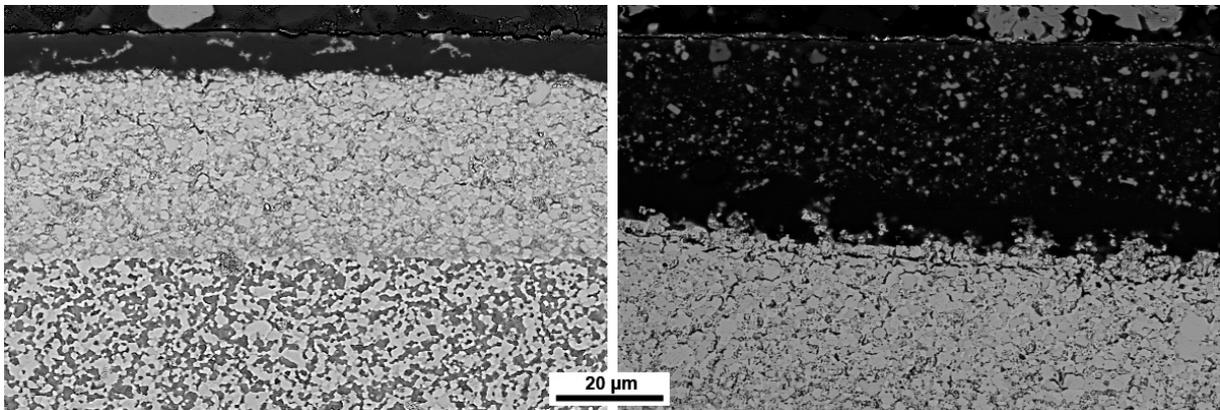


Abbildung 7.21: REM-Querschliffaufnahmen von oxidiertem Mo-9Si-8B-1Zr für 150 h und 1100 °C bei $p_{H_2O} = 42,42$ mbar (links) und $p_{H_2O} = 473,3$ mbar (rechts).

Im direkten Vergleich ist bei höherem Wasserdampfgehalt die Dicke der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht um einen Faktor 4 ausgeprägter. Für den speziellen Fall der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr ist zusätzlich zu beobachten, dass die ZrO_2 -Partikeldichte innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Deckschicht wesentlich höher im Vergleich zu den Versuchsbedingungen in statischer Luft ist. Die Partikel reichern sich demnach bevorzugt auf der Oberfläche an. Bei $p_{H_2O} = 473,3$ mbar ist die Oberfläche nahezu vollständig von Zr-Oxidpartikeln ($m\text{-ZrO}_2$ und ZrSiO_4) bedeckt. Der Zusammenhang zwischen p_{H_2O} und Oxidschichtdicken ist im Detail in Abbildung 7.22 für

die äußere $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht sowie für die Ausscheidungstiefe der inneren Oxidationszone dargestellt.

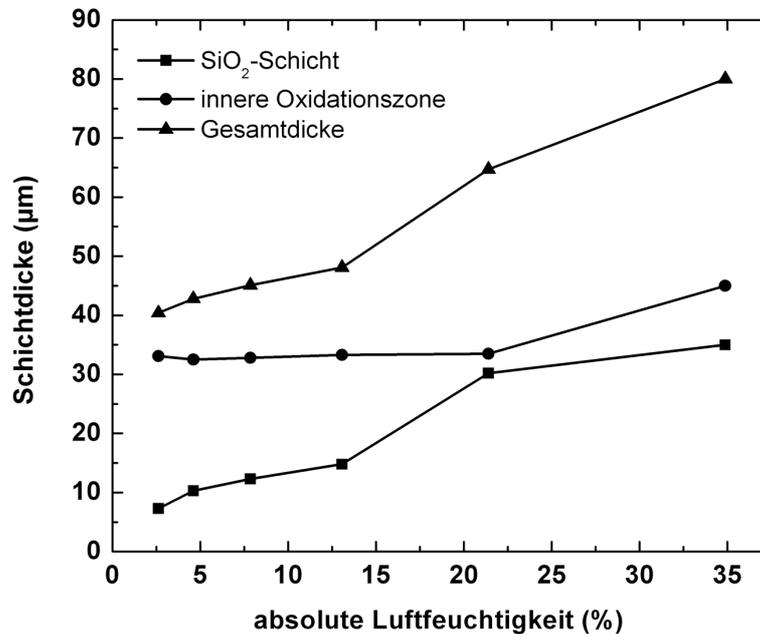


Abbildung 7.22: Entwicklung der Oxidschichtdicken als Funktion der absoluten Luftfeuchtigkeit der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr nach Oxidation bei 1100 °C.

Während die Dicke der äußeren $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht mit zunehmendem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ näherungsweise proportional zunimmt (zunächst bei konstanter Steigung, oberhalb $p_{\text{H}_2\text{O}} = 311,5$ mbar mit erhöhter Rate), bleibt die Ausscheidungstiefe der inneren Oxidation bis einschließlich $p_{\text{H}_2\text{O}} = 311,5$ mbar unverändert. Erst bei einem $p_{\text{H}_2\text{O}} = 473,3$ mbar erfolgt ein Anstieg von im Mittel 33 µm auf 45 µm.

Um eine mögliche, durch erhöhte Wasserdampfkonzentration ausgelöste Phasenumwandlung von SiO_2 zu überprüfen, werden Röntgendiffraktogramme von in Luft bzw. bei einem $p_{\text{H}_2\text{O}} = 473,3$ mbar oxidierten Proben der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr verglichen (s. Abbildung 7.23 auf der nächsten Seite).

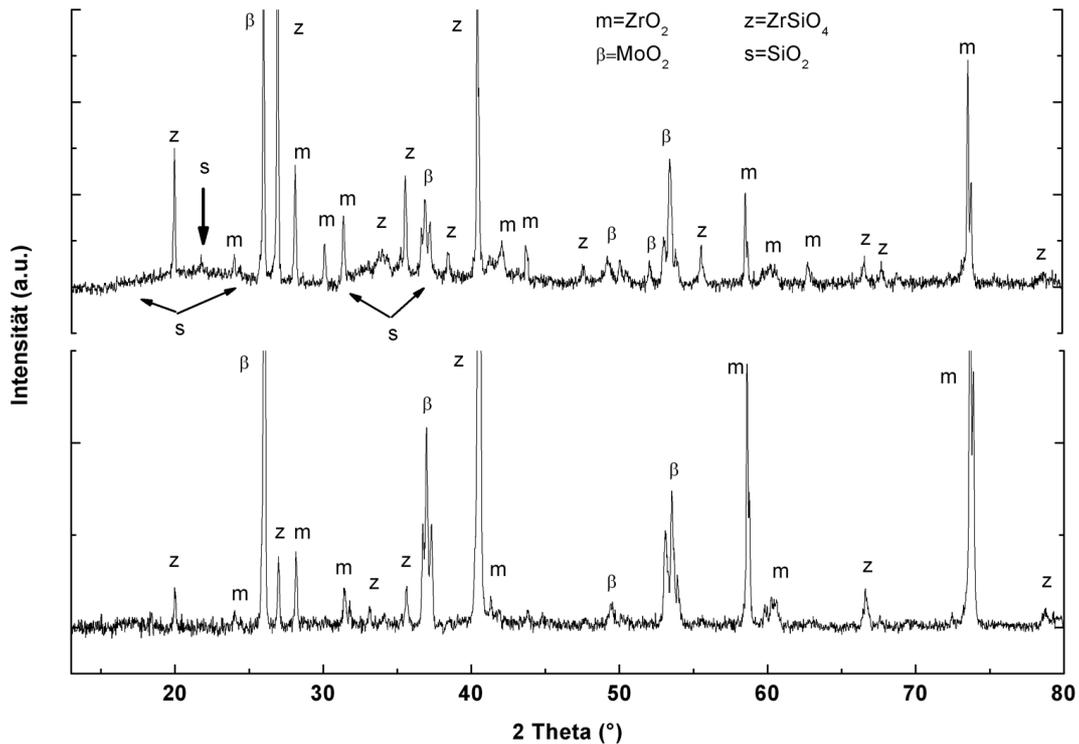


Abbildung 7.23: Röntgendiffraktogramme bei 1100 °C/150 h oxidierten Oberflächen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr: Referenz statische Laborluft (unten) und $p_{H_2O} = 473,3$ mbar (oben).

Beide Probenoberflächen zeigen grundsätzlich m-ZrO₂, ZrSiO₄ sowie Rückstände von MoO₂. Das Röntgenspektrum der in Wasserdampf oxidierten Probe (oberes Diffraktogramm) deutet im Unterschied zur in Luft oxidierten Referenzprobe (unteres Diffraktogramm) im Bereich zwischen $2\Theta = 15\text{-}25^\circ$ und $2\Theta = 30\text{-}40^\circ$ auf nanokristallines SiO₂ hin. Weiterhin ist in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben bei $2\Theta=21,7^\circ$ ein für α -SiO₂ charakteristischer Reflex nachweisbar. Gemäß der experimentellen Untersuchungen an SiC durch OPILA wurde die einsetzende Kristallisation von SiO₂ in Wasserdampf-atmosphäre bereits bei 1100 °C festgestellt [230].

7.2.3 Diskussion des Einflusses von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken bei 1100 °C führen im Vergleich zu den in statischer Laborluft zu beobachtenden Vorgängen zu zwei wesentlichen Beobachtungen. Zum Einen steigt mit zunehmendem p_{H_2O} der anfänglichen Masseverlust, der als direkte Folge die Ausbildung zunehmend dickerer SiO₂·B₂O₃-Schichten bewirkt. Zum Anderen kommt es bei p_{H_2O} von 311,5 mbar und darüber hinaus zu einem Anstieg der Oxidationsrate k'_{pv} während der stationären Oxidation.

Thermodynamische Berechnungen (s. Abbildung 7.24 auf der nächsten Seite) unter gleichzeitiger Berücksichtigung oxidischer und in Wasserdampf-atmosphäre stabiler korrosiver Spe-

zies zeigen, dass Hydroxide auf Basis von Molybdän und Bor im Vergleich zu ihren entsprechenden Oxiden deutlich höhere Dampfdrücke und demnach höhere Verdampfungsraten besitzen.

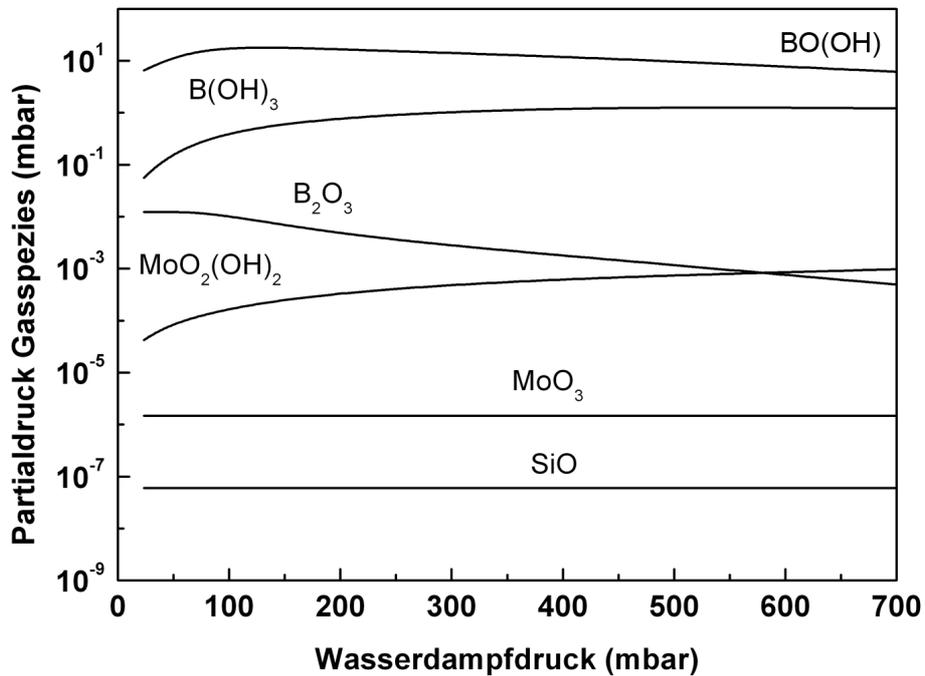
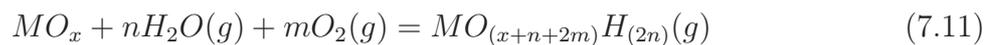
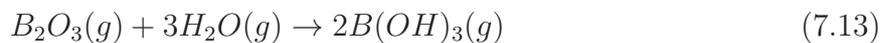
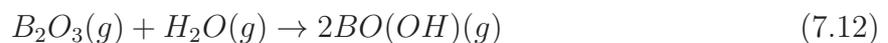


Abbildung 7.24: Berechnete Dampfdrücke der in Wasserdampfatmosphäre relevanten Gasspezies.

Die Bildung hydroxidischer Spezies findet grundsätzlich über Reaktion des Oxides mit Wasserdampf statt. Ein allgemeines Reaktionsschema stellt sich wie folgt dar [231]:



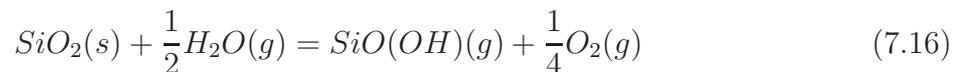
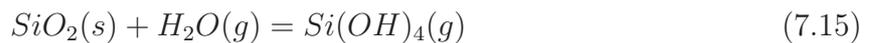
Dem Schema aus Gleichung (7.11) folgend kommt es zur Reaktion von gasförmigem B₂O₃ und MoO₃ mit Wasserdampf gemäß der folgenden Reaktionsgleichungen:



Für den erhöhten anfänglichen Masseverlust bzw. die schnelle Passivierung der SiO₂·B₂O₃-Schicht innerhalb der ersten Minuten der Oxidation ist aufgrund der hohen Partialdrücke der Reaktionen (7.12) - (7.14) anzunehmen, dass Masseverlust und Deckschichtbildung zunächst simultan ablaufen. Der durch MoO₂(OH)₂ mit zunehmendem p_{H_2O} erhöhte Materialverlust führt gleichzeitig zu einer höheren SiO₂- bzw. B₂O₃-Konzentration, die auf der Oberfläche zurückgelassen wird und flächige Bildung von Borsilikatglas ermöglicht. B₂O₃ bewirkt

in gewohnter Weise eine reduzierte Viskosität, die dank des erhöhten Verlusts von B_2O_3 in Form von Bor-Hydroxid nur von vergleichsweise kurzer Dauer ist. Die schnelle Verarmung der Borsilikatschicht an B_2O_3 reduziert die Sauerstoffdiffusion und erklärt die bis zu $p_{H_2O} = 199,1$ mbar geringen Oxidationsraten. Dieser Effekt ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem durch OPILA beschriebenen Oxidationsverhalten von SiC [230].

Da bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit mit Luft als Trägergas für Wasserdampf gearbeitet wurde, können durch Luftsauerstoff oder Wasserdampf ausgelöste Effekte nicht explizit voneinander separiert werden. Es ist zu vermuten, dass durch die $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht diffundierende OH^- -Ionen bzw. molekularen Wasserdampf erhöhte Oxidationsraten für p_{H_2O} oberhalb von 311,5 mbar verursachen. Bei geringerem Wasserdampfgehalt ist davon auszugehen, dass durch die hohe Wasserdampföslichkeit der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht bei gleichzeitig im Vergleich zu molekularem Sauerstoff geringerer Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsdauer von 150 h noch kein signifikant korrosiver Einfluss seitens des Substratwerkstoffs stattfindet. Die bei p_{H_2O} oberhalb von 311,5 mbar zu beobachtende erhöhte Oxidationsrate hingegen wird auf die Bildung von Silizium-Hydroxid zurückgeführt. Die Umwandlung von SiO_2 in Si-Hydroxid erfolgt allgemein über die beiden folgenden Reaktionsschritte:



Allerdings wird die Reaktionsgleichung (7.16) erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1300 °C favorisiert [230]. Insbesondere können erhöhte Oxidationsraten im stationären Oxidationsstadium nicht auf flüchtige Mo-haltige Spezies zurückgeführt werden, da durch EDS-Analysen kein Nachweis von Molybdän innerhalb der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht möglich ist.

Die bei 1100 °C einsetzende Phasenumwandlung von amorphem SiO_2 zu α - SiO_2 ist als Ursache für erhöhte Oxidationsraten vor dem Hintergrund auszuschließen, dass die Sauerstoffdiffusion durch kristallines SiO_2 im Vergleich zu der amorphen Gitterstruktur um ein Vielfaches geringer ist [119]. In diesem Zusammenhang ist allerdings auch davon auszugehen, dass unter thermoyyklischen Versuchsbedingungen erhöhter Materialverlust durch Ablatzungen von der Oxidschicht zu erwarten ist [215].

8 Modellierung und Simulation der inneren Oxidation

In diesem Abschnitt wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Simulationmodell zur Beschreibung der stationären, diffusionskontrollierten Oxidation am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr unter gleichzeitiger Berücksichtigung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes vorgestellt. Die Implementierung des Modells in eine Finite-Elemente-Simulationsumgebung wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf durchgeführt und hat ihre historischen Wurzeln in der Rechner gestützten Beschreibung von Diffusionsprozessen mit Phasenumwandlung unter Bildung von Ausscheidungen zunächst von Aufkohlungsprozessen an Stählen, der inneren Nitrierung von Nickelbasis-Legierungen und der inneren Oxidation von Chromstählen am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen. Die modellmäßige Beschreibung fand in diesem Zusammenhang unter Verwendung einer Finiten-Differenzen-Technik zur numerischen Lösung der Diffusionsgleichung unter Einbindung der thermodynamischen Subroutine ChemApp¹ in Form des Computerprogramms InCorr statt [205, 233, 234].

Innerhalb von InCorr wird die Legierungsmikrostruktur der Korngrenzen zweidimensional und idealisiert in Form rechteckiger Flächen abgebildet. Da die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel gezeigt haben, dass im Rahmen des Oxidationsverhaltens von Mo-Si-B-Legierungen die Legierungsmikrostruktur ein Oxidationsraten bestimmender Einflussfaktor ist und vor dem Hintergrund, dass die unterschiedlichen Phasen im Oxidationsprozess individuelle Eigenschaften zeigen, soll die Simulation innerer Oxidationsvorgänge explizit die Legierungsmikrostruktur berücksichtigen.

