

Hochtemperaturoxidationsuntersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen zur Entwicklung einer technischen Legierung der ersten Generation

BRONISLAVA GORR



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 2/2011
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



BRONISLAVA GORR

Hochtemperaturoxidationsuntersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen zur
Entwicklung einer technischen Legierung der ersten Generation

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 Bronislava Gorr 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:467-5809
ISSN 2193-5114

Hochtemperaturoxidationsuntersuchungen an Co-Re- Modelllegierungen zur Entwicklung einer technischen Legierung der ersten Generation

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Bronislava Gorr
aus Nikolajew (Ukraine)

eingereicht dem
Department Maschinenbau
an der Fakultät IV der Universität Siegen

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. J. Rösler

Juni 2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen. Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ, für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, die wertvollen Anregungen und das stetige Vertrauen. Für sein beständiges Bestreben das kollegiale Arbeitsklima am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung beizubehalten danke ich ihm ebenfalls. Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. Rösler vom Institut für Werkstoffe der technischen Universität Braunschweig danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und die sehr fruchtbare Zusammenarbeit. Für die im Prüfungsausschuss übernommenen Aufgaben sei Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Lohe vom Institut für Konstruktion sowie Frau Prof. Dr.-Ing. K. Weinberg vom Institut für Mechanik und Regelungstechnik-Mechatronik gedankt.

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Partnern der Forschergruppe „Beyond Ni-Base Superalloys“ danke ich für die unermüdliche Hilfe und das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima. Ein besonderer Dank gilt Dr. D. Mukherji und Dipl.-Ing. T. Depka, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beitrugen.

Ganz herzlich und ausnahmslos möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstofftechnik für die Unterstützung jeglicher Art bedanken. Ganz besonderes danke ich in diesem Zusammenhang meinem „wissenschaftlichen Bruder“ S. Burk für seine einzigartigen professionellen und persönlichen Eigenschaften, die die Zusammenarbeit äußerst motiviert und wohlig machten. Für die Unterstützung in sämtlichen Computerfragen sowie Problemlösungen im Hochtemperaturlabor sei Herr Dipl.-Ing. W. Kramer herzlich gedankt. Bedanken möchte ich mich auch bei Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Valerij Bauer für die Ermutigung an dem Projekt teilzunehmen. Besonderer Dank gilt auch Dr.-Ing. T. Weber für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Ebenfalls möchte ich mich bei den studentischen Mitarbeitern T. Röpke und T. Utsch für ihre hervorragenden Arbeiten bedanken.

Privat gilt mein besonders warmer Dank meiner Familie in der Ukraine, in den USA und meinem Mann für ihre bedingungslose Liebe.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	III
Symbole und Abkürzungen	V
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Technischer Hintergrund und Literaturkenntnisstand	5
2.1. Hochtechnologische Turbinenwerkstoffe im Hochtemperatur-einsatz	5
2.1.1. Technischer Hintergrund	5
2.1.2. Entwicklung von Werkstoffen für Flugzeugturbinen	6
2.2. Co-Re-Legierungen	13
2.2.1. Hochtemperaturoxidationsverhalten von Ni-Basislegierungen.....	13
2.2.3. Ausgangslage der Entwicklung von Co-Re-Legierungen	20
2.2.4. Herstellung der Co-Re-Legierungen	21
2.2.5. Konzepte zur Festigkeitssteigerung.....	22
2.2.7. Konzepte zur Steigerung des Oxidationswiderstands	25
2.3. Thermodynamische und kinetische Grundlagen	26
2.3.1. Thermodynamische Grundlagen.....	26
2.3.1.1. Thermodynamische Zustandsfunktionen und thermodynamisches Gleichgewicht	26
2.3.1.2. Analytische Beschreibung der freien Enthalpie	29
2.3.2. Kinetische Grundlagen	38
2.3.2.1. Zeitgesetze	38
3. Werkstoffe und experimentelle Methoden	49
3.1. Werkstoffe	49
3.2. Experimentelle Untersuchungsmethoden	51
3.2.1. Thermogravimetrie	51
3.2.2. Analytische Rasterelektronenmikroskopie	53
3.2.3. TEM-Untersuchungen	54
3.2.4. FIB	54
3.2.5. Röntgendiffraktometrie	55
4. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co- Re- Basislegierungen	57
4.1. Thermodynamische Vorüberlegungen zur Oxidstabilität.....	57

4.2. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Basis-legierungen	59
4.3. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen in Luft	63
4.3.1 Binäres Co-Re-System	67
4.3.3. Quaternäres Co-Re-Cr-C-System	79
4.4. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen in sauerstoffarmer Atmosphäre	84
4.5. Effekt der Vorbehandlung auf die Oxidationskinetik von Co-Re-Legierungen.....	92
4.6. Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen mit Si-Anteilen	103
5. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....	121
5.1. Zusammenfassende Diskussion.....	121
5.1.1. Re-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Cr-Modelllegierungen.....	121
5.1.2. Cr-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen.....	122
5.1.3. C-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen	124
5.1.4. Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen mit variiertem Cr/Si-Verhältnis	124
5.1.5. Oxidationsverhalten in einer sauerstoffarmen Atmosphäre	129
5.2. Ausblick.....	131
6. Zusammenfassung.....	135
7. Literaturverzeichnis.....	139
8. Anhang	152