Zu diesem Zweck bietet sich die Finite-Elemente-Methode an, die es ermöglicht, komplexe Geometrien in hoher Übereinstimmung mit dem real hochaufgelösten Abbild einer Mikrostruktur für den zwei- oder dreidimensionalen Fall zu betrachten. Im Rahmen dieser Arbeit soll zu diesem Zweck die kommerziell erhältliche FEM-Software COMSOL Multiphysics 3.5a² als Basis zur Diskretisierung der Mikrostruktur und Lösen der Diffusionsgleichung zum Einsatz kommen. Die Berücksichtigung der Gleichgewichtsthermodynamik findet in zu InCorr ähnlicher Weise statt.

Die Simulation der inneren Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen ist von zusätzlicher praktischer Bedeutung im Hinblick auf eine Abschätzung der Lebensdauer der Legierung bzw. des Bauteils unter Einsatzbedingungen bei 1100 °C und darüber hinaus. Im Rahmen die-

¹GTT-Technologies Herzogenrath, www.gtt-technologies.de/

²COMSOL Multiphysics GmbH, www.comsol.de/

ses Kapitels werden zwei Kernfragen unter Einsatz von Simulationswerkzeugen und unter Berücksichtigung der experimentellen Erkenntnisse gestellt. Zum Einen wird eine die experimentelle Seite ergänzende Bewertung des Einflusses der Legierungsmikrostruktur vorgenommen bzw. eine Abschätzung vorgenommen, wie sich die einzelnen Phasen während der inneren Oxidation verhalten. Zum Anderen wird gezielt der Einfluss der Zusammensetzung der Borsilikatschicht auf die Diffusionseigenschaften des Sauerstoffs betrachtet. Die notwendigen Modellvariablen werden im Rahmen der Abbildung der inneren Oxidation ausschließlich aufgrund vorhandener Literaturdaten, d.h. nicht unter Bezugnahme auf eigene experimentelle Beobachtungen festgelegt.

8.1 Vorbetrachtungen und Modellannahmen

Innerhalb dieses Abschnitts werden die für die Implementierung der inneren Oxidation in das Simulationsmodell relevanten chemisch-metallphysikalischen Randbedingungen unter Bezugnahme auf den aktuellen Stand der Literatur identifiziert. Unter Einbeziehung der durch eigene Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ist zwischen reaktions- und diffusionskontrollierten Vorgängen zu unterscheiden, die im stationären Oxidationsstadium nicht vollständig voneinander getrennt werden können. So ist im stationären Oxidationsstadium anzunehmen, dass Verdampfungsprozesse durch Freisetzung von B_2O_3 und Diffusionsprozesse, d.h. Bildung von Ausscheidungen, simultan stattfinden, wie im Folgenden für eine Temperatur von 1100 °C gezeigt wird.

Rahmenbedingungen unter Berücksichtigung des Standes der Literatur

Abbildung 8.1 auf der nächsten Seite zeigt die flächenbezogene Verdampfungsrate von B_2O_3 in Form einer Arrhenius-Darstellung. Grundsätzlich ist festzustellen, dass bei Temperaturen oberhalb von 800 °C mit zunehmender Temperatur die Verdampfungsrate exponentiell ansteigt, wie die von COFER et al. entnommenen und extrapolierten Daten zeigen [166]. Bei 1100 °C tritt so bereits eine mittlere Verdampfungsrate von $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ auf. In grober Näherung bedeutet dieser Umstand, dass eine Probe mit einer durchschnittlichen Oberfläche von $1,5\text{ cm}^2$ bei einer anfänglichen Zusammensetzung der Borsilikatschicht von 33% B_2O_3 ($\rho = 1,83\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und einer Dicke der Borsilikatschicht von konstant $12\text{ }\mu\text{m}$ ($V \approx 1,8\cdot 10^{-3}\text{ cm}^3$), d.h. mit einem Masseanteil des B_2O_3 von 1,1 mg, bereits innerhalb von einer Stunde in oxidierender Umgebung nahezu vollständig an B_2O_3 verarmt.

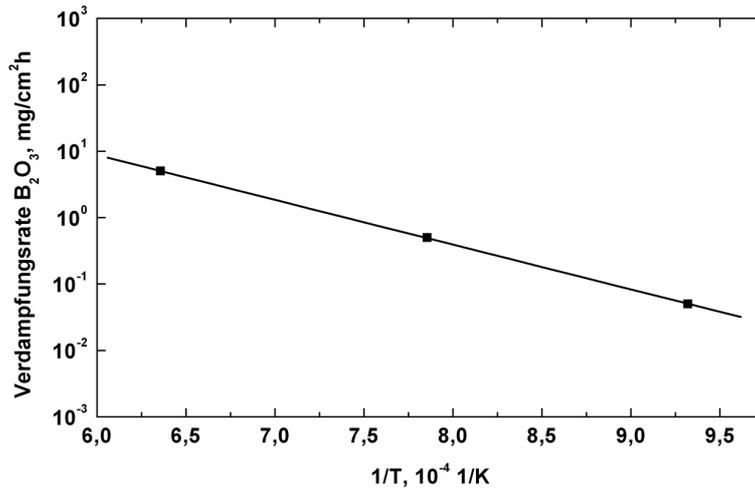


Abbildung 8.1: Arrhenius-Darstellung der theoretischen Verdampfungsrates von B_2O_3 in Luft [166].

Demgegenüber zeigt Abbildung 8.2 den Einfluss von B_2O_3 auf den Sauerstoffseldiffusionskoeffizienten (gleichmaßen ionische und molekulare Diffusion berücksichtigt) in amorphem SiO_2 in Form einer Arrhenius-Darstellung. So bewirkt bereits eine geringe B_2O_3 -Konzentration von 1 mol% eine um vier Größenordnungen beschleunigte Diffusion innerhalb der Glasschicht. Bei weiterer Erhöhung über 1 mol% hinaus zeigt sich der Einfluss auf die Sauerstoffseldiffusionsrate wesentlich unempfindlicher. Insofern ist davon auszugehen, dass bereits bei geringen Rückständen von B_2O_3 innerhalb der äußeren Deckschicht einer Mo-Si-B-Legierung mit einer zur Sauerstoffseldiffusion in reinem SiO_2 deutlich abweichenden Diffusionsrate zu rechnen ist.

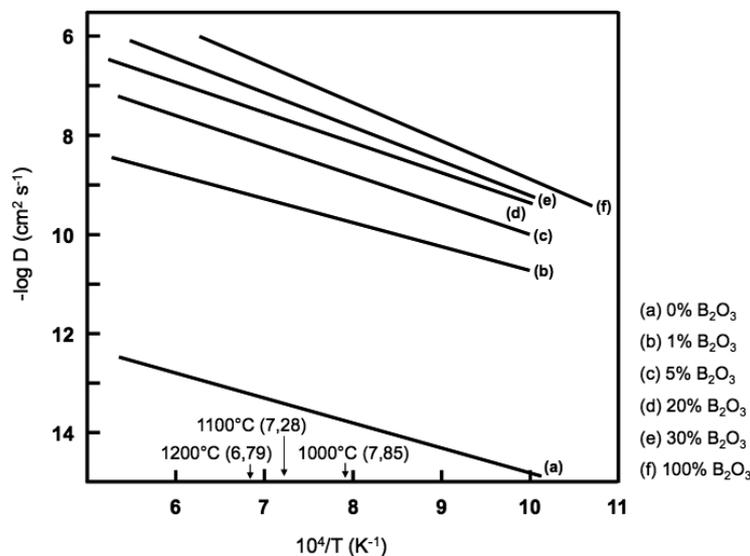


Abbildung 8.2: Arrhenius-Darstellung des Sauerstoffseldiffusionskoeffizienten in $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Glas (B_2O_3 -Konzentration in mol%) [165].

Neben der Diffusion von Sauerstoff in $SiO_2 \cdot B_2O_3$ ist zu einer realitätsnahen Beschreibung der inneren Oxidationsvorgänge auch die Sauerstoffseldiffusionsrate innerhalb der Legierung

von Interesse. Weiterhin ist davon auszugehen, dass auch Diffusionsvorgänge der einzelnen Legierungselemente in die Borsilikatschicht zu berücksichtigen sind. Allerdings zeigt sich, dass die Datenbasis hinsichtlich Oxidationsvorgängen in Molybdänbasis-Legierungen und Siliziden stark beschränkt ist. Tabelle 8.1 fasst die seitens der Literatur zu entnehmenden Diffusionsdaten zusammen [69, 235–237].

Untersuchungen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Mo-Si-B-Legierungen existieren bisher nur in Form der Arbeit von SUPATARAWANICH et al., die jedoch grundsätzlich von aus Experimenten gewonnenen effektiven Größen bezogen auf die in Tabelle 8.1 angegebene Legierungszusammensetzung bei konstanter Temperatur von 1100 °C ausgeht. Grundsätzlich zeigen die ermittelten Daten jedoch qualitative Effekte, die für die Modellierung innerhalb dieser Arbeit durchaus von Relevanz sind. Dies betrifft insbesondere die innere Oxidation von Silizium und Bor unter Auflösung der intermetallischen Phasen im Zwischenbereich Substrat und Borsilikatschicht. So wurde durch Messung der Konzentrationsprofile mittels Mikrosonde gezeigt, dass die Zwischenschicht weitestgehend durch die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff wächst, während die Auswärtsdiffusion von Molybdän und Silizium bei 1100 °C um mehr als eine Größenordnung geringer ist, insofern seitens des Schichtwachstums vernachlässigt werden kann [69].

Tabelle 8.1: Interdiffusionskoeffizienten von im Rahmen der Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen relevanter Spezies.

Volumendiffusion	D bzw. $D_0(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	Q (kJ·mol ⁻¹)	Bemerkung	Quelle
D_{Si}^{Mo}	$D=7,7\cdot 10^{-18}$		Mo-13Si-13B, 1100 °C	[69]
D_B^{Mo}	$D=8,7\cdot 10^{-14}$		Mo-13Si-13B, 1100 °C	[69]
D_O^{Mo}	$D=1,7\cdot 10^{-18}$		Mo-13Si-13B, 1100 °C	[69]
D_O^{Mo}	$D_0=2,8\cdot 10^{-2}$	105,2		[237]
$D_B^{SiO_2}$	$D=2,2\cdot 10^{-20}$		1100 °C	[235]
$D_{Si}^{SiO_2}$	$D=2,0\cdot 10^{-18}$		> 1200 °C	[236]

Das bereits angeführte Rechenbeispiel zur Verdampfung von B_2O_3 bei 1100 °C zeigt, dass die Borsilikatschicht bei 1100 °C bereits in kurzer Zeit nahezu zu 100% aus amorphem SiO_2 besteht. Grundsätzlich ist allerdings mit einer ebenfalls zu berücksichtigenden Diffusionsrate von Bor aus dem Substratwerkstoff in die $SiO_2\cdot B_2O_3$ -Schicht zu rechnen (s. Tabelle 8.1), die aufgrund der Sensitivität gegenüber Verunreinigungen, im Unterschied zur Auswärtsdiffusion von Molybdän, nicht vernachlässigt werden kann.

Hochaufgelöste EDS-Messungen über den Querschnitt der Borsilikatdeckschicht haben gezeigt, dass durchaus auch nach 1000 h Oxidation eine Borkonzentration im Bereich von 1 at.% detektiert werden kann. Diese liegt nicht gleichverteilt über der Borsilikatschicht vor, sondern weist einen Gradienten auf, was bereits in ähnlicher Weise von REZAIE et al. am Beispiel von ZrB_2 -SiC-Kompositwerkstoffen nachgewiesen wurde [37]. Im oberflächennahen Bereich bildet sich infolge der Verdampfung von B_2O_3 eine Verarmungszone. Zwischen Verdampfung von B_2O_3 und Nachdiffusion stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, welches die Diffusionseigenschaften innerhalb der Borsilikatschicht bestimmt. Es ist daher

davon auszugehen, dass wenngleich die Reaktionskinetik deutlich die Diffusionskinetik überwiegt, weiterhin ein nachweisbarer Anteil an B_2O_3 auch nach langen Oxidationszeiten in der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht bei 1100 °C vorliegt.

Bei der Simulation der inneren Oxidation von Mo-Si-B-Legierungen unter der Bezugnahme auf Oxidationsuntersuchungen an $MoSi_2$ ist davon auszugehen, dass der Effekt der Korngrenzoxidation vernachlässigbar ist. Dieser tritt besonders bei polykristallinem $MoSi_2$ im „Pesting“-Temperaturbereich auf, ermöglicht er doch das Eindringen von Sauerstoff über die Korngrenzen [142]. Diese Feststellung ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den in Kapitel 6 gezeigten TEM-Untersuchungen im Bereich der inneren Oxidationszone. Weiterhin wird bei den Modellannahmen davon ausgegangen, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Silizidphasen aufgrund ihres nahezu stöchiometrischen Ausbaus eine vernachlässigbar geringe Sauerstofflöslichkeit aufweisen [238, 239].

Modellannahmen

Aufgrund der Auswertung der Literaturdaten und dem übereinstimmenden Abgleich experimenteller Befunde dieser Arbeit werden für die Modellierung und Simulation innerer Oxidationsvorgänge am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr zusammenfassend folgende Annahmen getroffen:

- Isotherme und isobare Umgebungsbedingungen (1100 °C, 1 bar) sowie
- diffusionskontrollierter Ablauf aller Prozesse. Die Randbedingung der konstanten Sauerstoffkonzentration an der Grenzschicht Borsilikat/Luft ergibt sich aus der maximalen Sauerstofflöslichkeit im Mo(MK).
- Die $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Deckschicht zu Anfang der Oxidation ist entsprechend des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes sauerstoffgesättigt,
- die B_2O_3 -Konzentration innerhalb der Borsilikatschicht liegt statisch gleichverteilt und zeitlich konstant vor sowie
- Vernachlässigung der chemischen Diffusion und der Selbstdiffusion von Molybdän, Silizium und Bor im Substratwerkstoff und innerhalb der Borsilikatschicht,
- die Dicke der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht wird als zeitlich konstant angenommen,
- Vernachlässigung der Sauerstofflöslichkeit in den intermetallischen Phasen und
- Vernachlässigung beschleunigter Korngrenzdiffusionsprozesse bzw. Diffusion durch Ausscheidungen.

8.2 Implementierung

Zur Implementierung, Diskretisierung und Lösung der Diffusionsgleichung wurde die Finite-Elemente-Methode im Rahmen der Software COMSOL verwendet. Die FEM ist eine besonders flexible Diskretisierungsmethode mit dem Vorteil, dass sie sich für beliebig komplexe Geometrien eignet.

Um aus den kontinuierlichen Gleichungen einen Satz diskreter, algebraischer Gleichungen zu konstruieren, die sich mit einem Rechner lösen lassen, wird das betrachtete Gebiet in eine große Anzahl kleiner Teilgebiete, Elemente genannt, zerlegt, die innerhalb dieser Arbeit die Form von Dreiecken haben.

Die gesuchte Lösung wird durch eine Funktion angenähert, die auf jedem der Elemente linear verläuft. Ist die Anzahl der Elemente groß genug, kann man sich auf diese Weise der wahren Lösung sehr gut annähern. Zwar zeigt die Finite-Differenzen-Technik unter Verwendung eines Crank-Nicholson-Verfahrens eine ähnlich hohe mathematische Stabilität und ist eine gute Näherung der realen Lösung, seitens der Abbildung sind jedoch streng genommen nur rechteckige Strukturen möglich [113, 205, 240].

Modellmäßige Behandlung der Oxidationskinetik und -thermodynamik

Die zeitabhängige Diffusion der mobilen Komponenten über die Mikrostruktur wird in Form einer parabolischen partiellen Differentialgleichung numerisch mittels der in COMSOL bereitgestellten Algorithmen (z.B. PARDISO³, UMFPACK⁴) gelöst:

$$\frac{dc_j}{dt} = -\text{div}(D_j^i(T)\nabla c_j) \quad (8.1)$$

Darin bedeuten c_j die Konzentration der Spezies j in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $D_j^i(T)$ der Diffusionskoeffizient der Spezies j in Phase i in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird dieser in Form eines Arrhenius-Ausdrucks dargestellt, sofern Literaturdaten vorhanden sind:

$$D_j^i(T) = D_{j,i}^0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (8.2)$$

Dabei stellt $D_{j,i}^0$ den Frequenzfaktor der diffundierenden Spezies j in Phase i in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ dar und Q die Aktivierungsenergie in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, T die Temperatur in K und R die allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Die Diffusivität von Silizium und Bor in Legierung und Oxidphasen wurde im Vergleich zur Sauerstoffdiffusion als vernachlässigbar klein angenommen aufgrund von Schwierigkeiten bei der modellmäßigen Umsetzung, die eine sich permanent bewegende Grenzfläche einfordert. Die Diffusionsrate dieser Elemente wird in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ gleich Null gesetzt. Oxide verhalten sich, wenn einmal gebildet, immobil. Weiterhin wird die Anwesenheit einer bereits existierenden deckenden Borsilikatschicht vorausgesetzt.

³PARDISO Solver Project, www.pardiso-project.org/

⁴University of Florida, www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack/

Um Ausscheidungsreaktionen zu berücksichtigen, werden die berechneten Konzentrationen nach jedem Diffusionsschritt mittels eines Software-Links der thermodynamischen Subroutine ChemApp übergeben. Diese berechnet in Abhängigkeit von Temperatur und Druck die Konzentrationen der beteiligten Spezies im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht gemäß Gleichung (3.4). Für den Fall stabiler Ausscheidungen werden die aus dem vorherigen Diffusionsschritt erhaltenen Konzentrationen entsprechend korrigiert und für den nächsten Schritt berücksichtigt.

Die Diffusions- und thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen werden pro Zeitintervall für alle Orte durchgeführt, wobei jeweils die Konzentrationen des vorangegangenen Zeitschritts die Berechnungsgrundlage bilden. ChemApp basiert auf der CALPHAD-Methode zur mathematischen Beschreibung der GIBBSschen freien Enthalpie. Die thermodynamischen Eigenschaften innerhalb der Phasen werden über eine Vielzahl an Modellen der idealen und nicht-idealen Lösung abgeschätzt, die bereits in anderen Arbeiten ausführlich diskutiert wurden [205, 234, 241].