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

a_i	[---]	chemische Aktivität einer Komponente i
a_{Me}	[---]	chemische Aktivität eines reinen Metalls
$a_{\text{Me}_a\text{O}_b}$	[---]	chemische Aktivität eines Oxids
A	[m ²]	Querschnittsfläche
C	[At.%]	Konzentration
C_0	[At.%]	Konzentration in einem Diffusionspaar
C_l	[At.%]	Konzentration in einem Diffusionspaar
C_p	[J/molK]	Wärmekapazität
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
e	[-]	Elektron
G	[J/mol]	freie Enthalpie
G^0	[J/mol]	Standardreaktionsenthalpie
0G_i	[J/mol]	freie Enthalpie der reinen Elemente i
G^Φ	[J/mol]	freie Enthalpie einer Phase Φ
${}^{\text{ref}}G^\Phi$	[J/mol]	Beitrag der mechanischen Mischung von reinen Komponenten zur freien Enthalpie einer Phase Φ
${}^{\text{id}}G^\Phi$	[J/mol]	Beitrag der Mischungsentropie zur freien Enthalpie einer Phase Φ
${}^{\text{ex}}G^\Phi$	[J/mol]	Beitrag der Exzessenthalpie zur freien Enthalpie einer Phase Φ
H	[J/mol]	Enthalpie
H^{SER}	[J/mol]	Enthalpie im Referenzzustand
H_i^{SER}	[J/mol]	Enthalpie eines reinen Elements i im Referenzzustand
h	[-]	Elektronenloch
J	[1/(m ² s)]	Massestrom
k_p'	[kg ² /m ⁴ s]	massebezogene parabolische Wachstumskonstante
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
k_v	[m ² /h]	Verdampfungskonstante
k_l	[m/s]	massebezogene lineare Wachstumskonstante
k_p	[m ² /h]	schichtdickenbezogene parabolische Wachstumskonstante

L_v	[---]	Wechselwirkungskoeffizient
$L_{A,B}^\Phi$	[---]	Wechselwirkungsparameter zwischen der Komponente A und B in der Phase Φ
M_i	[kg/mol]	Molmasse der Komponente i
m	[kg]	Masse
M_M	[-]	Metallkation auf dem regulären Gitterplatz
M_i	[-]	Metallkation auf einer Zwischengitterposition
MO	[-]	Oxidmolekül
n	[Mol]	Molzahl
N_L	[1/m ³]	Loschmidtsche Zahl
N_l	[μm^{-1}]	Anzahldichte
O_o	[-]	Sauerstoffanion auf dem regulären Gitterplatz
p_{O_2}	[bar]	Sauerstoffpartialdruck
p	[bar]	Druck
q	[-]	Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem Untergitter q
r	[-]	Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem Untergitter r
R	[J/molK]	universelle Gaskonstante
S	[J/molK]	Entropie
S_c	[J/molK]	Mischungs- bzw. Konfigurationsentropie
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
U	[J]	innere Energie
V	[m ³]	Volumen
V_M	[-]	Leerstelle in einem Kationengitter
V_O	[-]	Leerstelle in einem Anionengitter
w	[J]	Arbeit
X	[m]	Schichtdicke
x_i	[-]	Molbruch der Komponente i
y_i'	[-]	Subgittermolenbruch (<i>site fraction</i>) der Komponente i auf dem Gitter ' '
y_i''	[-]	Subgittermolenbruch (<i>site fraction</i>) der Komponente i auf dem Gitter ''
Z	[-]	Koordinationszahl

Griechische Symbole

ε_{AA}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaren der Komponente A
ε_{AB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaren der Komponente B
ε_{BB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaren der Komponenten A und B
μ_i	[J/mol]	chemisches Potential einer Komponente i
μ_i^β	[J/mol]	chemisches Potential einer Komponente i in der Phase β
μ_i^α	[J/mol]	chemisches Potential einer Komponente i in der Phase α
μ_i^0	[J/mol]	chemisches Potential einer Komponente i im Standardzustand
ν_i	[---]	stöchiometrischer Koeffizient
ξ	[mol]	Reaktionslaufzahl
σ	[MPa]	Spannung
ΔG^0	[J/mol]	Änderung der Standardreaktionsenthalpie
ΔG	[J/mol]	Änderung der freien Enthalpie
Δm	[kg]	Masseänderung
ΔH	[J/mol]	Änderung der Enthalpie
θ	[°]	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie
Φ	[-]	Phase

Abkürzungen

CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CMC	Ceramic Matrix Composites
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FIB	Focused Ion Beam
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
HIP	Heißisostatisches Pressen
HV	Härte nach Vickers
hdp	hexagonal dichteste Kugelpackung
IMC	Intermetallic Matrix Composites
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
MMC	Metal Matrix Composites
REM	Rasterelektronenmikroskop
SER	Stable Element Reference State