Abschätzung der Oxidationsrate in den intermetallischen Phasen

Vor der Implementierung der realen Mikrostruktur als wesentlicher, das Oxidationsverhalten beeinflussender, Faktor soll eine Abschätzung vorgenommen werden, inwieweit das Oxidationsverhalten der intermetallischen Phasen Mo_3Si und T2 durch eine variable B_2O_3 -Konzentration innerhalb der $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. der Schichtdicke im Allgemeinen beeinflusst wird. Die notwendigen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch die Borsilikat-schicht mit unterschiedlichen B_2O_3 -Konzentrationen wurden aus den Daten in Abbildung 8.2 auf Seite 145 linear interpoliert.

Bezogen auf eine Dicke der äußeren Borsilikat-schicht von $12\ \mu\text{m}$, was den tatsächlichen experimentellen Messdaten entspricht, zeigt Abbildung 8.3 auf der nächsten Seite den Fortschritt der Oxidationsfront als Funktion der Zeit für eine vollständig aus SiO_2 bestehende Deckschicht bis zu einer B_2O_3 -Konzentration von 1 at.%. Geht man von den im vorherigen Abschnitt getroffenen Modellannahmen aus, führt dies bei einer B_2O_3 -Konzentration der Borsilikat-schicht von 1 at.% bereits nach 1000 h Oxidation bei $1100\ \text{°C}$ zu einer um den Faktor Sieben höheren Oxidationstiefe innerhalb der Mo_3Si -Phase.

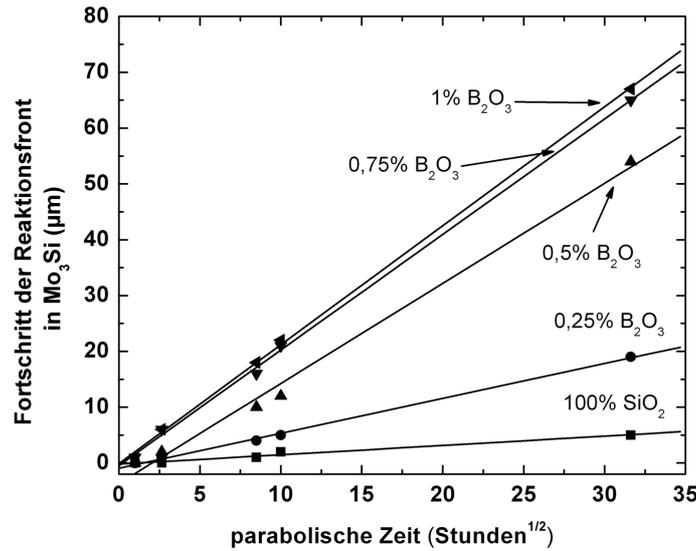


Abbildung 8.3: Simulation des Fortschritts der Oxidationsfront in Mo_3Si als Funktion der parabolischen Oxidationszeit bei verschiedenen B_2O_3 -Konzentrationen.

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.4 (links) für eine fixe Borsilikatschichtdicke von $12\ \mu\text{m}$ nach 1000 h Oxidation bei $1100\ ^\circ\text{C}$ als Funktion der B_2O_3 -Konzentration für beide intermetallische Phasen dargestellt. Grundsätzlich gestalten sich die Berechnungsergebnisse für die T2-Phase ähnlich. Diese weisen nur eine etwas geringere Oxidationstiefe auf in Folge der für die Reaktion mit Sauerstoff zur Verfügung stehenden höheren Silizium- bzw. Borkonzentration. Um den Einfluss einer variablen Dicke der äußeren Borsilikatschicht darzustellen, zeigt Abbildung 8.4 (rechts) den Fortschritt der Oxidationsfront in der Mo_3Si -Phase nach 1000 h als Funktion der Borsilikatschichtdicke unter Berücksichtigung der B_2O_3 -Konzentration. Mit Ausnahme einer B_2O_3 -Konzentration von $0,25\ \text{at.}\%$ ist der Einfluss der Deckschicht jedoch relativ gering ausgeprägt.

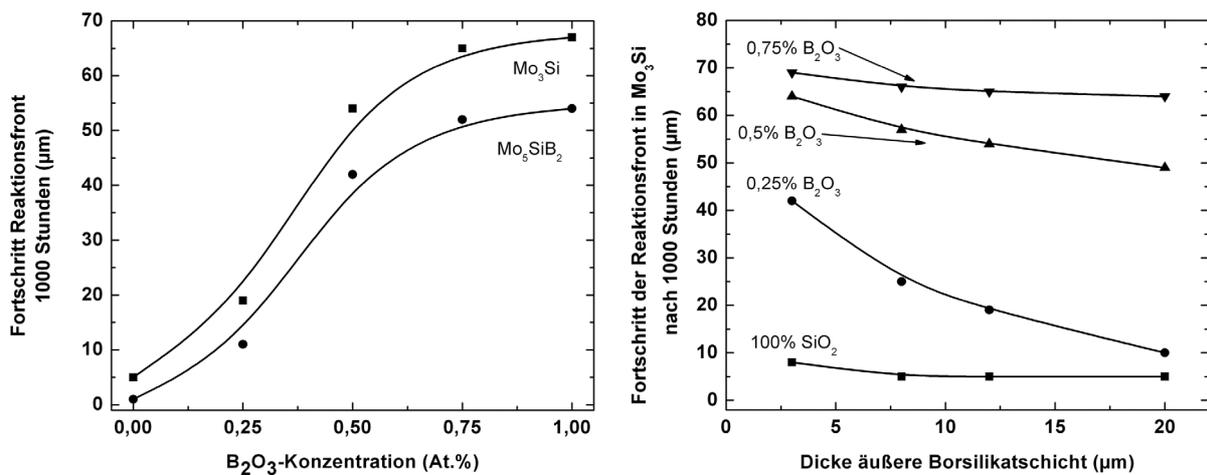


Abbildung 8.4: Simulation des Fortschritts der Oxidationsfront nach 1000 h für Mo_3Si und T2 als Funktion der B_2O_3 -Konzentration (links) und Fortschritt der Oxidationsfront nach 1000 h für Mo_3Si als Funktion der Borsilikatschichtdicke für variable B_2O_3 -Konzentrationen (rechts).

Segmentierung und Implementierung der realen Mikrostruktur

Die Implementierung der realen Mikrostruktur in COMSOL verläuft in mehreren Schritten. Von der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr wird ein repräsentativer Mikrostrukturausschnitt mittels REM ausgewählt (s. Abbildung 8.5 (links)). Für die Simulationsrechnungen wurde eine Fläche der Geometrie von 150 μm in Richtung der voranschreitenden Oxidationsfront und 40 μm Breite angenommen. Über die Grauwerte der drei Phasen Mo(MK)-Mo₃Si-T2 im BSE-Kontrast werden die jeweiligen Phasengrenzen ermittelt.

Die Segmentierung der Phasen wird mittels des Vektorgrafikprogramms Illustrator⁵ durchgeführt (s. Abbildung 8.5 (rechts)). Dieses bietet die Möglichkeit des Datenexportes in ein für COMSOL lesbares Format. Für die Simulation wird angenommen, dass die Phasengrenzen während der Oxidation statisch bleiben und im Bereich der nicht-oxidierten Mikrostruktur keine Vorgänge stattfinden. Nach dem Import des Geometrieobjekts werden in COMSOL den einzelnen Geometrieobjekten thermodynamische und kinetische Eigenschaften in Form von Phasen mit ihren notwendigen Randbedingungen zugewiesen. Für die Geometrieobjekte gelten grundsätzlich periodische Randbedingungen.

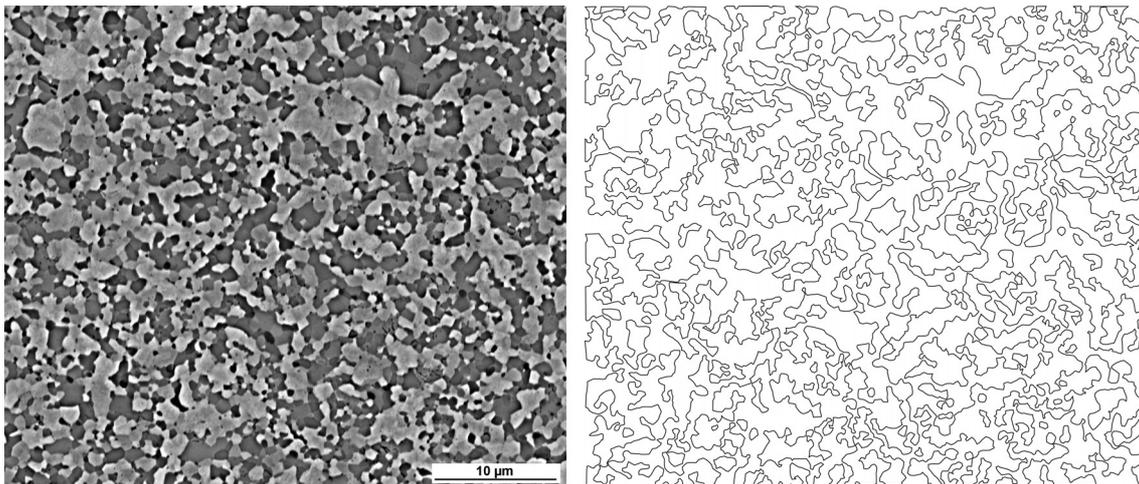


Abbildung 8.5: Reale REM-Mikrostruktur im BSE-Kontrast (links) und Abbild der segmentierten Phasengrenzen der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr (rechts).

Diskretisierung der Mikrostruktur

Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite zeigt einen Ausschnitt der Mikrostruktur mit einer Detailansicht der beteiligten Phasen, durch die ein FEM-Gitter generiert wurde. Für die repräsentative Geometrie besteht dieses aus 220.000 Gitterpunkten. Das Ergebnis der Simulationsrechnungen wird in Form einer 2D-Konzentrationskarte der Verteilung der einzelnen Phasen dargestellt, ähnlich der Ansicht eines REM-Querschliffs. Damit ist die Möglichkeit gegeben, zweidimensionale Darstellungen zur Bewertung des Einflusses der Mikrostruktur und der Phasenverteilung zu simulieren.

⁵Adobe Systems Incorporated, www.adobe.com

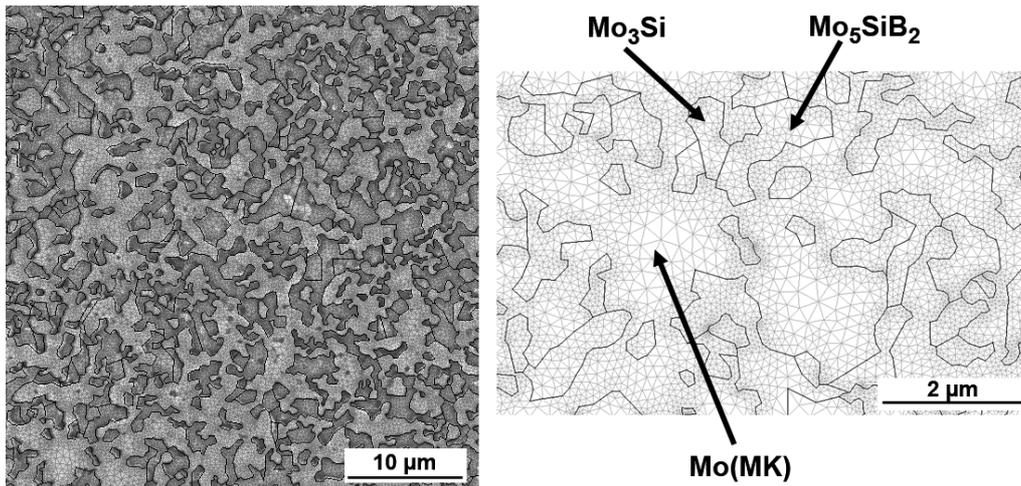


Abbildung 8.6: FEM-Gitter durch Mikrostruktur (links) mit Detailansicht (rechts).

8.3 Simulation vor dem Hintergrund experimenteller Ergebnisse

Nachfolgend sind die 2D-Simulationsergebnisse unter Berücksichtigung der realen Mikrostruktur aus Mo(MK)-Mo₃Si-T2 in Form des repräsentativen Mikrostrukturausschnittes (s. Abbildung 8.6) und unter der Annahme einer vor Simulationsbeginn vorhandenen 12 µm dicken SiO₂·B₂O₃-Schicht dargestellt. Dazu ist anzumerken, dass die Darstellungsweise nicht der tatsächlichen lokalen Verteilung der Oxidpartikel entspricht. Diese liegen in der Realität in Form feiner Ausscheidungen in der Zone der inneren Oxidation vor (s. Abbildung 6.10 auf Seite 90). Dieser Umstand kann mit der hier verwendeten Simulationsmethodik nicht berücksichtigt werden. Die nachfolgend dargestellten farblichen Verläufe entsprechen einer mittleren Konzentration der Oxide SiO₂ und B₂O₃. Ein Wert von Eins stellt demnach den Maximalwert dar.

In Abbildung 8.7 auf der nächsten Seite ist für eine Zeit von 1000 h der Einfluss der B₂O₃-Gleichgewichtskonzentration in der Borsilikatschicht in Form eines 2D-Konzentrationsprofils dargestellt. Dieses verdeutlicht den Einfluss der B₂O₃-Gleichgewichtskonzentration in der äußeren SiO₂·B₂O₃-Schicht in anschaulicher Weise. Neben einer zu 100% aus amorphem SiO₂ bestehenden Deckschicht wurden unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen berücksichtigt. Bereits die relativ geringe B₂O₃-Konzentration von 0,25 at.% bewirkt einen Anstieg der Ausscheidungstiefe um den Faktor Vier. Dieses zeigt in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten den Einfluss der Mikrostruktur und der parallel zur Oberfläche verlaufenden Zone der inneren Oxidation. Die intermetallischen Phasen führen zu deutlich verminderter Oxidationstiefe, agieren demnach in Form einer Blockade. Die in Abbildung 8.8 auf der nächsten Seite dargestellten Simulationsergebnisse zeigen bei konstanter B₂O₃-Gleichgewichtskonzentration von 0,5% den zeitlichen Fortschritt der Ausscheidungsfront der inneren Oxidationszone unter Annahme parabolischer Oxidationskinetik bei sehr guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten.

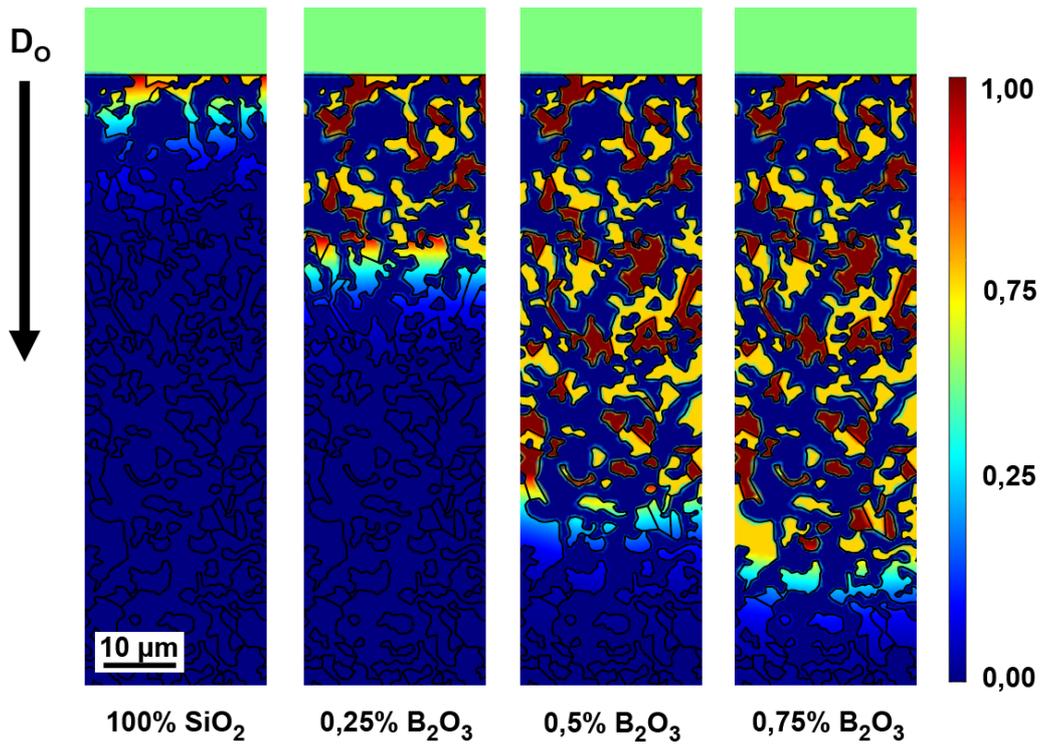


Abbildung 8.7: Simulation der relativen Verteilung von SiO_2 und B_2O_3 unter der Voraussetzung einer Schichtdicke von 12 μm bei 1100 $^\circ\text{C}$ /1000 h als Funktion der B_2O_3 -Konzentration (die Werte des Maßstabsbalken zeigen die normalisierte Verteilung der Phasen $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ bezogen auf den Maximalwert).

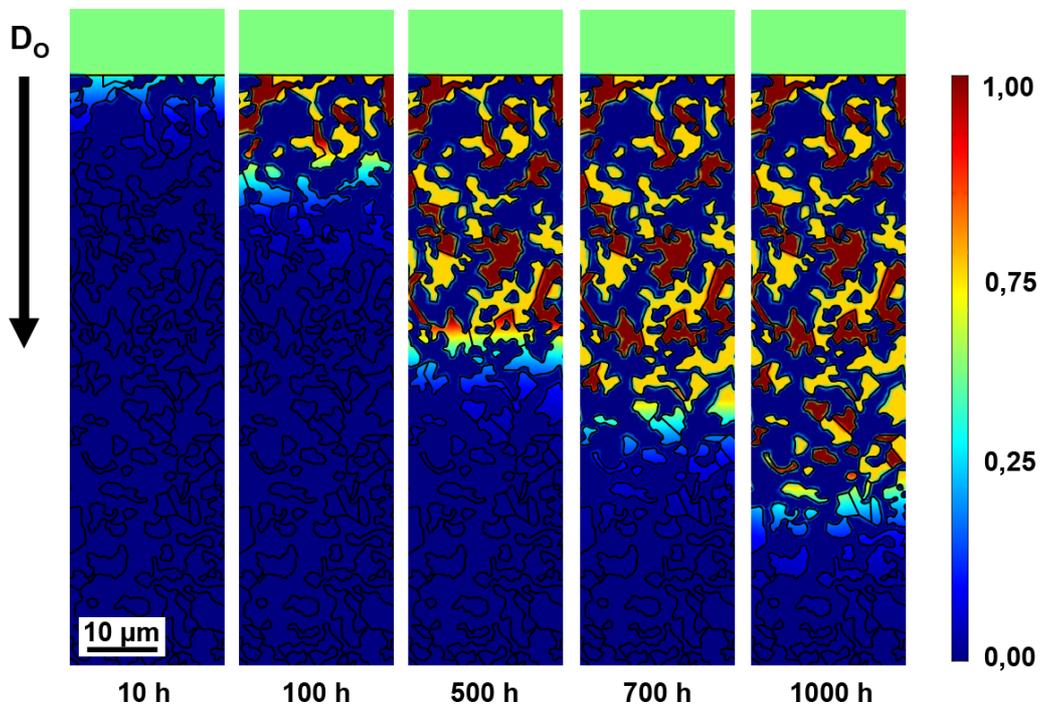


Abbildung 8.8: Simulation der relativen Verteilung von SiO_2 und B_2O_3 unter der Voraussetzung einer äußeren Schichtdicke von 12 μm bei 1100 $^\circ\text{C}$ / B_2O_3 -Konzentration von 0,5 mol% als Funktion der Zeit (Maßstabsbalken wie Abbildung 8.7).

9 Zusammenfassende Diskussion

Aufgrund der Vielzahl verschiedenartiger Untersuchungen werden die wesentlichen Beobachtungen und Erkenntnisse zusammenfassend diskutiert. Dabei wird eine Unterscheidung hinsichtlich grundlegender Oxidationsmechanismen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagen bzw. diskutiert wurden und dem Einfluss zusätzlicher Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen getroffen. Die Oxidationsmechanismen hängen im Wesentlichen von der Legierungsmikrostruktur und Phasenverteilung, der Temperatur, dem individuellen Beitrag der Phasen und Legierungselemente sowie der Umgebungsatmosphäre ab. Der inneren Oxidation von Silizium und Bor kommt eine zusätzliche wesentliche Bedeutung zu, die durch numerische Simulation abgebildet wird.

9.1 Oxidationsmechanismen ternärer Mo-Si-B-Legierungen

Einfluss der Legierungsmikrostruktur und Phasenverteilung

Mechanistische Untersuchungen an drei Mo-Si-B-Legierungen mit variabler Konzentration der Legierungselemente Silizium und Bor im ternären Phasengebiet Mo(MK)-Mo₃Si-T2 zeigen eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 1000-1300 °C, die im hohen Maße von Mikrostruktur und Phasenverteilung abhängt. Sofern der Anteil der Mo(MK)-Phase 50 vol.% nicht übersteigt, ist Passivierung bis 1300 °C möglich. Die Schutzwirkung beruht auf der Ausbildung einer Borsilikatglasschicht, die sich unter Verdampfung von Matrix-Molybdän in Form von MoO₃ flächig auf der Oberfläche ausbildet. Dieser mit einem anfänglichen erhöhten Masseverlust verbundene Prozess ist notwendig, um zwischen SiO₂ und B₂O₃ die Bildung der SiO₂-B₂O₃-Oberflächenschicht zu ermöglichen.

Wesentliches Kriterium bei der Schichtausbildung ist die Versiegelung der Oberfläche innerhalb der ersten Minuten. Dabei nehmen die intermetallischen Phasen eine Schlüsselrolle durch Aufbau einer Barriere und Bereitstellung von Silizium und Bor ein. Verdampfung von MoO₃ kann in Folge der diffusionsdichten Deckschicht nicht in das Substratmaterial voranschreiten und beschränkt sich auf einen oberflächennahen Prozess. Am Beispiel der Legierung Mo-6Si-5B mit kontinuierlicher Mo(MK)-Matrix und weitläufigen Abständen zwischen den intermetallischen Phasen führt eine mangelnde Blockadewirkung bei sehr hohen Temperaturen zur Bildung permanenter Eintrittskanäle in das Substratmaterial (s. Abbildung 5.9 auf Seite 72) [148]. Passivierung ist in dieser Situation auch mit zunehmender Oxidationszeit nicht mehr möglich, da der hohe Dampfdruck von MoO₃ flächige Borsilikatverglasung unterbindet. Ähnliches zeigt sich bei Oxidation der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr (s. Kapitel 6,

Abbildung 6.5 auf Seite 84). Hier führt die monoklin-tetragonal Phasenumwandlung bei 1300 °C in den ersten Minuten zur Bildung von Rissen und Mikrokratern, die im weiteren Verlauf nicht verschlossen werden. Stattdessen erfolgt ungehindert Verdampfung von MoO₃ aus dem Substratkern. In diesem Zusammenhang nimmt die Verdampfung von B₂O₃ eine wichtige Funktion ein, wie im weiteren Verlauf dieser zusammenfassenden Diskussion noch gezeigt.

Das Ausmaß des anfänglichen Masseverlusts und der Oxidationsraten während stationärer Oxidation verringert sich mit zunehmendem Anteil an intermetallischen Phasen in der Legierung (s. Abbildung 5.2 auf Seite 60), was über eine Steigerung der Si- und B-Konzentration in der Legierung möglich ist. Dieser Effekt wird jedoch auch bei gleicher Grundlegierungszusammensetzung über eine feinere Verteilung der Phasen innerhalb der Mikrostruktur erzielt. Der Vergleich des Oxidationsverhaltens der Legierungen Mo-9Si-8B und Mo-9Si-8B-1Zr zeigt für die Zr-haltige Legierung bei Temperaturen von 1000-1100 °C einen um den Faktor 2-3 verminderten anfänglichen Masseverlust. Dabei ist die Verteilung der Phasen von Relevanz. Da die Abstände zwischen den Phasen relativ gesehen kleiner sind, wird die flächendeckende Bildung der SiO₂-B₂O₃-Schicht schneller abgeschlossen (s. Abbildung 6.12 auf Seite 93). In diesem Zusammenhang ist die Pulvermetallurgie als Prozessroute der Schmelzmetallurgie aufgrund der weitaus feineren Phasenverteilung zu bevorzugen. Ohne zusätzliche Nachbehandlungsschritte, wie beispielsweise einer Helium-Rascherstarrung führt eine grobphasige schmelzmetallurgische Mikrostruktur bei vergleichbaren Legierungszusammensetzungen zu größerem anfänglichen Masseverlust und höheren Oxidationsraten.

Einfluss der Temperatur

Die systematische Untersuchung des Temperatureinflusses am Beispiel der Legierung Mo-9Si-8B zeigt die Sensitivität des Legierungssystems gegenüber diesem Einflussfaktor. Von 750 °C bis unterhalb von 1000 °C dominiert die reaktionskontrollierte „katastrophale Oxidation“. Ausschließlich bei 1000 °C bis 1300 °C tritt stationäres Verhalten mit geringen Oxidationsraten ein. Temperaturen um 820 °C bilden den Übergangsbereich beider Oxidationsstadien.

Der Bereich erhöhter Temperaturen ist geprägt von der konkurrierenden Bildung von SiO₂ und MoO₃. Bei 750 °C wächst SiO₂ mit langsamer Rate, während oberflächliche Verdampfung von MoO₃ zwar zu dauerhaftem Masseverlust führt, die notwendige vollständige Entfernung von der Oberfläche aber nicht möglich ist. Die träge Oxidationskinetik von SiO₂ bei erhöhten Temperaturen wurde durch Versuche unter sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck nachgewiesen und führten ausschließlich zu innerer Oxidation von Silizium und Bor. In Konsequenz bildet sich ein schwammartiges nicht-schützendes Oxidgemisch aus SiO₂, B₂O₃ und MoO₃.

Dauerhafter Sauerstoffzutritt begünstigt gleichzeitig die kontinuierliche Bildung flüchtiger Oxide. Mit dem Übergang von MoO₃ in den schmelzflüssigen Zustand oberhalb von 795 °C steigt die Verdampfungsrate erheblich und ermöglicht die Ausbildung einer unabhängigen,

jedoch unvollständig geschlossenen Borsilikatschicht [138]. MoO_3 verdampft über die offenkundigen Bereiche kontinuierlich, während unterhalb der Borsilikatschicht Volumenexpansion von MoO_2 zu Abplatzungen mit Rissbildung führt. Der beschriebene Vorgang zeigt Ähnlichkeit zum in der Literatur als „Pesting“ beschriebenen Angriff und Zersetzung der Korngrenzen, beispielsweise bei MoSi_2 , wenngleich beide Phänomene unterschiedliche Ursachen haben. So führen beim klassischen „Pesting“ Defekte in Form von Rissen im Grundmaterial, bei den untersuchten Mo-Si-B-Legierungen mangelnde Deckung der Borsilikatschicht zu dauerhaftem Materialverlust (s. Abbildung 5.3 auf Seite 61). Ein wie beim „Pesting“ zu beobachtender Angriff auf die Korngrenzen wurde nicht festgestellt. So findet lediglich bei sehr hohen Temperaturen unter Anwesenheit einer wirksamen Schutzschicht innere Oxidation statt, dessen Ursache nachfolgend besprochen wird. Oberhalb von 1000 °C ermöglicht die rasche Verdampfung von MoO_3 unter Unterstützung kurzzeitig verringerter Viskosität des Borsilikatglases durch B_2O_3 eine flächendeckende Ausbildung der Borsilikatschicht. Die beschleunigte Reaktionskinetik zu Anfang der Oxidation ist demnach eine notwendige Bedingung für deren Ausbildung.

Individueller Einfluss der Phasen und Legierungselemente

Die am Oxidationsprozess beteiligten Phasen partizipieren unterschiedlichst an der Gesamtreaktion. Die Mo(MK)-Phase zeigt aufgrund mangelhafter Löslichkeit der Elemente Silizium und Bor keine intrinsische Oxidationsbeständigkeit bei den untersuchten Temperaturen. Die Mo_3Si -Phase dient als Siliziumreservoir, verfügt jedoch im einphasigen Zustand unterhalb von 1450 °C über keinen Schutzcharakter aufgrund einer hochporösen SiO_2 -Schicht [135, 148]. Versuche bei niedrigen p_{O_2} zeigen, dass im Besonderen durch Verdampfen von B_2O_3 und verlangsamter Reaktionskinetik die $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schicht im Mo-Si-B-Legierungssystem ebenfalls poröser Natur ist. Unter diesen Umständen verhält sich die T2-Phase ähnlich der unterhalb 1450 °C nicht oxidationsbeständigen Mo_5Si_3 - bzw. auch Mo_3Si -Phase [21]. Die T2-Phase nimmt demnach seitens der Oxidationsbeständigkeit in Luft die zentrale Funktion im Legierungssystem ein, da ohne den Beitrag des temporär Viskosität reduzierenden B_2O_3 keine flächendeckende Schutzschichtbildung erfolgt.

Der für die Schichtausbildung begünstigende Effekt durch B_2O_3 ist nur im Anfangsstadium der Oxidation bei Temperaturen oberhalb von 820 °C von Nutzen, da die erhöhte B_2O_3 -Konzentration die Sauerstoffdiffusion durch die Borsilikatschicht begünstigt, insofern erhöhte innere Oxidation von Silizium und Bor bewirkt. Dies wurde durch Simulation mit unterschiedlichen B_2O_3 -Schichtkonzentrationen bestätigt. Seitens der durch die $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schicht definierten thermodynamischen Eigenschaften ist die Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche Substrat/innere Oxidation im Vergleich zu reinem SiO_2 weiterhin ausreichend hoch, um Silizium und Bor selektiv zu oxidieren. Ein durch B_2O_3 verändertes Phasengleichgewicht mit erhöhten Diffusionsraten äußert sich in besonderer Weise nach einer Voroxidation bei 1300 °C . Unter diesen Ausgangsbedingungen ist zunächst von einer B_2O_3 -freien Deckschicht auszugehen [23, 166]. Wird die voroxidierte Probe Temperaturen

um 820 °C ausgesetzt, kommt es zu erneuter Anreicherung von B_2O_3 in SiO_2 mit erhöhter Sauerstoffdiffusionsrate, was die Schädigung der Schicht durch dauerhaft reduzierte Viskosität zur Folge hat [242]. Für die untersuchten Legierungen ist eine Oxidationsbeständigkeit im Bereich von 820 °C offensichtlich nur mittels zusätzlicher Diffusionssperrschichten möglich [168]. Die Diffusion von Silizium hingegen ist bei Temperaturen unterhalb von 1300 °C zu vernachlässigen. Erst bei 1300 °C führt diese durch Reaktion an der Grenzschicht $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht/innere Oxidation zu einem gemäß parabolischer Oxidationskinetik voranschreitenden Dickenwachstum, was für die Oxidationsbeständigkeit zu keinem negativen Effekten führt.

Innere Oxidation - modellmäßige Beschreibung

Die Simulation der inneren Oxidation stellt einen Spezialfall des Oxidationsverhaltens ternärer Mo-Si-B-Legierungen dar. Die wesentliche Feststellung der durch FEM-Simulation erzielten Ergebnisse ist der Nachweis, dass bereits geringste Mengen an B_2O_3 in der Bor-silikatschicht die Diffusionseigenschaften von Sauerstoff signifikant verändern, was in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist.

Die Ursache für die ausgeprägte innere Oxidation bei Mo-Si-B-Legierungen wird demnach auf den Gehalt an B_2O_3 in der Glasschicht zurückgeführt. Grundsätzlich stellt die Diffusion von Bor für lange Oxidationszeiträume einen Raten bestimmenden Faktor dar. Da im Zusammenhang mit der Simulation nur eine feste Temperatur von 1100 °C verwendet wurde, ist unklar, ob die Simulationsergebnisse auf höhere Temperaturen übertragbar sind. Bei höheren Temperaturen ist die Siliziumdiffusion zu berücksichtigen. Dies erfordert eine Anpassung des Simulationsmodelles. Abschätzungen des Einflusses der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schichtdicke zeigen, dass diese einen im Vergleich zur B_2O_3 -Gleichgewichtskonzentration geringeren Einfluss auf die Tiefe der inneren Oxidation hat.

Abbildung 9.1 auf der nächsten Seite fasst wesentliche Ergebnisse der Simulation der inneren Oxidation bei einer definierten Schichtdicke von 12 μm über die parabolische Zeit zusammen. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen zeigt sich eine gute Übereinstimmung unter der Voraussetzung einer B_2O_3 -Konzentration von 0,5-0,75%. Innerhalb der ersten 100 h lässt der experimentelle Verlauf eine Konzentration von 0,75% vermuten, während mit zunehmender Zeit tendenziell eine Konzentration von 0,5% vorzuliegen scheint. Dies kann Anzeichen für eine bei langen Oxidationszeiten geringfügige B_2O_3 -Abreicherung der Oxid-schicht sein. Eine Gleichgewichtskonzentration von 0,5% B_2O_3 innerhalb der $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Schicht stellt sich demnach erst nach 100 h ein.

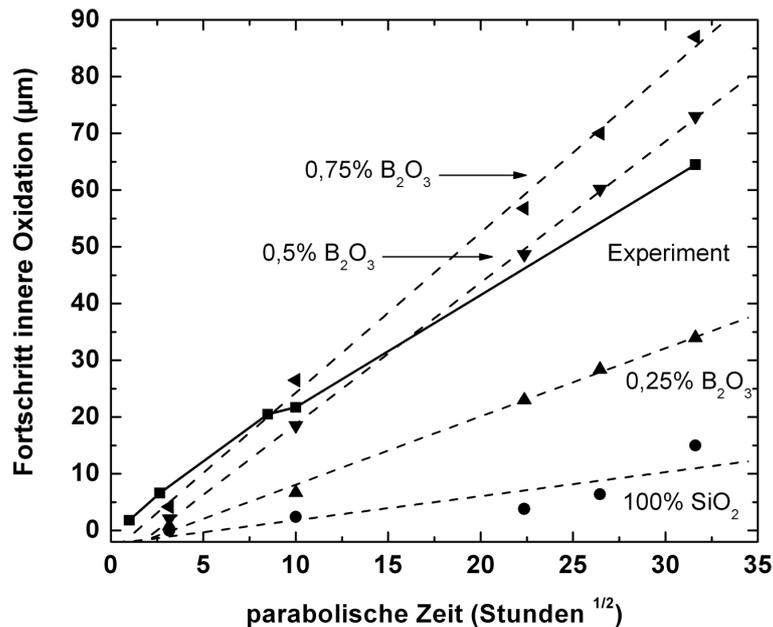


Abbildung 9.1: Simulation des Fortschritts der Oxidationsfront in Mo-9Si-8B-1Zr bei 1100 °C als Funktion der parabolischen Zeit für verschiedene B₂O₃-Konzentrationen und Vergleich zu experimentellen Daten.

Einfluss der Umgebungsatmosphäre

Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre wurde im Rahmen dieser Arbeit an zwei Beispielen untersucht: niedrige und sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke sowie ein variabler Wasserdampfpartialdruck in Luftatmosphäre. Das Oxidationsverhalten ist in beiden Fällen im Vergleich zu Laborluft deutlich unterschiedlich ausgeprägt. Im Folgenden wird ein zusammenfassender Vorschlag der wesentlich gültigen Oxidationsmechanismen gegeben.

Untersuchungen bei einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-6} - 10^{-4} bar und Temperaturen von 820-1200 °C zeigen durchweg „katastrophale Oxidation“. Tritt in Laborluft oberhalb von 1000 °C Masseverlust durch flüchtige Oxide nur innerhalb der ersten Minuten auf, während die fortwährende Oxidation diffusionskontrolliert verläuft, kommt es bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck zu keiner Passivierung der Oberfläche. Der Masseverlust des Werkstoffes ist fortwährend. Als Auslöser dürfen zwei kombinierte Oxidationsmechanismen unter Bildung einer porösen, nicht-schützenden SiO₂-Schicht in Betracht gezogen werden. Zum Einen ist die Verdampfungsrate von MoO₃ nicht ausreichend hoch, um zur Schichtbildung erforderliches SiO₂·B₂O₃ zurückzulassen. Zum Anderen findet gleichzeitig Verdampfung von B₂O₃ mit zu hoher Rate statt, um die Viskosität der Borsilikatschicht hinreichend positiv zu beeinflussen. Zusammenfassend aus den Ergebnissen des ersten Teils von Kapitel 7 erscheint es zweckmäßig, das Oxidationsverhalten in zwei Phasen zu unterteilen, die schematisch in Abbildung 9.2 auf Seite 161 zusammengefasst sind. Die Abbildung beinhaltet zusätzlich die schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens von elementarem Molybdän unter identischen Versuchsbedingungen als Vergleich. Die Reaktionsschritte bzw. relevanten Oxidationsprozesse können wie folgt zusammengefasst werden:

Übergangsstadium (< 1 h):

- Auflösung der intermetallischen Phasen und der dreiphasigen Mikrostruktur, Ausbildung einer dünnen (1-2 μm) Mo-Oxidschicht an der Grenzschicht Substrat/Oxid sowie
- simultane Bildung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ über die intermetallischen Phasen.