TCP	Topologically Closed-Packed Phase
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
CEF	Compound Energy Formalismus
PBW	Pilling-Bedworth-Wert

1. Einleitung und Zielsetzung

Im Hinblick auf die in den letzten Jahren stärker werdende Forderung nach steigender Effizienz von Flugzeugtriebwerken sowie industriellen Gasturbinen kommt der Turbineneintrittstemperatur gesteigerte Aufmerksamkeit zu. Durch einen Anstieg der Eintrittstemperatur bei unverändertem Verdichterdruckverhältnis lässt sich die Leistungsabgabe der Turbine deutlich steigern. Heutzutage stellen Ni-Basis-Superlegierungen die vorherrschende Werkstoffgruppe für Hochtemperaturanwendungen in Gasturbinen dar. Um die Betriebstemperaturen von Turbinen weiter steigern zu können, wurden in den letzten Jahren neben der Optimierung der Schaufelwerkstoffe (Einkristallegierungen) und der Schaufelkühltechnik (Film-, Effusionskühlung) spezielle wärmeisolierende Beschichtungen entwickelt. Allerdings ist die Temperaturbeständigkeit der Superlegierungen durch ihre Schmelztemperatur limitiert. Deshalb besteht ein großer Bedarf an Legierungen mit einem Einsatzpotenzial jenseits der Ni-Basis-Superlegierungen. Die für diesen Zweck entwickelten Co-Re-Legierungen stellen eine interessante Materialklasse dar, die ein großes Potenzial für die Hochtemperaturanwendungen aufzeigen.

Heutige Hochtemperaturwerkstoffe in Triebwerksturbinen sind einer Kombination aus thermischen, mechanischen und korrosiven Beanspruchungen ausgesetzt. Diese Beanspruchungen fordern Kenntnisse über das Verhalten der Materialien unter Betriebsbedingungen. Grundsätzlich werden neu entwickelte Legierungssysteme eingehend charakterisiert, um ihre Eignung hinsichtlich der gestellten Anforderungen unter Beweis zu stellen. Dabei sollten die neuen Hochtemperaturwerkstoffe, die an Luft hohen Temperaturbelastungen widerstehen sollen, eine ausgewogene Balance der wichtigsten geforderten Eigenschaften aufweisen: (1) Kriech- und Ermüdungsbeständigkeit, (2) Oxidationswiderstand, (3) Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur, (4) Herstellbarkeit. Der wirtschaftliche Aspekt wird bei Neuentwicklungen ebenso in Betracht gezogen werden.

Eines der wichtigsten Kriterien, um die Voraussetzungen für einen sicheren Einsatz von Hochtemperaturwerkstoffen in Flugzeugtriebwerken zu erfüllen, ist ihre Hochtemperaturkorrosionsresistenz. Mit steigender Betriebstemperatur wird die Lebensdauer zunehmend durch die Kinetik von Hochtemperaturkorrosionsprozessen sowie die mechanische Stabilität thermisch gewachsener schützender Deckschichten bestimmt. Bei herkömmlichen Hochtemperaturwerkstoffen wird die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit durch eine

Kombination der Legierungselemente Cr und Al erreicht. Lediglich eine dichte Al_2O_3 - ggf. auch eine SiO_2 -Schicht kann bei den angestrebten Einsatztemperaturen von über 1200°C eine ausreichende Schutzwirkung entfalten. Da die Entwicklung von Hochtemperaturlegierungen auf Co-Re-Basis noch in der Anfangsphase steht, werden neben ähnlichen konventionellen legierungstechnischen Maßnahmen auch andere Methoden zur Verbesserung der Oxidationsresistenz wie Vorbehandlungen, z.B. Voroxidationsexperimente, angewandt, die das Potenzial dieser Werkstoffgruppe oxidationsseitig optimal ausschöpfen sollen.

Die vorgelegte Arbeit entstand mit der Zielsetzung, das Oxidationsverhalten der neu entwickelten Co-Re-Modelllegierungen eingehend zu charakterisieren sowie Strategien zur Verbesserung der Oxidationsresistenz zu entwickeln. Da Co-Re-Legierungen eine neue Klasse von Hochtemperaturwerkstoffen darstellen, kam den konsequenten und detaillierten Korrosionsversuchen in verschiedenen korrosiven Atmosphären eine besondere Bedeutung zu. Primär ging es darum, ein Grundlagenverständnis hinsichtlich der Oxidationsmechanismen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung unter veränderlichen Umgebungsbedingungen aufzubauen. Eine Vielzahl von Hochtemperaturkorrosionsversuchen wurde an elf Co-Re-Modelllegierungen durchgeführt, um die Kinetik bestimmenden Mechanismen zu identifizieren, die in Luft und sauerstoffreduzierter Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 900 - 1100°C auftreten. Diesen Untersuchungen folgte eine grundlegende Analyse des Einflusses der einzelnen Legierungselemente sowie deren Konzentration auf das Korrosionsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen. Im Hinblick auf die Methoden zur Verbesserung der Oxidationsresistenz wurden Voroxidationsexperimente durchgeführt. Ein entscheidender Durchbruch in der Steigerung der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit der Co-Re-Legierungen wurde durch legierungstechnische Maßnahmen in Form einer Si-Zugabe erzielt.

Ergänzt wurden die Untersuchungen durch thermodynamische Abschätzungen der zu erwartenden Phasen. Die thermodynamischen Betrachtungen dürfen nur dann herangezogen werden, wenn thermodynamisches Gleichgewicht möglich ist. Wenn dies der Fall ist, können mit Hilfe thermodynamischer Ansätze die möglichen Reaktionsprodukte vorhergesagt werden. Diese theoretischen Grundlagen helfen bei der Beantwortung der Frage, ob die gewünschten chemischen Reaktionen tatsächlich ablaufen können oder nicht. Dazu müssen die Stabilitäten der verschiedenen an der Phasengrenze Gas-Metall entstehenden Reaktionsprodukte berechnet werden. Aus den thermodynamischen Berechnungen kann

festgestellt werden, ob sich ein Reaktionsprodukt bilden kann, was wiederum nicht unbedingt bedeutet, dass dies in der Wirklichkeit immer passiert (z.B. wegen kinetischen Hemmnissen). Neben den zahlreichen thermodynamischen Berechnungen zur Abschätzung der Korrosionsprodukte des Co-Re-Basissystems wurde der existierende thermodynamische Datensatz auf das für Hochtemperaturoxidation relevante Element Si erweitert.

2. Technischer Hintergrund und Literaturkenntnisstand

2.1. Hochtechnologische Turbinenwerkstoffe im Hochtemperatur-einsatz

2.1.1. Technischer Hintergrund

Triebwerke gehören zu den Wärmekraftmaschinen, in denen Wärmeenergie in kinetische Energie umgewandelt und in Form eines schnellen Gasstrahles in Strahltriebwerken zum Einsatz gebracht wird. Die notwendige Energie wird in Form von Brennstoff vom Flugzeug mitgeführt und durch einen chemischen Vorgang (Verbrennung) in Wärme und anschließend in kinetische Energie gewandelt. Hinsichtlich zahlreicher Detailspekte ist die Gasturbine ein bemerkenswert aufwändiges technisches Produkt. Die typische Komponentenanzordnung in Gasturbinen verdeutlicht Bild 2.1. Sie besteht prinzipiell aus den beiden rotierenden Komponenten, Verdichter und Turbine, und einer Brennkammer. Bei Turbofantriebwerken ist dem Gasgenerator (Hochdruckverdichter, Brennkammer, Hochdruckturbine) eine Arbeitsturbine nachgeschaltet, die einen vorgeschalteten Niederdruckverdichter und den Fan oder Bläser antreibt. Den Fan der Triebwerke kann man als eine Art ummantelten Propeller ansehen, der einen großen Anteil der vom Triebwerk angesaugten Luftmasse am Gasgenerator vorbei beschleunigt. Der von der Turbine angetriebene Fan und Verdichter saugen aus der Umgebung Luft an, die verdichtet und anschließend unter enormen Druck in die Brennkammer weitergeleitet wird. Dort wird sie von Gasbrennern zusammen mit eingespritztem Brennstoff gemischt und entzündet. Die bei der Verbrennung entstandenen Verbrennungsgase erhöhen den Druck in der Brennkammer noch weiter und strömen zusammen mit der Luft mit hoher Geschwindigkeit in die Turbine, die in Drehung versetzt wird. Mit einer Geschwindigkeit von bis zu 900 m/s verlässt diese dann als Heißgas das Triebwerk durch die Schubdüse nach hinten [1].

Etwa zwei Drittel der Energie in einem Triebwerk werden dazu benötigt, dass die Turbine den Verdichter und diverse Hilfsgeräte antreiben kann. Nur das übrige Drittel an Energie verbleibt, um es zur Schuberzeugung nutzen zu können. Die immer stärker werdende Forderung nach umwelt- und ressourcenschonenden Verfahrensweisen wurde von Konstruktionsingenieuren sowie von Werkstoffwissenschaftlern erkannt [2-4]. Um die Effizienz einer Gasturbine zu erhöhen, muss die Turbineneintrittstemperatur erhöht werden.

Durch einen Anstieg der Turbineneintrittstemperatur bei unverändertem Verdichtendruckverhältnis lässt sich die Leistungsabgabe der Niederdruckturbinen steigern und schließlich der spezifische Brennstoffverbrauch senken. Höchste absolute Turbineneintrittstemperaturen von ca. 1700K werden praktisch nur beim Start erreicht [1]. Ein Triebwerk wird am Ende des Steigfluges leistungsgemäß den höchsten thermischen, mechanischen und korrosiven Belastungen ausgesetzt. An die Eigenschaften der in der Gasturbine verwendeten Werkstoffe wird demzufolge eine Reihe von Anforderungen gestellt, wie hohe thermische Langzeitgefügestabilität, hohe thermomechanische Ermüdungsfestigkeit, hochzyklische Ermüdungsfestigkeit, ausreichende Duktilität bei Raumtemperatur und Zähigkeit sowie ausreichende Korrosionsbeständigkeit und reproduzierbare Herstellbarkeit.