Langzeitstadium (> 1 h):

- Beschleunigte Bildung von flüchtigem MoO_3 und „katastrophale Oxidation“, kontinuierliche Neubildung von MoO_2 ,
- poröses SiO_2 wird infolge der Verdampfung von MoO_3 und B_2O_3 zurückgelassen bei unverminderter Aufzehrung des Substrates.

In ähnlicher Weise wird das Oxidationsverhalten bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich 10^{-19} - 10^{-12} bar wie folgt beschrieben. Auch hier erscheint es sinnvoll, zwischen einem Übergangsstadium und einem Langzeitstadium zu unterscheiden.

Übergangsstadium (< 1 h):

- Beginn der Auflösung der intermetallischen Phasen, innere Oxidation mit Bildung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen durch Sauerstoffdiffusion,
- Bildung von örtlichen $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen an der Grenzschicht Substrat/Gas.

Langzeitstadium (> 1 h):

- Deutlich sichtbares Voranschreiten der inneren Oxidation,
- Wachstum und Akkumulation von $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Tropfen bei unvollständiger Benetzung der Substratoberfläche sowie
- zunehmende Viskosität der äußeren $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht durch verdampfendes B_2O_3 .

	Übergangsstadium (< 1 h)	stationäre Oxidation (> 1 h)
Mo (elementar) $p(O_2) = 10^{-6}-10^{-4}$ bar		
Wachstumskinetik	paralinear	linear („katastrophale Oxidation“)
Mo-Si-B $p(O_2) = 10^{-6}-10^{-4}$ bar		
Wachstumskinetik	paralinear	linear („katastrophale Oxidation“)
Mo-Si-B $p(O_2) = 10^{-19}-10^{-12}$ bar		
Wachstumskinetik	diffusionskontrolliert	diffusionskontrolliert

Abbildung 9.2: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Oxidationsverhaltens von Molybdän und Mo-9Si-8B-1Zr bei $p_{O_2} = 10^{-6}-10^{-4}$ bar und für Mo-9Si-8B-1Zr bei $p_{O_2} = 10^{-19}-10^{-12}$ bar.

Die bei sehr niedrigem p_{O_2} auftretende selektive Oxidation von Silizium und Bor führt bei einer Temperatur von wenigstens 1200 °C zur Bildung einer kontinuierlichen und fremdpartikelfreien (z.B. in Form von ZrO_2 -Partikeln bei Oxidation der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr in Luft) $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Deckschicht. Diese thermische Vorbehandlung kann in wirksamer Weise in Form einer Voroxidation für die nachfolgende Oxidation in Luft eingesetzt werden, der Masseverlust im Übergangsstadium reduziert sich auf ein Minimum, während die Deckschicht selbst für Zr-haltige Legierungen bis zu Temperaturen von 1300 °C dauerhafte Oxidationsbeständigkeit aufweist.

Neben dem Sauerstoffpartialdruck führen auch wasserdampfhaltige Luftatmosphären zu im Vergleich zu trockener Luft verändertem Oxidationsverhalten. Die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit finden ausschließlich bei 1100 °C statt. Die in Form des Wasserdampf freigesetzten OH-Ionen stehen als zusätzliche mit den Legierungselementen konkurrierende Reaktionspartner zur Verfügung. Durch thermodynamische Berechnungen wurde gezeigt, dass die Hydroxide im Vergleich zu ihrem oxidischen Partner höhere Dampfdrücke aufweisen. Da zwischen Dampfdruck und Verdampfungsrate eine direkte Beziehung besteht, wird mit zunehmendem Wasserdampfgehalt eine Zunahme des anfänglichen Masseverlustes beobachtet.

tet. Dies führt gleichsam zur Bildung einer dickeren $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht. Da OH^- -Ionen auch während der stationären Oxidation als Reaktionspartner zur Verfügung stehen, ist in ihnen die Hauptursache für hohe Oxidationsraten in Form von kontinuierlichem Masseverlust zu sehen.

9.2 Einfluss von Legierungselementen

Im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die zwei dominanten Einflussfaktoren identifiziert, die Wechselwirkungen im Oxidationsverhalten ternärer Mo-Si-B-Legierungen auslösen. Mikrolegieren mit Konzentrationen $< 2 \text{ at.}\%$ äußert sich in Form einer Einflussnahme auf die Eigenschaften der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht. Interaktion zwischen Oxiden durch Makrolegieren mit Chrom und Titan führt insbesondere bei Temperaturen oberhalb von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ zu den konkurrierenden Oxiden $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Veränderungen der Eigenschaften der Borsilikatschicht

Durch ausführliche Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr und Analyse der Oxidationsprodukte wurde festgestellt, dass Zr-basierte Oxide vornehmlich innerhalb der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht zu finden sind. Die wesentlichen Ergebnisse der umfangreichen Phasenanalysen werden wie folgt zusammengefasst:

- Mit zunehmender Oxidationstemperatur wird nach der Oxidation und Abkühlung in Luft ein stetiger Anstieg der Konzentration an ZrSiO_4 festgestellt,
- die monokline Ausprägung des ZrO_2 wird bei allen Temperaturen aufgefunden,
- durch schnelle Abkühlung in flüssigem N_2 wird $t\text{-ZrO}_2$ aufgefunden, was die Bildung von ZrSiO_4 erheblich reduziert,
- der Anteil an ZrSiO_4 -Phase wird mit zunehmendem Gehalt an $t\text{-ZrO}_2$ geringer.

Der durch die feinere Mikrostruktur in der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr erzielte Effekt der schnelleren Passivierung der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht ist vom Effekt der Phasenumwandlung abzugrenzen. Bei der Ausbildung der UFG-Mikrostruktur, die eine Reduzierung des anfänglichen Masseverlustes bewirkt, ist ZrO_2 nur indirekt während der Herstellung beteiligt. Bei der Oxidation oberhalb von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt es eine aktive Funktion in Form der monoklin-tetragonalen Phasenumwandlung ein. Die Schädigung der Borsilikatschicht wird auf eine mechanisch induzierte Ursache durch Volumenschwund der ZrO_2 -Partikel zurückgeführt. Der unmittelbare Einfluss von ZrSiO_4 innerhalb des Oxidationsverhaltens konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die bei Temperaturen um $820 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachtende und im Vergleich zur Legierung Mo-9Si-8B relativ gesehen höhere Oxidationsrate mag allerdings in der veränderten Viskosität der $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht liegen. Die Viskosität der Borsilikatschicht kann demnach durch Mikrolegieren gezielt beeinflusst werden, sofern eine ausreichende Freisetzung der Mikrolegierungselemente durch Verdampfung der Matrix stattfindet.

Interaktion und Konkurrenz der Deckoxide

Der Ansatz des Makrolegierens findet unter Voraussetzung konstanter Silizium- und Bor-konzentration von 9 bzw. 8 at.% statt. Im Zusammenhang mit dem Zulegieren von Chrom unterschiedlicher Konzentrationen von 5-25 at.% wurden zwei Ursachen für verändertes Oxidationsverhalten identifiziert. Im kritischen Temperaturbereich von 700-900 °C ist zum Aufbau einer effektiven Oxidationsbarriere eine Chromkonzentration in der Legierung von 25 at.% notwendig. Diese ist bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von MoO_3 erforderlich, um das ternäre Oxid $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu bilden. Das Mischoxid bietet ausreichenden Schutz bis 820 °C, bei höheren Temperaturen tritt es in Form von Cr_2O_3 auf. Eine hohe Chromkonzentration wirkt sich bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C negativ auf die Oxidationseigenschaften der Legierung aus. Lediglich die Legierung mit 5 at.% Chrom kann bei 1300 °C dauerhaftem Oxidationsangriff standhalten. SiO_2 und Cr_2O_3 sind bei sehr hohen Temperaturen nicht in der Lage, voneinander unabhängige Oxidschichten zu bilden. Es kommt zur Ausbildung einer Duplexschicht, deren Matrix vorzugsweise durch Cr_2O_3 gebildet wird. Die hohe Diffusionsrate von Chrom begünstigt lineares Dickenwachstum der Duplexschicht bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C. Das an der Grenzschicht Oxid/Luft dem Oxidationsangriff durch Sauerstoff ausgesetzte Cr_2O_3 wird bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C in Form von CrO_3 in die Umgebungsatmosphäre abtransportiert, was neben der Verdampfung von MoO_3 und B_2O_3 zu zusätzlichem Masseverlust führt.

Ein mechanistisch ähnliches Verhalten tritt unter Zulegieren von Titan auf. Am Beispiel der Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B-35Ti ist ebenfalls die Bildung einer Duplexschicht, hier in Form von $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, zu beobachten. Diese Schicht weist als Matrix TiO_2 auf, während SiO_2 innerhalb der Matrix dispergiert ist. Ähnlich der Diffusion von Chrom ist auch hier merklich lineares Dickenwachstum der Duplexschicht durch Auswärtsdiffusion von Titan bei Temperaturen oberhalb von 1100-1300 °C zu beobachten. Vergleichsuntersuchungen an der Legierung Mo-37Si-40Ti zeigen, dass sie, sofern SiO_2 innerhalb der Duplexschicht die Matrix bildet, auch bei sehr hohen Temperaturen oxidationsbeständig ist. Aufgrund des geringen Siliziumgehaltes in der Legierung Mo-9Si-8B-35Ti ist dies offensichtlich nicht möglich. Die schematischen Oxidationsmechanismen der Legierungen Mo-37Si-40Ti und Mo-9Si-8B-35Ti sind in Abbildung 9.3 einander gegenübergestellt. In Zukunft ist daher eine effektive Möglichkeit aufzuzeigen, unter Beibehaltung optimaler mechanischer Eigenschaften eine aus einer SiO_2 -Matrix bestehende Oxiddeckschicht zu erhalten.

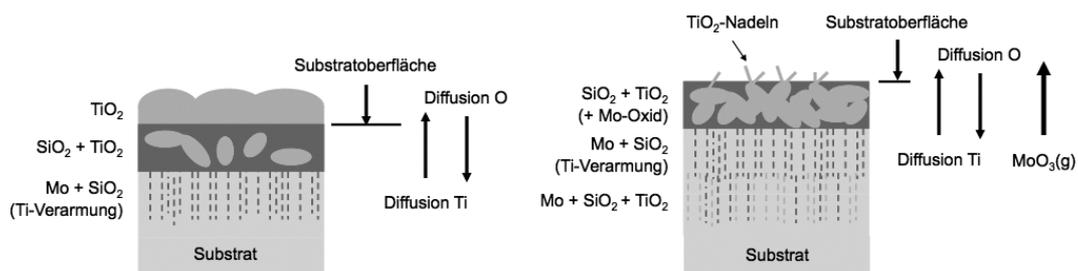


Abbildung 9.3: Schematische Oxidation: Legierungen Mo-37Si-40Ti und Mo-9Si-8B-35Ti.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das grundlegende Oxidationsverhalten ternärer, mechanisch legierter Mo-Si-B-Legierungen im Dreiphasengebiet Mo(MK)-Mo₃Si-T2 mechanismentorientiert unter Versuchsbedingungen in Luft und unter veränderten Umgebungsbedingungen bei niedrigen und sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und bei unterschiedlichen Wasserdampfatamosphären zu charakterisieren. Zur gezielten Beeinflussung des Oxidationsverhaltens in Luft wurden weiterhin legierungstechnische Maßnahmen durch Mikro- und Makrolegieren umgesetzt. Abschließend wurde zur realitätsnahen Abbildung der experimentellen Beobachtungen ein Simulationsmodell zur Beschreibung innerer Oxidationsvorgänge in Mo-Si-B-Legierungen entwickelt.

Die Durchführung der Arbeit fand im Rahmen der DFG-Forschergruppe 727 - „Beyond Ni-Base Superalloys“ im Teilprojekt „Hochtemperaturoxidationsverhalten und Oxidschichtstabilität“ statt. Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung und Weiterentwicklung der Oxidationsbeständigkeit fanden in ständiger Rückkopplung mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften statt. In diesem Zusammenhang konnte zunächst festgestellt werden, dass eine gleichsam oxidationsbeständige wie mit guten mechanischen Eigenschaften behaftete Mo-Si-B-Legierung die Zusammensetzung Mo-9Si-8B (at.%) aufweisen sollte. Die durch die Prozessroute des mechanischen Legierens und der Pulvermetallurgie für diese Legierungszusammensetzung realisierbare kontinuierliche Mo(MK)-Matrix bietet ausreichende Duktilität bei hohen Temperaturen, während ein Anteil der intermetallischen Phasen von 50 vol.% in der Lage ist, eine ausreichende Barriere gegen oxidativen Angriff aufzubauen.

Die ternäre Legierung Mo-9Si-8B zeigt sehr gute Oxidationsbeständigkeit durch Ausbildung einer deckenden Borsilikatschicht im Temperaturbereich von 1000-1300 °C. Höhere Temperaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, wengleich von einer Passivschichtbildung bis wenigstens 1400 °C ausgegangen werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich zwischen 750 °C bis unterhalb von 1000 °C wird in Folge der trägen Oxidationskinetik von Silizium und der Ausbildung konkurrierender Molybdän-basierter Oxide keine ausreichende Schutzwirkung erzielt. Die teilweise flüchtigen Mo-Oxide begünstigen den kontinuierlichen Masseverlust des Probenmaterials.

In Folge der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde seitens des Teilprojektes „Legierungsentwicklung und mechanische Eigenschaften“ durch Mikrolegieren mit Zirkon in Form der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr eine Steigerung der Duktilität erzielt. Das Zulegieren von Zirkon bewirkt gleichzeitig eine feine Verteilung der Phasen durch eine Verminderung des mittleren Korndurchmessers des Mo(MK) von 10-15%. Als Konsequenz der feineren Phasenverteilung wird während des Übergangsstadiums der Oxidation, welches durch einen

Masseverlust infolge Verdampfung von MoO_3 geprägt ist, die Borsilikatschicht schneller und unter einem geringeren Masseverlust ausgebildet. Zudem zeigt die Legierung Mo-9Si-8B-1Zr im Stadium der stationären Oxidation im direkten Vergleich mit der Legierung Mo-9Si-8B bei Temperaturen zwischen 1000-1150 °C kleinere Oxidationsraten. Die Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B-1Zr zeigt insgesamt sehr gute Oxidationsbeständigkeit in diesem Temperaturbereich. Bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C kommt es zu einer Phasenumwandlung der in der Legierungsmikrostruktur dispergierten ZrO_2 -Partikel von monokliner zu tetragonalen Gitterstruktur. Die Phasenumwandlung bewirkt einen Volumenschwund der ZrO_2 -Partikel und deren Destabilisierung, was eine dauerhafte Schädigung der Borsilikatschicht bereits nach kurzer Oxidationsdauer auslöst.

Die Phasenumwandlung wurde effektiv durch Entwicklung einer Methode zur Voroxidation bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck unterbunden, die zur Ausbildung einer kontinuierlichen äußeren Borsilikatschicht führt. Da die Verdampfung von MoO_3 durch selektive Oxidation unterdrückt wird, gelangen während der Borsilikatschichtausbildung keine durch verdampfendes MoO_3 freigesetzten ZrO_2 -Partikel in die Deckschicht. Anschließende Oxidationsversuche in Luft zeigen, dass die unter sehr niedriger Sauerstoffaktivität voroxidierte Legierung in der Lage ist, einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bis wenigstens 1300 °C dauerhaft widerstehen zu können. Durch die konditionierende Voroxidation wurde die Oxidationsbeständigkeit der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C um Größenordnungen verbessert.

Grundsätzlich zeigen Versuche zum Mikrolegieren tendenziell, dass Verunreinigungen in Form von in der Borsilikatschicht resistenten Partikeln Eigenschaften wie Viskosität und Diffusivität dauerhaft verändern können. In Gegensatz zum Viskosität reduzierenden B_2O_3 , welches bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C mit hoher Rate verdampft, insofern zeitlich begrenzter ist, sind keramikartige Partikel mit hohem Schmelzpunkt dauerhaft in der Schicht beständig.

Die hohe thermodynamische Stabilität der Phasen im Mo-Si-B-Legierungssystem und die nahezu unbegrenzte Mischbarkeit für Refraktär- und Übergangsmetalle prädestiniert es für legierungstechnische Modifikationen. Versuche durch Legieren mit Chrom haben die Sensitivität des Legierungssystems unterstrichen und die Problematik beleuchtet, eine wirksame für eine durchweg über den Temperaturbereich von 700-1300 °C hochoxidationsbeständige Legierung mit gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften zu entwickeln. So wurde gezeigt, dass ausgehend von der Grundlegierungszusammensetzung Mo-9Si-8B zum Aufbau einer im Temperaturbereich von 750-900 °C schützenden, auf Chrom gestützten, Oxidschicht eine minimale Cr-Konzentration von 25 at.% erforderlich ist. Geringere Konzentrationen bewirken eine nur graduelle Steigerung der Oxidationsbeständigkeit. Seitens der Mikrostruktur führt die hohe Chromkonzentration zu Kornwachstum und dem Wechsel von einer kontinuierlichen Mischkristallmatrix hin zu einer intermetallischen Matrix. Wird die Legierung Mo-9Si-8B-25Cr Temperaturen von 1300 °C ausgesetzt, kommt es zur konkurrierenden Bildung von SiO_2 und Cr_2O_3 , die in Form einer Duplexschicht lineares Dickenwachstum bewirken. Dieser Effekt wird durch die erhöhte Auswärtsdiffusion von

Chrom begünstigt. Gleichsam kommt es zu „katastrophaler Oxidation“ durch Verdampfung von Cr_2O_3 in Form von CrO_3 . Ein qualitativ ähnlicher Effekt ist in der Literatur auch unter Zulegieren von Aluminium zu beobachten und unterstreicht die hohe Sensitivität des Oxidationsverhaltens im Mo-Si-B-Legierungssystem gegenüber zusätzlichen Legierungselementen und ihrer Oxide [179, 180]. In Zukunft ist daher auch vermehrt die Option einer Beschichtungsstrategie in Form von Diffusionssperrschichten zu berücksichtigen.