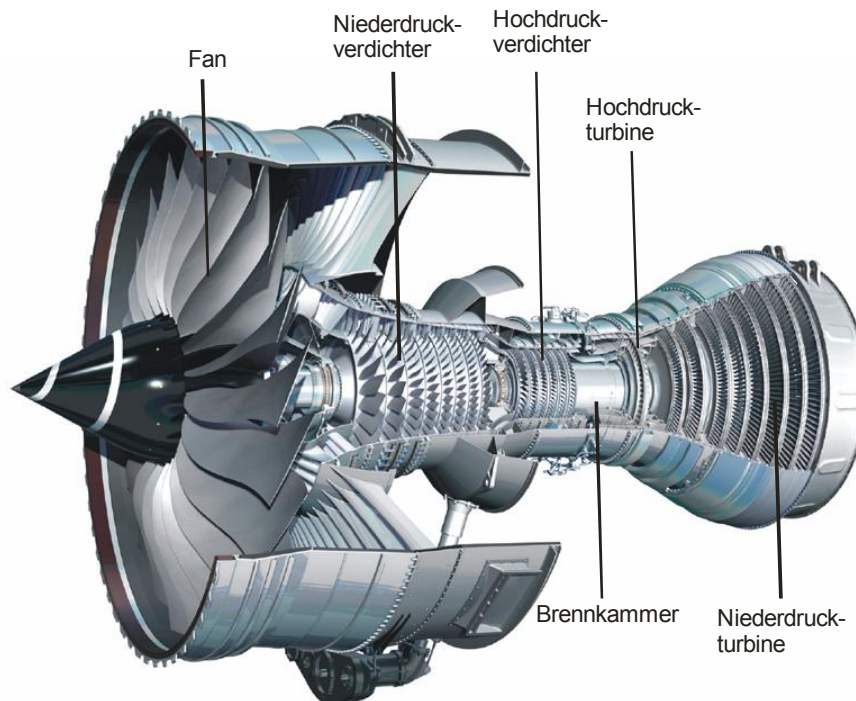


Bild 2.1: Modernes Triebwerk Trent XWB der Firma Rolls-Royce [1]

2.1.2. Entwicklung von Werkstoffen für Flugzeugturbinen

Die Notwendigkeit, Werkstoffe zu entwickeln, die hohe Festigkeiten bei hohen Temperaturen aufweisen, wurde relativ früh erkannt. Die Entwicklung der Werkstoffe für Turbinenschaufeln begann mit der 1906 erstmalig hergestellten Legierungen NiCr8020, die zu den ältesten hitzebeständigen Legierungen zählt und moderate Hochtemperaturfestigkeit als auch Hochtemperaturresistenz besaß. Der entscheidende Durchbruch in der Entwicklung von Werkstoffen für den Hochtemperatureinsatz wurde in den späten 1930er und früheren 1940er

Jahren von der Firma Mond Nickel Co. in Großbritannien erzielt [1,5]. Die technisch relevanten Knetlegierungen wurden auf Ni-Cr-Basis entwickelt, bei denen der festigkeitssteigernde Effekt der kubisch-flächenzentrierten (kfz) γ -Mikrostruktur durch Mischkristallhärtung und die Hochtemperaturkorrosionsresistenz durch die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Deckschicht eingestellt wurden. Später wurde festgestellt, dass Ni-Cr-Legierungen durch Zusätze von Aluminium und Titan aushärtbar werden und so deren Festigkeit bei hohen Temperaturen erheblich gesteigert wird. Für Turbinenschaufeln kommen heute im wesentlichen Materialien auf der Basis von Nickel zum Einsatz, da sie hinsichtlich Festigkeit, Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit alle derzeit verfügbaren Werkstoffe übertreffen. Moderne Ni-Basislegierungen, die in den heißesten Bereichen einer Gasturbine eingesetzt werden, stellen das Ergebnis einer langjährigen Zusammenarbeit der weltweit besten Flugzeugtriebwerkhersteller, Werkstoffwissenschaftler und Werkstoffproduzenten dar. Heutzutage führende Ni-Basislegierungen bestehen hauptsächlich aus zwei Phasen, einer kubisch-flächenzentrierten γ -Phase (Ni) und einer γ' -Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta})$ mit einem starken Ausscheidungshärtungseffekt und enthalten bis zu 15 Legierungselemente, die in einer oder beiden Phasen gelöst sind.

Die steigende Forderung nach höheren Turbineneintrittstemperaturen drängt Werkstoffwissenschaftler dazu, die für den Hochtemperatureinsatz relevanten Eigenschaften der bestehenden Ni-Basislegierungen weiter zu verbessern. Die meisten Untersuchungen laufen auf dem Gebiet der Justage der chemischen Zusammensetzung von Ni-Basislegierungen [6,7]. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Ni-Basislegierungen der fünften Generation entwickelt [8,9]. Ausgezeichnete mechanische und Hochtemperaturoxidationseigenschaften verdanken diese Legierungen unter anderem der Zugabe von Ruthenium und einer Erhöhung des Chromgehalts. Ruthenium verhindert die Ausbildung von spröden TCP-Phasen und verbessert demzufolge insbesondere die Kriech Eigenschaften, während Chrom die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit bei moderaten Temperaturen erhöht.