Durch Implementierung eines Simulationsmodelles wurden wesentliche Fragestellungen bezüglich der inneren Oxidation diskutiert. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Zum Einen wurde die hohe Sensitivität der Borsilikatschicht gegenüber Sauerstoffdiffusion in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der B_2O_3 -Gleichgewichtskonzentration veranschaulicht, zum Anderen im Simulationsmodell die dreiphasige Mikrostruktur realitätsnah abgebildet. So ist auch nach langen Oxidationszeiten bei sehr hohen Temperaturen durch Auswärtsdiffusion von Bor mit Anteilen an B_2O_3 innerhalb der Deckschicht zu rechnen, die Sauerstoffdiffusion begünstigen, während die UFG-Mikrostruktur und die homogene Phasenverteilung zur Ausbildung einer sehr gleichmäßigen, parallel zur Oberfläche verlaufenden inneren Oxidationsfront führt.

Es läßt sich zusammenfassen, dass insbesondere das Simulationsmodell einer kontinuierlichen Erweiterung bedarf. So wird in Zukunft die Auswahl an repräsentativen Mikrostrukturen ergänzt, um die vorgeschlagenen Oxidationsmechanismen auf Allgemeingültigkeit zu überprüfen. Insbesondere die Berücksichtigung des Abtransports von B_2O_3 über Konvektion oder strömende Gase soll implementiert werden, um reale Bedingungen abzubilden. Da das Simulationsmodell durch Berücksichtigung der lokalen Gleichgewichtsthermodynamik Aussagen über die in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre stabilen Spezies ermöglicht, ist beispielsweise die einfache Übertragbarkeit auf Wasserdampfatamosphären möglich. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass in diesem Zusammenhang die Bildung flüchtiger hydroxidischer Spezies zu berücksichtigen ist, die einen zusätzlichen Beitrag zum Masseverlust der Legierungen leisten.

Forschungsbedarf besteht weiterhin in der Bewertung der zyklischen Oxidationseigenschaften ternärer Mo-Si-B-Legierungen. Zwar lassen die Eigenschaften niedriger Wärmeausdehnungskoeffizienten und hoher Wärmeleitfähigkeiten für das Legierungssubstrat und die Borsilikatschicht in Verbindung mit den Selbstheilungseigenschaften der Schutzschicht eine gute Widerstandsfähigkeit erwarten. Dennoch sollte aufgrund der spröden Natur von SiO_2 der Einfluss der Probengeometrie während thermozyklischer Oxidationsversuche beobachtet werden. Seitens der Literatur besteht weiterhin wenig Information bezüglich des Einflusses einer systematischen Variation von Silizium und Bor. Zwar lässt ein hoher Borgehalt eine bei hohen Temperaturen im Anfangsstadium der Oxidation hochfluide Borsilikatschicht erwarten, während eine zu geringe Konzentration die nicht-flächige Ausbreitung mit „katastrophaler Oxidation“ erwarten lässt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass jenseits des Si:B-Verhältnisses von Eins Verbesserungen denkbar sind.

Die Problematik der Phasenumwandlung der Legierung Mo-9Si-8B-1Zr wurde durch eine Voroxidation minimiert. Als Alternative zum Mikrolegieren mit Zirkon ist Hafnium in

Erwägung zu ziehen. Während die Eigenschaften beider Elemente vergleichbar sind, liegt die Temperatur der monoklin-tetragonal Phasenumwandlung für HfO_2 mit 1800 °C deutlich über der von ZrO_2 .

Die aktuellen Forschungsarbeiten konzentrieren sich vermehrt auf die Substitution von Molybdän durch Titan. In diesem Zusammenhang wurden erste viel versprechende Untersuchungsergebnisse bereits im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass innerhalb der Duplexschicht aus SiO_2 - TiO_2 die Matrix aus SiO_2 bestehen muss. Für die bisher untersuchte Legierungszusammensetzung Mo-9Si-8B-35Ti wurde hingegen innerhalb der Duplexschicht eine TiO_2 -Matrix identifiziert. Die zukünftigen Bemühungen werden daher in die Richtung gehen, eine Schutzschichtmatrix in Form von SiO_2 zu erhalten.

Anhang

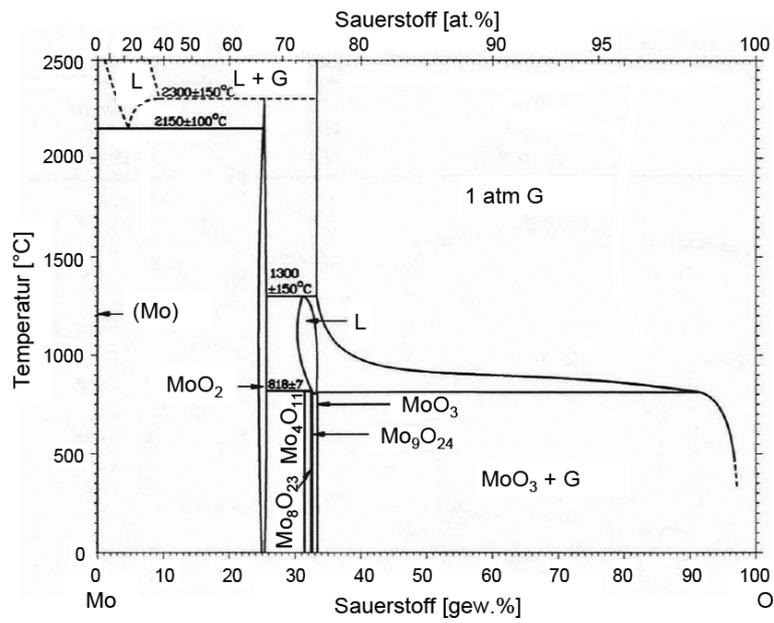


Figure 10.1: Phasendiagramm Mo-O [243].

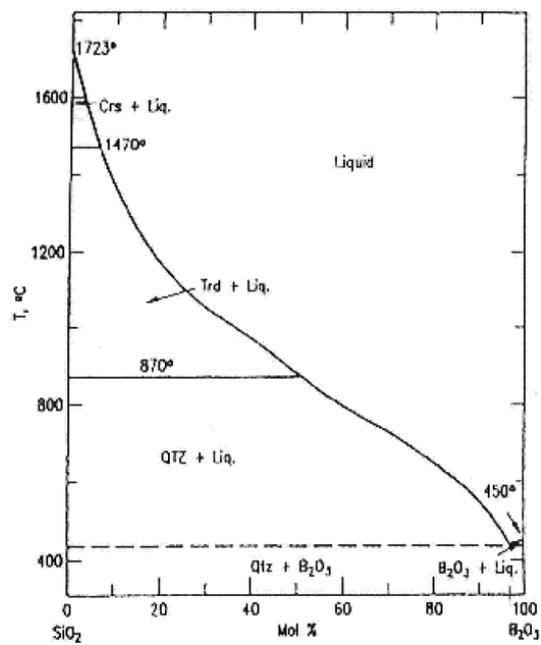


Figure 10.2: Phasendiagramm SiO₂-B₂O₃ [244].

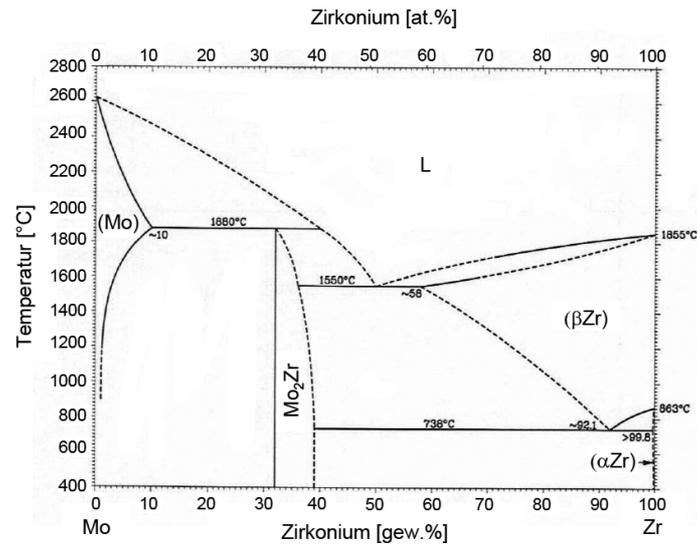


Figure 10.3: Phasendiagramm Mo-Zr [243].

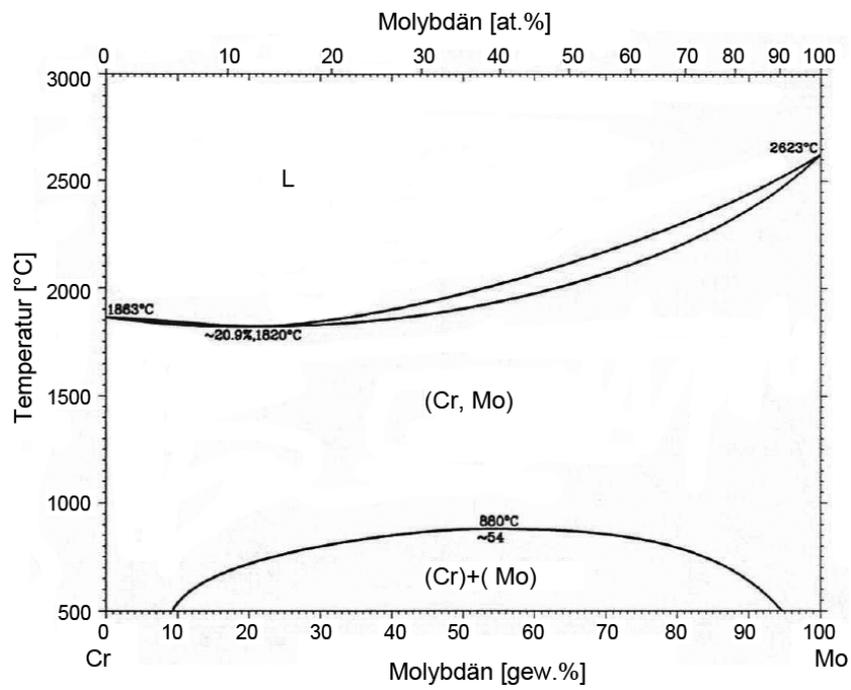


Figure 10.4: Phasendiagramm Cr-Mo [243].

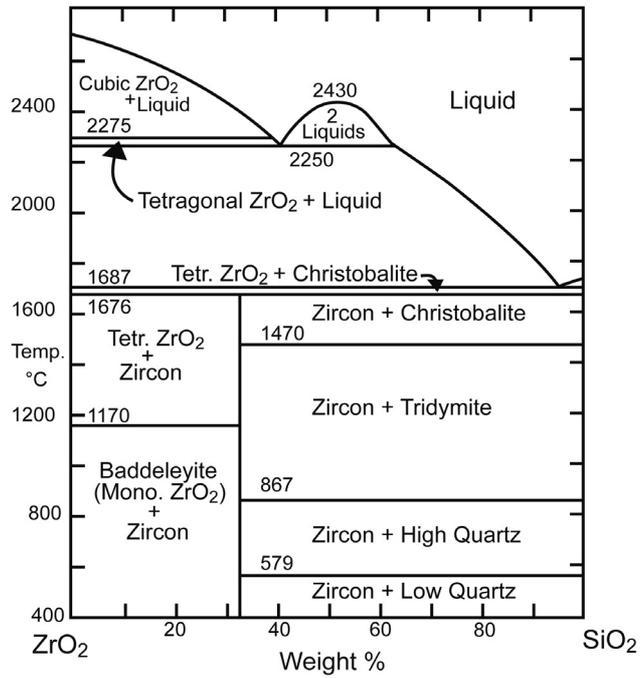


Figure 10.5: Phasendiagramm ZrO₂-SiO₂[245].

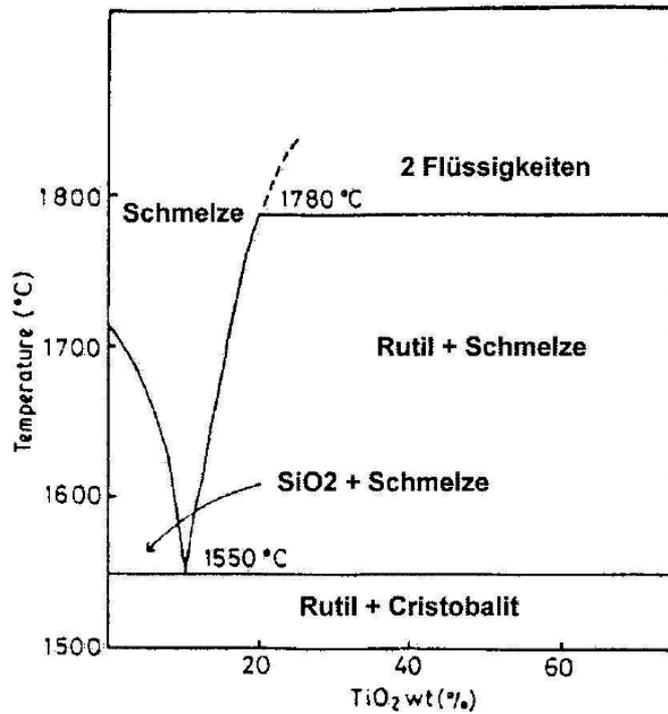


Figure 10.6: Phasendiagramm SiO₂-TiO₂[246].

Literaturverzeichnis

- [1] E. Constant, *The Origins of Turbojet Revolution*, The Johns Hopkins University Press, Baltimore, USA, 1980.
- [2] W. J. G. Bräunling, *Flugzeugtriebwerke*, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [3] W. Pompl, *Luftverkehr: Eine ökonomische und politische Einführung*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [4] J. C. Zhao, J. H. Westbrook, *Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines*, MRS Bulletin 9 (2003) 622–630.
- [5] R. C. Reed, *The Superalloys - Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [6] G. R. Robley, *Development of Aeroengine and Airframe Materials for Civil Airlines to Beyond the Year 2000*, Civil Aviation 12 (1993) 29–33.
- [7] J. H. Perepezko, *The Hotter the Engine, the Better*, Science 326 (2009) 1068–1069.
- [8] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao, P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, J. J. Lewandowski, *Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites*, MRS Bulletin 28 (2003) 646–653.
- [9] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2006.
- [10] P. Jéhanno, *Results of R&D Program Take Off (2007)*.
URL www.ffg.at/getdownload.php?id=1477 (Abruf am 6. Mai 2011)
- [11] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian, J. C. Zhao, *A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-Based Composites*, Metallurgical and Materials Transactions A 34 (2003) 2043–2052.
- [12] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [13] B. P. Bewlay, J. J. Lewandowski, M. R. Jackson, *Refractory Metal-Intermetallic In-Situ Composites for Aircraft Engines*, JOM 49 (1997) 44–46.

- [14] D. J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, New York, USA, 2010.
- [15] D. M. Berczik, Oxidation Resistant Molybdenum Alloy, United States Patent 5.693.156.
- [16] D. M. Berczik, Method for Enhancing the Oxidation Resistance of a Molybdenum Alloy, and a Method of Making a Molybdenum Alloy, United States Patent 5.595.616.
- [17] R. Sakidja, H. Sieber, J. H. Perepezko, Molybdenum and Molybdenum Alloys, TMS, Warrendale, USA, 1998.
- [18] K. Maex, M. van Rossum, Properties of Metal Silicides, Institution of Engineering and Technology, New Jersey, USA, 1995.
- [19] M. K. Meyer, M. J. Kramer, M. Akinc, Compressive Creep Behavior of Mo_5Si_3 with the Addition of Boron, *Intermetallics* 4 (1996) 273–281.
- [20] M. Meyer, M. Kramer, M. Akinc, Boron-Doped Molybdenum Silicides, *Advanced Materials* 8 (1996) 85–88.
- [21] M. K. Meyer, M. Akinc, Oxidation Behaviour of Boron-Modified Mo_5Si_3 at 800°–1300°C, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 938–944.
- [22] M. K. Meyer, M. Akinc, Isothermal Oxidation Behaviour of Mo-Si-B Intermetallics at 1450°C, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 2763–2766.
- [23] T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk, Oxidation Mechanisms in Mo-Reinforced $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}2)\text{-Mo}_3\text{Si}$ Alloys, *Acta Materialia* 50 (2002) 1857–1868.
- [24] L. Northcott, Molybdenum, Academic Press, New York, USA, 1956.
- [25] R. Kieffer, E. Cerwenka, Beitrag zum System Molybdän-Silizium, *Zeitschrift für Metallkunde* 43 (1952) 101–105.
- [26] R. Steinitz, I. Binder, D. Moskowitz, System Molybdenum-Boron and some Properties of the Molybdenum Borides, *Journal of the Institute of Metals* 4 (1952) 983–987.
- [27] R. Kieffer, P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle, Springer-Verlag, Berlin, 1953.
- [28] C. T. Liu, J. O. Stiegler, Ductile Ordered Intermetallic Alloys, *Science* 226 (1984) 636–642.
- [29] S. Bose, Engineering Aspect of Creep Deformation of Molybdenum Disilicide, *Materials Science and Engineering A* 155 (1992) 217–225.
- [30] O. Hönigschmid, Über das Molybdänsilicid MoSi_2 , das Wolframsilicid WSi_2 und das Tantalasilicid TaSi_2 , *Monatshefte Chemie* 28 (1907) 1017–1028.

- [31] W. Zachariasen, Über die Kristallstruktur von MoSi_2 und WSi_2 , *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 128 (1927) 39–48.
- [32] H. Nowotny, E. Dimakopoulou, H. Kudielka, Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 - TaSi_2 , *Monatshefte Chemie* 88 (1957) 180–192.
- [33] M. Fu, S. Penumella, J. A. Sekhar, Micropyretic Synthesis of MoSi_2 Powders through an Aluminothermic Reaction, *Journal of Materials Research* 14 (1999) 2023–2028.
- [34] I. Rosales, J. H. Schneibel, Stoichiometry and Mechanical Properties of Mo_3Si , *Intermetallics* 8 (2000) 885–889.
- [35] J. H. Perepezko, R. Sakidja, S. Kim, Z. Dong, J. S. Park, Multiphase Microstructures and Stability in High Temperature Mo-Si-B Alloys, TMS, Warrendale, USA, 2001.
- [36] J. J. Huebsch, M. J. Kramer, H. L. Zhao, M. Akinc, Solubility of Boron in $\text{Mo}_{5+y}\text{Si}_{3-y}$, *Intermetallics* 8 (2000) 143–150.
- [37] A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Oxidation of Zirconium Diboride-Silicon Carbide at 1500°C at a Low Partial Pressure of Oxygen, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 3240–3245.
- [38] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, R. J. Kerans, Effects of Phase Change and Oxygen Permeability in Oxide Scales on Oxidation Kinetics of ZrB_2 and HfB_2 , *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 1079–1086.
- [39] T. B. Massalski, P. R. Subramian, L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Columbus, USA, 1990.
- [40] R. Sakidja, J. H. Perepezko, S. Kim, N. Sekido, Phase Stability and Structural Defects in High-Temperature Mo-Si-B Alloys, *Acta Materialia* 56 (2008) 5223–5244.
- [41] B. Aronsson, The Crystal Structure of Mo_5SiB_2 , *Acta Chemica Scandinavica* 12 (1958) 31–37.
- [42] C. A. Nunes, R. Sakidja, Z. Dong, J. H. Perepezko, Liquidus Projection of the Mo-rich Portion of the Mo-Si-B Ternary System, *Intermetallics* 8 (2000) 327–337.
- [43] J. H. Perepezko, R. Sakidja, S. Kim, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IX, MRS, Pittsburgh, USA, 2001.
- [44] R. Sakidja, H. Sieber, J. H. Perepezko, The Formation of Mo Precipitates in a Supersaturated Mo_5SiB_2 Intermetallic Phase, *Philosophical Magazine Letters* 79 (1999) 351–357.

- [45] L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton, C. H. Dauben, High-Melting Silicides, *Journal of the American Ceramic Society* 33 (1950) 291–294.
- [46] V. S. Neshpor, I. G. Barantseva, The Thermal Conductivity of Molybdenum Silicides, *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal* (russisch) 6 (1963) 109–113.
- [47] J. H. Westbrook, *Intermetallic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1967.
- [48] J. H. Schneibel, C. T. Liu, D. S. Easton, C. A. Carmichael, Microstructure and Mechanical Properties of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ Silicides, *Materials Science and Engineering A* 261 (1999) 78–83.
- [49] K. Ito, T. Hayashi, H. Nakamura, Electrical and Thermal Properties of Single Crystalline Mo₅X₃ (X=Si, B, C) and Related Transition Metal 5-3 Silicides, *Intermetallics* 12 (2004) 443–450.
- [50] J. H. Schneibel, M. J. Kramer, D. S. Easton, A Mo-Si-B Intermetallic Alloy with a Continuous (alpha)-Mo Matrix, *Scripta Materialia* 46 (2002) 217–221.
- [51] J. H. Schneibel, C. T. Liu, L. Heatherly, M. J. Kramer, Assessment of Processing Routes and Strength of a 3-Phase Molybdenum Boron Silicide, *Scripta Materialia* 38 (1998) 1169–1176.
- [52] J. H. Schneibel, P. F. Tortorelli, M. J. Kramer, A. J. Thom, J. J. Kruzic, R. O. Ritchie, Optimization of Mo-Si-B Intermetallics, *MRS Symposium Proceedings*, Materials Research Society, Warrendale, USA, 2003, 53-58.
- [53] J. H. Schneibel, M. J. Kramer, Ö. Ünal, R. N. Wright, Processing and Mechanical Properties of a Molybdenum Silicide with the Composition Mo-12Si-8.5B (at.%), *Intermetallics* 9 (2001) 25–31.
- [54] H. Choe, D. Chen, J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, Ambient to High-Temperature Fracture Toughness and Fatigue-Crack Propagation Behavior in a Mo-12Si-8.5B (at.%) Intermetallic, *Intermetallics* 9 (2001) 319–329.
- [55] P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Kestler, Characterization of an Industrially Processed Mo-based Silicide Alloy, *Intermetallics* 12 (2004) 1005–1009.
- [56] D. M. Berczik, Oxidationsbeständige Molybdänlegierung, *European Patent EP 0.804.627*.
- [57] W. Schatt, K. P. Wieters, B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologie und Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [58] J. S. Benjamin, Dispersion-Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions* 1 (1970) 2943–2951.

- [59] J. S. Benjamin, T. E. Volin, The Mechanism of Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions* 5 (1974) 1929–1934.
- [60] R. Bormann, Phase Reactions under Highly Non-Equilibrium Conditions, *Materials Science and Engineering A* 226-228 (1997) 268–273.
- [61] J. Eckert, Mechanical Alloying of Highly Processable Glassy Alloys, *Materials Science and Engineering A* 226-228 (1997) 364–373.
- [62] P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Saage, M. Böning, H. Kestler, J. Freudenberger, S. Drawin, Assessment of the High Temperature Deformation Behaviour of Molybdenum Silicide Alloys, *Materials Science and Engineering A* 463 (2007) 216–223.
- [63] P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Saage, H. Heyse, M. Böning, H. Kestler, J. H. Schneibel, Superplasticity of a Multiphase Refractory Mo-Si-B Alloy, *Scripta Materialia* 55 (2006) 525–528.
- [64] P. Jéhanno, H. Kestler, A. Venskutonis, M. Böning, M. Heilmaier, B. Bewlay, M. Jackson, Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005) 515–523.
- [65] P. Jéhanno, M. Böning, H. Kestler, M. Heilmaier, H. Saage, M. Krüger, Molybdenum Alloys for High Temperature Applications in Air, *Powder Metallurgy* 51 (2008) 99–102.
- [66] M. R. Middlemas, J. K. Cochran, Dense, Fine-Grain Mo-Si-B Alloys from Nitride-Based Reactions, *JOM* 60 (2008) 19–24.
- [67] O. Hassomeris, FIB-Tomografie an Mo-Si-B Legierungen, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 2009.
- [68] S. Kim, J. H. Perepezko, Interdiffusion Kinetics in the Mo_5SiB_2 (T2) Phase, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006) 605–613.
- [69] V. S. Supatarawanich, D. R. Johnson, M. A. Dayananda, Diffusional Analysis of a Multiphase Oxide Scale Formed on a Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ Alloy, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006) 582–589.
- [70] R. Sakidja, J. H. Perepezko, Phase Stability and Alloying Behaviour in the Mo-Si-B System, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005) 507–514.
- [71] D. Sturm, M. Heilmaier, J. H. Schneibel, P. Jéhanno, B. Skrotzki, H. Saage, The Influence of Silicon on the Strength and Fracture Toughness of Molybdenum, *Materials Science and Engineering A* 463 (2007) 107–114.

- [72] J. H. Schneibel, J. A. Sekhar, Microstructure and Properties of MoSi₂-MoB and MoSi₂-Mo₅Si₃ Molybdenum Silicides, *Materials Science and Engineering A* 340 (2003) 204–211.
- [73] M. Krüger, S. Franz, H. Saage, M. Heilmaier, J. Schneibel, P. Jéhanno, M. Böning, H. Kestler, Mechanically Alloyed Mo-Si-B Alloys with a Continuous Alpha-Mo Matrix and Improved Mechanical Properties, *Intermetallics* 16 (2008) 933–941.
- [74] J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, J. J. Kruzic, P. F. Tortorelli, Optimization of Mo-Si-B Intermetallic Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005) 525–531.
- [75] J. H. Schneibel, M. P. Brady, J. J. Kruzic, R. O. Ritchie, On the Improvement of the Ductility of Molybdenum by Spinel (MgAl₂O₄) Particles, *Zeitschrift für Metallkunde* 96 (2005) 632–637.
- [76] C. Hochmuth, Kriecheigenschaften von Mo-Si-B Legierungen (Arbeitstitel), laufende Dissertation, Universität Bayreuth.
- [77] H. Saage, M. Krüger, D. Sturm, M. Heilmaier, J. H. Schneibel, E. George, L. Heatherly, C. Somsen, G. Eggeler, Y. Yang, Ductilization of Mo-Si Solid Solutions Manufactured by Powder Metallurgy, *Acta Materialia* 13 (2009) 3895–3901.
- [78] T. Depka, C. Somsen, G. Eggeler, D. Mukherji, J. Rösler, M. Krüger, H. Saage, M. Heilmaier, Microstructures of Co-Re-Cr, Mo-Si and Mo-Si-B High-Temperature Alloys, *Materials Science and Engineering A* 510-511 (2009) 337–341.
- [79] A. J. Mueller, R. Bianco, R. W. Buckman, Evaluation of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Molybdenum and Molybdenum-Rhenium Alloys, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18 (2000) 205–211.
- [80] K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura, M. Yamaguchi, Physical and Mechanical Properties of Single Crystals of the T2 Phase in the Mo-Si-B System, *Intermetallics* 9 (2001) 591–602.
- [81] K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka, M. Yamaguchi, Mechanical Properties of Mo₅SiB₂ Single Crystals, *Materials Science and Engineering A* 329 (2002) 222–227.
- [82] I. Rosales, J. H. Schneibel, L. Heatherly, J. A. Horton, L. Martinez, B. Campillo, High Temperature Deformation of A15 Mo₃Si Single Crystals, *Scripta Materialia* 48 (2003) 185–190.
- [83] J. J. Kruzic, J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, Fracture and Fatigue Resistance of Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications, *Scripta Materialia* 50 (2004) 459–464.

- [84] W. J. Boettinger, J. H. Perepezko, P. S. Frankwicz, Application of Ternary Phase Diagrams to the Development of MoSi₂-Based Materials, *Materials Science and Engineering A* 155 (1992) 33–44.
- [85] J. H. Schneibel, High Temperature Strength of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ Molybdenum Silicides, *Intermetallics* 11 (2003) 625–632.
- [86] A. K. Vasudevan, J. J. Petrovic, A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites, *Materials Science and Engineering A* 155 (1992) 1–17.
- [87] J. J. Petrovic, MoSi₂-Based High-Temperature Structural Silicides, *MRS Bulletin* 18 (1993) 35–42.
- [88] T. Hayashi, K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura, M. Yamaguchi, Creep of Single Crystalline and Polycrystalline T2 Phase in the Mo-Si-B System, *Intermetallics* 12 (2004) 699–704.
- [89] A. P. Alur, N. Chollacoop, K. S. Kumar, Creep Effects on Crack Growth in a Mo-Si-B Alloy, *Acta Materialia* 55 (2006) 961–974.
- [90] H. Choe, J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, On the Fracture and Fatigue Properties of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ Refractory Intermetallic Alloys at Ambient to Elevated Temperatures (20 °C to 1300 °C), *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003) 225–239.
- [91] A. P. Alur, K. S. Kumar, Monotonic and Cyclic Crack Growth Response of a Mo-Si-B Alloy, *Acta Materialia* 54 (2005) 385–400.
- [92] D. Yi, C. Li, Z. Lai, O. M. Akselsen, J. H. Ulvensoen, Ternary Alloying Study of MoSi₂, *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1998) 119–129.
- [93] Y. Yang, Y. A. Chang, L. Tan, W. Cao, Multiphase Equilibria in the Metal-Rich Region of the Mo-Ti-Si-B System: Thermodynamic Prediction and Experimental Validation, *Acta Materialia* 53 (2005) 1711–1720.
- [94] C. Ma, Y. Tan, H. Tanaka, A. Kasama, R. Tanaka, S. Miura, Y. Mishima, S. Hanada, Phase Equilibria in Nb-Mo-Rich Zone of the Nb-Si-Mo Ternary System, *Materials Transactions JIM* 41 (2000) 1329–1336.
- [95] Y. Yang, Y. A. Chang, L. Tan, Y. Du, Experimental Investigation and Thermodynamic Descriptions of the Mo-Si-Ti System, *Materials Science and Engineering A* 361 (2003) 281–293.
- [96] H. Nowotny, C. Brukl, Ein Beitrag zum Dreistoff: Molybdän-Aluminium-Silizium, *Monatshefte Chemie* 91 (1960) 313–318.

- [97] C. Brukl, H. Nowotny, F. Benesovsky, Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V-Al-Si, Nb-Al-Si, Cr-Al-Si, Mo-Al-Si bzw. Cr(Mo)-Al-Si, Monatshefte Chemie 92 (1961) 967–980.
- [98] A. Arvanitis, M. J. Whiting, P. Tsakiroopoulos, Microstructural Studies of Mo-Si-Al Alloys, Metallurgical and Materials Transactions A 29 (1998) 345–349.
- [99] E. Ström, J. Zhang, S. Eriksson, C. Li, D. Feng, The Influence of Alloying Elements on Phase Constitution and Microstructure of $\text{Mo}_3\text{M}_2\text{Si}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ni}$ or Co), Materials Science and Engineering A 329 (2002) 289–294.
- [100] B. Predel, Landolt-Börnstein Vol. 5 - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [101] S. Ochiai, Improvement of the Oxidation-Proof Property and the Scale Structure of Mo_3Si Intermetallic alloy through the Addition of Chromium and Aluminium Elements, Intermetallics 14 (2006) 1351–1357.
- [102] R. Sakidja, J. H. Perepezko, Alloying and Microstructure Stability in the High-Temperature Mo-Si-B System, Journal of Nuclear Materials 366 (2007) 407–416.
- [103] Y. Yang, H. Bei, S. Chen, E. P. George, J. Tiley, Y. A. Chang, Effects of Ti, Zr, and Hf on the Phase Stability of $\text{Mo}_{ss} + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ Alloys at 1600°C, Acta Materialia 58 (2010) 541–548.
- [104] M. G. Mendiratta, T. A. Parthasarathy, D. M. Dimiduk, Oxidation Behavior of $\alpha\text{Mo}-\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}2)$ Three Phase System, Intermetallics 10 (2002) 225–232.
- [105] J. J. Williams, M. Akinc, Oxidation Resistance of Ti_5Si_3 and $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Zx}$ at 1000°C ($\text{Z}=\text{C}, \text{N}$, or O), Oxidation of Metals 58 (2002) 57–71.
- [106] D. Schliephake, Mechanisches Legieren von Mo-Si-B Legierungen (Arbeitstitel), laufende Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [107] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, London, UK, 1967.
- [108] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, UK, 1988.
- [109] C. Wagner, Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, Zeitschrift für Elektrochemie 63 (1959) 772–782.
- [110] C. Wagner, Der Angriff von Metallen durch Gase 50 Jahre Grundlagenforschung Rückblick und Ausblick, Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 886–894.
- [111] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin, 1955.

- [112] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [113] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1979.
- [114] P. Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 1966.
- [115] J. S. Kirkaldy, D. J. Young, *Diffusion in the Condensed State*, IOM Communications, London, UK, 1988.
- [116] F. U. Norton, Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica, *Nature* 191 (1961) 701.
- [117] R. H. Doremus, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, London, UK, 1962.
- [118] J. D. Kalen, R. S. Boyce, J. D. Cawley, Oxygen Tracer Diffusion in Vitreous Silica, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 203–209.
- [119] M. A. Lamkin, F. L. Riley, R. J. Fordham, Oxygen Mobility in Silicon Dioxide and Silicate Glasses: a Review, *Journal of the European Ceramic Society* 10 (1992) 347–367.
- [120] G. Böhm, M. Kahlweit, Über die innere Oxydation von Metallegierungen, *Acta Metallurgica* 12 (1963) 641–648.
- [121] H. J. Grabke, G. H. Meier, Accelerated Oxidation, Internal Oxidation, Intergranular Oxidation, and Pesting of Intermetallic Compounds, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 147–176.
- [122] G. Hägg, A. Magnéli, X-Ray Studies on Molybdenum and Tungsten Oxides, *Arkiv för Kemi Mineralogi och Geologi* 19 (1945) 1–14.
- [123] L. L. Y. Chang, B. Phillips, Phase Relations in Refractory Metal-Oxygen Systems, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 527–533.
- [124] A. Magnéli, G. Andersson, B. Blomberg, L. Kihlberg, Identification of Molybdenum and Tungsten Oxides, *Analytical Chemistry* 24 (1952) 1998–2000.
- [125] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, A. K. Ganguli, A. Ramanan, L. Ganapathi, Novel Metal Oxides Prepared by Ingenious Synthetic Routes, *Journal of Materials Research* 1 (1986) 280–294.
- [126] M. Simnad, A. Spilners, Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Molybdenum, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 203 (1955) 1011–1016.

- [127] E. A. Gulbransen, S. A. Jansson, Vaporization Chemistry in the Oxidation of Carbon, Silicon, Chromium, Molybdenum and Niobium, Plenum Press, New York, USA, 1970.
- [128] J. W. Hickman, E. A. Gulbransen, An Electron Diffraction Study of Oxide Films Formed on Molybdenum, Tungsten, and Alloys of Molybdenum, Tungsten and Nickel, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 171 (1947) 371–388.
- [129] N. Floquet, O. Bertrand, J. J. Heizmann, Structural and Morphological Studies on the Growth of MoO₃ Scales During High-Temperature Oxidation of Molybdenum, Oxidation of Metals 37 (1992) 253–280.
- [130] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, F. A. Brassart, Oxidation of Molybdenum 550°C to 1700°C, Journal of the Electrochemical Society 110 (1963) 952–959.
- [131] A. Atkinson, Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature, Reviews of Modern Physics 57 (1985) 437–470.
- [132] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005.
- [133] D. S. Christen, Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure, Springer-Verlag, Berlin, 2009.
- [134] M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, Diffusion Processes in Vitreous Silica Revisited, Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B 48 (2007) 201–217.
- [135] J. B. Berkowitz-Mattuck, R. R. Dils, High Temperature Oxidation, I. Molybdenum Silicides, Journal of the Electrochemical Society 112 (1965) 583–589.
- [136] C. D. Wirkus, D. R. Wilder, High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide, Journal of the American Ceramic Society 49 (1966) 173–177.
- [137] T. C. Chou, T. G. Nieh, Pest Disintegration of Thin MoSi₂ Films by Oxidation at 500°C, Journal of Materials Science 29 (1994) 2963–2967.
- [138] G. H. Meier, N. Birks, F. S. Pettit, R. A. Perkin, H. J. Grabke, Environmental Behavior of Intermetallic Materials, Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, USA, 1993, 861–877.
- [139] M. P. Brady, B. A. Pint, P. F. Tortorelli, I. G. Wright, R. J. Hanrahan, Corrosion and Environmental Degradation, Vol. II, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [140] E. Fitzer, J. Schwab, The Chemical Stability of Molybdenum Disilicide as a Raw Material, Metall 9 (1955) 1062–1066.