Im Gegensatz zu Ni-Basislegierungen haben Co-Basislegierungen wegen der fehlenden γ' -Härtung in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung für Hochtemperaturenanwendungen in Flugzeugturbinen verloren. NASA befasste sich intensiv in den 1970er Jahren mit der Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen auf Co-Basis [10-13]. In den gleichen Zeiten wurde das Oxidationsverhalten von einer Modelllegierung Co-10Cr von Kofstad und Hed untersucht [14]. Heute werden Co-Basislegierungen hauptsächlich als Leitschaufeln

eingesetzt, wobei ihnen eine gute Gieß- und Schweißbarkeit zugute kommt [15-18]. Dennoch werden Co-Basislegierungen heute wieder weitergehend untersucht und entwickelt [19-21]. Sato et.al. charakterisierten eine neue Co-Basislegierung (Co-Ir-Al-W), die, identisch zu Ni-Basislegierungen, aus zwei Phasen, einer kubisch-flächenzentrierten γ -Phase und einer γ' -Phase $(\text{Co, Ir})_3(\text{Al, W})$ besteht. Im Hinblick auf die Hochtemperaturfestigkeit übertrifft die neue Co-Basislegierung dank der härtenden γ' -Phase die konventionellen Ni-Basislegierungen [22].

Höhere Triebwerksleistungen verlangen zum einen moderne Turbinenmaterialien, deren Schmelzpunkte heutzutage oberhalb von 1400K liegen, und zum anderen effektive Herstellungsverfahren. Bild 2.2 zeigt die Entwicklung der Herstellungsrouten für Turbinenmaterialien von der Mitte des vergangenen Jahrhunderts bis heute. Parallel dazu ist für einige ausgewählte Triebwerke der Firma Rolls-Royce die Entwicklung der Turbineneintrittstemperaturen aufgetragen, die im Mittel innerhalb des Zeitraums von 1940 bis 2000 um ca. 12K pro Jahr angestiegen sind. Die ersten technisch relevanten Legierungen stellten Knetlegierungen dar. Eine Turbinenschaufel aus konventionell gegossener Nickelbasislegierung, die ab etwa 1960 an Bedeutung gewonnen hat, besitzt eine feinkörnige polykristalline Struktur, in der die einzelnen Körner statistisch ausgerichtet sind. Bei einer hohen mechanischen Beanspruchung durch Fliehkräfte bilden sich Risse an Korngrenzen senkrecht zur Richtung der Hauptbelastung, was das Versagen des Bauteils verursacht. Optimale Werkstoffeigenschaften wurden durch gerichtete oder einkristalline Erstarrung nach dem Bridgman-Verfahren erreicht. Die Kriechfestigkeit der durch die gerichtete Erstarrung hergestellten Turbinenschaufeln ließ sich erheblich erhöhen, da die Korngrenzen parallel zur äußeren einachsigen Belastung, d.h. in Richtung der Fliehkraft, verlaufen.

Da die Turbinenschaufeln zu den am stärksten beanspruchten Bauteilen des Triebwerks gehören, kommt der Anwendung verbesserter Kühlverfahren eine besondere Bedeutung zu. Turbinenschaufeln in modernen Flugzeugtriebwerken werden mit vom Verdichter abgezapfter Kühlluft gekühlt. Diese strömt durch zahlreiche Kühlbohrungen und umgibt die Schaufel mit einem kühlenden Luftfilm. Das Anwachsen der Betriebstemperatur bis in den Bereich der Schmelzgrenze der Werkstoffe war durch enorme Fortschritte in der Kühltechnik während der letzten Jahre möglich [23]. Im Bild 2.2 ist ein deutlicher Temperatursprung mit der Einführung der serienmäßigen Schaufelkühlung ab etwa 1960 zu erkennen.

Um die Betriebstemperatur von Gasturbinen weiter steigern zu können, wurden neben der Optimierung der Schaufelkühltechnik und der Schaufelwerkstoffe spezielle wärmeisolierende Beschichtungen entwickelt. Plasmagespritzte Keramiksichten, die sich durch gute thermomechanische Eigenschaften und niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten bei erhöhten Temperaturen auszeichnen, werden für den Wärmeschutz von Turbinenschaufeln eingesetzt. Ein modernes Wärmedämmschichtsystem (Thermal Barrier Coating) besteht aus einer oxidkeramischen Deckschicht auf Basis von Yttriumoxidteilstabilisiertem Zirkoniumoxid und einer darunter liegenden oxidationsbeständigen Haftvermittlungsschicht auf Basis von MCrAlY-Legierungen (M = Ni, Co). Die Haftvermittlungsschicht sorgt für die Haftung der Wärmedämmschicht auf dem metallischen Substrat [24-27].

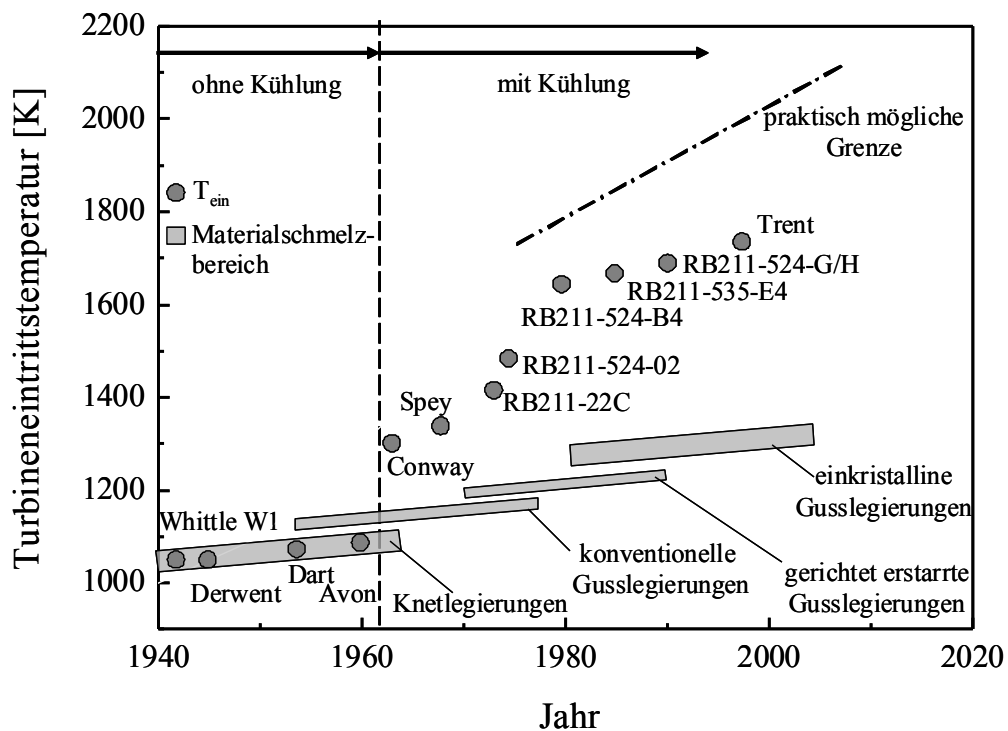


Bild 2.2: Entwicklung der Turbineneintrittstemperatur und Turbinenmaterialien am Beispiel der Triebwerke der Firma Rolls-Royce, nach [1]

2.1.3. Entwicklungstendenz von Werkstoffen für Flugzeugturbinen

Der bereits erzielte Fortschritt im Gasturbinenbau stellt aber immer neue und besonders hohe Ansprüche an die verwendeten Werkstoffe. Moderne Turbinenmaterialien werden mechanischen Belastungen der Größenordnung von 140 MPa und Temperaturen jenseits 85% ihrer Schmelztemperatur ausgesetzt. Es ist auch erkennbar, dass weder die Möglichkeit eines weiteren Justierens der chemischen Zusammensetzung und Optimierung der

Herstellungsrouten, noch die Fortschritte im Turbinendesign die von den Turbinenherstellern gestellten Anforderungen erfüllen können. Um die Betriebstemperaturen der Flugzeugtriebwerke weiter zu erhöhen, müssen neuartige Werkstoffe entwickelt werden. Höhere Solidustemperaturen weisen folgende Materialien auf:

- Keramiken (z. B. SiC, Si₃N₄, ...)
- einige intermetallische Phasen (z.B. NiAl, TiAl, ...)
- Verbundwerkstoffe (z.B. Nb-Si-Legierungen, SiC-Verbundwerkstoff, ...)
- hochschmelzende Legierungen (z.B. Mo-Basislegierungen, Cr-Basislegierungen,...)

Keramiken

Monolithische Keramiken, d.h. solche Werkstoffe, die durchgängig aus einem Stoff bestehen, finden vorwiegend bei kleineren Turbomaschinen, hauptsächlich im Automobilbereich für Turboladern Motoren Verwendung. Mit der Bauteilgröße steigt bei der Herstellung oder Bearbeitung des Bauteils die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kritischer Fehler [24]. Ein weiteres schwerwiegendes Problem dieser Werkstoffgruppe stellt die sehr hohe Sprödigkeit dar. Dieser Aspekt wird als einer der kritischsten betrachtet, da das Eindringen von Fremdkörpern in die Gasturbine während des Betriebs, beispielsweise Vogelschlag, nicht auszuschließen ist.

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen werden durch besondere Bindungseigenschaften zwischen mindestens zwei metallischen Atomsorten in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis gebildet. Es existiert eine Vielzahl von intermetallischen Phasen, die sich nach Klassen mit Hauptmerkmalen einteilen lassen und in einschlägigen Monographien ausführlich dargestellt sind [24]. Aus der Vielfalt der intermetallischen Phasen als Konstruktionswerkstoffe für den Einsatz in Flugzeugtriebwerken kommen lediglich drei Werkstofffamilien in Frage: γ -TiAl, NiAl und Pt-Werkstoffe.