- [141] E. Fitzer, Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, 2. Plansee-Seminar, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- [142] T. C. Chou, T. G. Nieh, Kinetics of MoSi₂ Pest During Low-Temperature Oxidation, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 1605–1610.
- [143] C. G. McKamey, P. F. Tortorelli, J. H. DeVan, C. A. Carmichael, A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi₂, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 2747–2755.
- [144] D. A. Berztiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Pettit, G. H. Meier, Oxidation of MoSi₂ and Comparison with Other Silicide Materials, *Materials Science and Engineering A* 155 (1992) 165–181.
- [145] J. B. Berkowitz-Mattuck, P. E. Blackburn, E. J. Felton, The Intermediate-Temperature Oxidation Behaviour of Molybdenum Disilicide, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 233 (1965) 1093–1099.
- [146] S. Chevalier, F. Bernard, E. Gaffet, S. Paris, Z. A. Munir, J. P. Larpin, Effect of Microstructure on the High-Temperature Oxidation and Pesting Behaviour of MoSi₂, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 439–446.
- [147] R. W. Bartlett, J. W. McCamont, P. R. Gage, Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides, *Journal of the American Ceramic Society* 48 (1965) 551–558.
- [148] F. A. Rioult, S. D. Imhoff, R. Sakidja, J. H. Perepezko, Transient Oxidation of Mo-Si-B Alloys: Effect of the Microstructure Size Scale, *Acta Materialia* 57 (2009) 4600–4613.
- [149] O. E. Accountius, H. H. Sisler, T. S. Shevlin, G. A. Bole, Oxidation Resistances of Ternary Mixtures of the Carbides of Titanium, Silicon, and Boron, *Journal of the American Ceramic Society* 37 (1954) 173–177.
- [150] M. Akinc, M. K. Meyer, M. J. Kramer, A. J. Thom, J. J. Huebsch, B. Cook, Boron-Doped Molybdenum Silicides for Structural Applications, *Materials Science and Engineering A* 261 (1999) 16–23.
- [151] M. K. Meyer, A. J. Thom, M. Akinc, Oxide Scale Formation and Isothermal Oxidation Behaviour of Mo-Si-B Intermetallics at 600-1000°C, *Intermetallics* 7 (1999) 153–162.
- [152] K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada, H. Habazaki, Oxidation Behavior of Mo₅SiB₂-Based Alloy at Elevated Temperatures, *Intermetallics* 10 (2002) 407–414.
- [153] M. F. Yan, J. B. Macchesney, S. R. Nagel, W. W. Rhodes, Sintering of Optical Wave-Guide Glasses, *Journal of Materials Science* 15 (1980) 1371–1378.
- [154] K. Natesan, S. C. Deevi, Oxidation Behavior of Molybdenum Silicides and their Composites, *Intermetallics* 8 (2000) 1147–1158.

- [155] A. J. Thom, E. Summers, M. Akinc, Oxidation Behavior of Extruded $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x\text{-MoSi}_2\text{-MoB}$ Intermetallics from 600°-1600°C, *Intermetallics* 10 (2002) 555–570.
- [156] V. Supatarawanich, D. R. Johnson, C. T. Liu, Effects of Microstructure on the Oxidation Behavior of Multiphase Mo-Si-B Alloys, *Materials Science and Engineering A* 344 (2003) 328–339.
- [157] J. E. Gardner, M. Hilton, M. R. Carroll, Bubble Growth in Highly Viscous Silicate Melts During Continuous Decompression from High Pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 1473–1483.
- [158] A. B. Tomkings, J. R. Nicholls, D. G. Robertson, EC Report, EUR 19479 EN, Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres, TESTCORR, London, UK, 2001.
- [159] R. Allmann, A. Kern, Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [160] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [161] B. Fultz, J. M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [162] W. Demtröder, Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [163] W. C. Tripp, H. C. Graham, Thermogravimetric Study of the Oxidation of ZrB_2 in the Temperature Range of 800° to 1500°C, *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971) 1195–1199.
- [164] M. Singh, H. Wiedermeier, Chemical Interactions in Diboride-Reinforced Oxide-Matrix Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 724–727.
- [165] N. P. Bansal, R. H. Doremus, Handbook of Glass Properties, Academic Press, Burlington, USA, 1986.
- [166] C. G. Cofer, J. Economy, Oxidative and Hydrolytic Stability of Boron Nitride - A New Approach to Improving the Oxidation Resistance of Carbonaceous Structures, *Carbon* 33 (1995) 389–395.
- [167] S. Burk, B. Gorr, V. B. Trindade, U. Krupp, H. J. Christ, High Temperature Oxidation of Mechanically Alloyed Mo-Si-B Alloys, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 44 (2009) 168–175.

- [168] R. Sakidja, F. Rioult, J. Werner, J. H. Perepezko, Aluminum Pack Cementation of Mo-Si-B Alloys, *Scripta Materialia* 55 (2006) 903–906.
- [169] T. G. Nieh, J. G. Wang, C. T. Liu, Deformation of a Multiphase Mo-9.4Si-13.8B Alloy at Elevated Temperatures, *Intermetallics* 9 (2001) 73–79.
- [170] H. Hindam, D. P. Whittle, Peg Formation by Short-Circuit Diffusion in Al₂O₃ Scales Containing Oxide Dispersions, *Journal of the Electrochemical Society* 129 (1982) 1147–1149.
- [171] E. J. Felten, High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Base Alloys with Particular Reference to Fe-Cr-Y Alloys, *Journal of the Electrochemical Society* 108 (1961) 490–495.
- [172] W. J. Quadakkers, H. Holzbrecher, K. G. Briefs, H. Beske, Differences in Growth Mechanisms of Oxide Scales Formed on ODS and Conventional Wrought Alloys, *Oxidation of Metals* 32 (1989) 67–88.
- [173] H. Nagai, M. Okabayashi, H. Mitani, The Effects of Rare Earths and Reactive Elements on the Oxidation Resistance of Ni-20Cr Alloy, *Materials Transactions JIM* 21 (1980) 341–348.
- [174] D. P. Whittle, J. Stringer, VIII. Improvement in Properties: Additives in Oxidation Resistance, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A* 295 (1980) 309–329.
- [175] J. M. Francis, W. H. Whitlow, The Effect of Yttrium on the High-Temperature Oxidation Resistance of some Fe-Cr Base Alloys in Carbon Dioxide, *Corrosion Science* 5 (1965) 701–710.
- [176] P. Nanni, C. T. H. Stoddart, E. D. Hondros, Grain Boundary Segregation and Sintering in Alumina, *Journal of Materials Chemistry* 1 (1976) 297–320.
- [177] Y. S. Ysker, W. Hoffmann, The Crystal Structure of LaB₃O₆, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 129–130.
- [178] I. N. Chakraborty, J. E. Shelby, R. A. C. Sr., Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984) 782–785.
- [179] S. Paswan, R. Mitra, S. K. Roy, Isothermal Oxidation Behaviour of Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al Alloys in the Temperature Range of 400-800°C, *Materials Science and Engineering A* 424 (2006) 251–265.
- [180] S. Paswan, M. Mitra, S. K. Roy, Oxidation Behaviour of the Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al Alloys in the Temperature Range of 700-1.300°C, *Intermetallics* 15 (2007) 1217–1227.
- [181] T. Maruyama, K. Yanagihara, High Temperature Oxidation and Pesting of Mo(Si,Al)₂, *Materials Science and Engineering A* 239-240 (1997) 828–841.

- [182] Z. Ban, R. E. Ogilvie, The Role of Iron in the Oxidation of Molybdenum Disilicide, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236 (1966) 1738–1742.
- [183] A. Mueller, G. Wang, R. A. Rapp, E. L. Courtright, T. A. Kircher, Oxidation Behavior of Tungsten and Germanium-Alloyed Molybdenum Disilicide Coatings, Materials Science and Engineering A 155 (1992) 199–207.
- [184] D. A. Helmick, High Temperature Oxidation Behaviour Of Mo-Si-B Base Alloys, Dissertation Universität Pittsburgh, Pittsburgh, USA, 2003.
- [185] K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata, Effect of Third Elements on the Pesting Suppression of Mo-Si-x Intermetallics ($x = \text{Al, Ta, Ti, Zr}$ and Y), Intermetallics 4 (1996) S133–S139.
- [186] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, A Thermo-Gravimetric and Microstructural Study of the Oxidation of $\text{Nb}_{ss}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ -Based In-Situ Composites with Sn Addition, Intermetallics 15 (2007) 270–281.
- [187] M. Krüger, Pulvermetallurgische Herstellung und Charakterisierung von oxidationsbeständigen Molybdänbasislegierungen für Hochtemperaturanwendungen, Dissertation, Universität Magdeburg, 2010.
- [188] M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart, R. Arroyo, G. Córdoba, E. Haro-Poniatowski, Micro-Raman Study of the $m\text{-MoO}_2$ to $\alpha\text{-MoO}_3$ Transformation Induced by cw-Laser Irradiation, Optical Materials 33 (2011) 480–484.
- [189] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, M. Guglielmi, G. Scarinci, N. Maliavski, Raman Spectra of SiO_2 Gel Glasses Prepared from Alkoxide, Colloidal and Amine Silicate Solutions, Journal of Raman Spectroscopy 19 (1988) 297–300.
- [190] P. Barberis, T. Merle-Méjean, P. Quintard, On Raman Spectroscopy of Zirconium Oxide Films, Journal of Nuclear Materials 246 (1997) 232–243.
- [191] R. W. G. Syme, D. J. Lockwood, H. J. Kerr, Raman Spectrum of Synthetic Zircon (ZrSiO_4) and Thorite (ThSiO_4), Journal of Physics C: Solid State Physics 10 (1977) 1335–1348.
- [192] R. Srivastava, L. L. Chase, Raman Spectra of CrO_2 and MoO_2 Single Crystals, Solid State Communications 11 (1972) 349–353.
- [193] V. Supatarawanich, D. R. Johnson, C. T. Liu, Oxidation Behavior of Multiphase Mo-Si-B Alloys, Intermetallics 12 (2004) 721–725.
- [194] S. Lohfeld, M. Schütze, Oxidation Behaviour of Particle Reinforced MoSi_2 Composites at Temperatures up to 1700 °C Part I: Literature Review, Materials and Corrosion 56 (2005) 93–97.

- [195] T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, B. R. Rossing, Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia, *Journal of Materials Science* 12 (1977) 2421–2426.
- [196] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin, 2007.
- [197] P. Tartaj, C. J. Serna, J. S. Moya, J. Requena, M. Ocana, S. de Aza, F. Guitian, The Formation of Zircon from Amorphous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Powders, *Journal of Materials Science* 31 (1996) 6089–6094.
- [198] T. Itoh, Formation of Polycrystalline Zircon (ZrSiO_4) from Amorphous Silica and Amorphous Zirconia, *Journal of Crystal Growth* 125 (1992) 223–228.
- [199] D. J. Poulton, W. W. Smeltzer, Oxygen Diffusion in Monoclinic Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society* 117 (1970) 378–381.
- [200] B. Oberländer, P. Kofstad, I. Kvernes, On Oxygen Diffusion in Tetragonal Zirconia, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 19 (1988) 190–193.
- [201] K. Park, D. R. Olander, Oxygen-Diffusion in Single-Crystal Tetragonal Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1154–1159.
- [202] M. Steinbrück, Oxidation of Zirconium Alloys in Oxygen at High Temperatures up to 1600°C, *Oxidation of Metals* 70 (2008) 317–329.
- [203] F. Monteverde, A. Bellosi, Oxidation of ZrB_2 -Based Ceramics in Dry Air, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) 552–559.
- [204] D. L. Douglass, A Critique of Internal Oxidation in Alloys During the Post-Wagner Era, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 81–111.
- [205] V. B. Trindade, *Hochtemperaturoxidation chromlegierter Stähle und von Nickel-Basislegierungen: Experimentelle Untersuchung und Computersimulation*, Shaker Verlag, Aachen, 2006.
- [206] S. V. Raj, An Evaluation of the Properties of Cr_3Si Alloyed with Mo, *Materials Science and Engineering A* 201 (1995) 229–241.
- [207] A. Tomasi, R. Ceccato, M. Nazmy, S. Gialanella, Microstructure and Oxidation Behaviour of Chromium-Molybdenum Silicides, *Materials Science and Engineering A* 239-240 (1997) 877–881.
- [208] S. Taniguchi, T. Minamida, T. Shibata, Oxidation Behaviour of Ti_5Si_3 at Temperatures between 1400 and 1700 K, *Materials Science Forum* 251-254 (1997) 227–234.

- [209] Z. Tang, J. J. Williams, A. J. Thom, M. Akinc, High Temperature Oxidation Behaviour of Ti₅Si₃-Based Intermetallics, *Intermetallics* 16 (2008) 1118–1124.
- [210] S. Melsheimer, M. Fietzek, V. Kolarik, A. Rahmel, M. Schütze, Oxidation of the Intermetallics MoSi₂ and TiSi₂ - A Comparison, *Oxidation of Metals* 47 (1997) 139–203.
- [211] R. Mitra, V. V. R. Rao, Elevated-Temperature Oxidation Behaviour of Titanium Silicide and Titanium Silicide-Based Alloy and Composite, *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1998) 1665–1675.
- [212] E. A. Gulbransen, S. A. Jansson, The High-Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide, *Oxidation of Metals* 4 (1972) 181–201.
- [213] A. H. Heuer, V. L. K. Lou, Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 2789–2803.
- [214] T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, J. Hagiwara, Y. Iguchi, T. Hirai, High-Temperature Active Oxidation and Active-to Passive Transition of Chemically Vapor-Deposited Silicon Nitride in N₂-O₂ and Ar-O₂ Atmospheres, *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 2369–2375.
- [215] N. S. Jacobson, Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 3–28.
- [216] D. A. Helmick, G. H. Meier, F. S. Pettit, The Development of Protective Borosilicate Layers on a Mo-3Si-1B (Weight Percent) Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005) 3371–3383.
- [217] H. J. Christ, L. Berchtold, H. G. Sockel, Oxidation of Ni-Base Alloys in Atmospheres with Widely Varying Oxygen Partial Pressure, *Oxidation of Metals* 26 (1986) 45–76.
- [218] J. L. Smialek, G. M. Meier, *Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, High Temperature Oxidation*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 1987.
- [219] J. W. Hinze, H. C. Graham, The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 1066–1073.
- [220] R. A. Rapp, The Transition from Internal to External Oxidation and the Formation of Interruption Bands in Silver-Indium Alloys, *Acta Metallurgica* 9 (1961) 730–741.
- [221] F. Gesmundo, F. Viani, Transition from Internal to External Oxidation for Binary Alloys in the Presence of an Outer Scale, *Oxidation of Metals* 25 (1986) 269–282.

- [222] J. A. Costello, R. E. Tressler, Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC, *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 327–331.
- [223] S. Lopez-Esteban, E. Saiz, J. S. Moya, A. Tomsia, Spreading of Viscous Liquids at High Temperature: Silicate Glasses on Molybdenum, *Langmuir* 21 (2005) 2438–2446.
- [224] L. Leger, J. F. Joanny, Liquid Spreading, *Reports on Progress in Physics* 55 (1992) 431–486.
- [225] J. W. Cahn, R. B. Heady, Analysis of Capillary Forces in Liquid-Phase Sintering of Jagged Particles, *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970) 406–409.
- [226] P. Mandal, A. J. Thom, M. J. Kramer, V. Behrani, M. Akinc, Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys in Wet Air, *Materials Science and Engineering A* 371 (2004) 335–342.
- [227] A. J. Thom, M. J. Kramer, M. Akinc, Wet Air and Simulated Combustion Gas Exposures of Mo-Si-B Alloys, *Scripta Materialia* 53 (2005) 915–919.
- [228] K. Hansson, M. Halvarsson, J. E. Tang, R. Pompe, M. Sundberg, J. E. Svensson, Oxidation Behaviour of a MoSi₂-Based Composite in Different Atmospheres in the Low Temperature Range (400–550°C), *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3559–3573.
- [229] K. Hansson, J. E. Tang, M. Halvarsson, R. Pompe, M. Sundberg, J. E. Svensson, The Beneficial Effect of Water Vapour on the Oxidation at 600 and 700°C of a MoSi₂-Based Composite, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1–11.
- [230] E. J. Opila, Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 625–636.
- [231] E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers, E. H. Copland, Predicting Oxide Stability in High-Temperature Water Vapor, *JOM* 58 (2006) 22–28.
- [232] H. D. Baehr, S. Kabelac, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, 2009.
- [233] H. J. Christ, W. Christl, H. G. Sockel, Aufkohlung von Hochtemperaturwerkstoffen - Teil I: Modellmäßige mathematische Beschreibung des Vorganges der Eindiffusion mit gleichzeitiger Ausscheidung einer Verbindung des eindringenden Elementes, *Materials and Corrosion* 37 (1986) 385–390.
- [234] U. Krupp, *Innere Nitrierung von Nickelbasislegierungen*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [235] K. Shimakura, T. Suzuki, Y. Yadoiwa, Boron and Phosphorus Diffusion through an SiO₂ Layer from a Doped Polycrystalline Si Source under Various Drive-in Ambients, *Solid State Electronics* 18 (1975) 991–996.

- [236] R. Pretorius, A. P. Botha, J. C. Lombaard, Silicon Self-Diffusion in Thin SiO₂ and PtSi Films, *Thin Solid Films* 79 (1981) 61–68.
- [237] A. D. le Claire, *Landolt-Börnstein Vol. 26 - Group III: Crystal and Solid State Physics, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [238] P. J. Meschter, Low-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide, *Metallurgical and Materials Transactions A* 23 (1992) 1763–1772.
- [239] R. Sakidja, J. S. Park, J. Hamann, J. H. Perepezko, Synthesis of Oxidation Resistant Silicide Coatings on Mo-Si-B Alloys, *Scripta Materialia* 53 (2005) 723–728.
- [240] M. Bäker, *Numerische Methoden in der Materialwissenschaft, Braunschweiger Schriften zum Maschinenbau*, Braunschweig, 2009.
- [241] G. Eriksson, K. Hack, ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, *Metallurgical and Materials Transactions B* 21 (1990) 1013–1023.
- [242] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication: Volume 5 of Modular Series on Solid State Devices*, Addison Wesley Publishing, Reading, USA, 2001.
- [243] H. Baker, *ASM Handbook, Vol.3, Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Columbus, USA, 1994.
- [244] T. K. Gupta, J. H. Jean, Origin of Cristobalite Formation During Sintering of a Binary Mixture of Borosilicate Glass and High Silica Glass, *Journal of Materials Research* 9 (1994) 999–1009.
- [245] C. E. Curtis, H. G. Sowman, Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation, and Synthesis of Zircon, *Journal of the American Ceramic Society* 36 (1953) 190–198.
- [246] E. M. Levin, C. R. Robbin, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus, USA, 1956.