Hinsichtlich der technischen Reife stellt TiAl einen vielversprechenden und weitgehend untersuchten intermetallischen Werkstoff dar [28]. Die TiAl-Legierungen zielen darauf ab, die Temperatureinsatzgrenze gegenüber den konventionellen Ti-Legierungen, welche etwa 550°C beträgt, deutlich anzuheben. Obwohl TiAl-Legierungen mengenmäßig einen geringen Anteil bei kommerziell eingesetzten Materialien ausmachen, gewinnen sie industriell

zunehmend an Bedeutung. Die geringe Dichte ($\sim 3,8 \text{ g/cm}^3$) macht diese Legierungsklasse besonders attraktiv, dennoch begrenzen die moderate Schmelztemperatur und die geringe Raumtemperaturduktilität das generelle Potenzial von TiAl-Legierungen.

NiAl-Legierungen kommen im Hochtemperaturbereich als potenzielle Kandidaten für Gasturbinenschaufeln in Frage. Die NiAl-Phase ist schon seit längerem als NiAl-Beschichtung bekannt, welche sich durch Alitieren von Ni-Basislegierungen in der äußeren Zone bildet. Vorteile wie hohe Schmelztemperatur ($\sim 1650^\circ\text{C}$), geringe Dichte und gute Oxidationsresistenz kompensieren die Nachteile der NiAl-Legierung in Form von geringer Raumtemperaturduktilität und Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen.

Den Einsatz von Pt-Basislegierungen bei Hochtemperaturanwendungen verdanken sie vor allem ihrer hohen Schmelztemperatur ($\sim 1500^\circ$ für Pt_3Al) und Hochtemperaturkorrosionsresistenz. Mischkristallhärtung wird bei Pt-Werkstoffen hauptsächlich durch Ruthenium erreicht. Für Temperaturen von oberhalb 1100°C wird durch Dispersionshärtung die geforderte Kriechfestigkeit und Korngefügestabilität realisiert [29,30]. Darüber hinaus werden Edelmetalllegierungen auf Basis von Iridium und Rhodium in den letzten Jahren für spezielle Anwendungszwecke untersucht [31].

Verbundwerkstoffe

Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit stellen Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe dar. Dabei kommen drei Gruppen in Betracht 1) Metallmatrix-Verbundwerkstoffe (MMC – metal matrix composites), 2) Intermetallische Matrix-Verbundwerkstoffe (IMC – intermetallic matrix composites) und 3) Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe (CMC - ceramic matrix composites). Hinsichtlich ihrer Relevanz in aktuellen Forschungsarbeiten zu alternativen Hochtemperaturwerkstoffen für die Anwendung in einer Gasturbine sind Nb-Si-Legierungen sowie SiC-Verbundwerkstoffe von Bedeutung [32,33]. Niedrige Zähigkeit und Fehlertoleranz sowie hohe Herstellungskosten sind die Nachteile aller Verbundwerkstoffe.

Hochschmelzende Legierungen

Als hochschmelzende oder refraktäre Metalle und Legierungen werden solche bezeichnet, die einen Schmelzpunkt von ca. 2000°C aufweisen. Dazu zählen Cr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Rh und einige andere. Mit Ausnahme von Chrom besitzen im Vergleich zu den heutzutage eingesetzten kommerziellen Ni-Basislegierungen alle refraktären Metalle eine höhere Dichte.

Geringe Duktilität von Cr-Basislegierungen bei Raumtemperatur sowie die Neigung zur Stickstoffversprödung während der Auslagerung in Luft bei hohen Temperaturen sind die Nachteile, die verhindern, einen signifikanten kommerziellen Vorteil für diese Legierungen zu erlangen. Der gravierende Nachteil der meisten refraktären Elemente liegt in der katastrophalen Oxidation, die sich, je nach Metall, ab ca. 500°C bemerkbar macht und zur Verdampfung von Oxiden führt. Aus diesem Grund beschränken sich die Anwendungen auf weitgehend inerte Atmosphären und Vakuum, wie z.B. Glühlampenwendeln und Schutzgasofenwicklungen. Dessen ungeachtet wurde in den letzten Jahren versucht, die hochschmelzenden Legierungen auch auf Basis der refraktären Metalle weiterzuentwickeln, die einerseits ausreichende mechanische Eigenschaften aufweisen und andererseits korrosionsbeständig in Luft sind. Mo-Basislegierungen beispielsweise, die bereits über mehrere Jahre erforscht werden, besitzen einen sehr guten Oxidationswiderstand bei sehr hohen Temperaturen, sind aber spröde und bei hohen Temperaturen wenig kriechfest. Intensive Forschungsarbeiten laufen zur Zeit auf internationaler Ebene mit dem Ziel, weitere Legierungselemente zu finden, die eine Verbesserung der für einen Hochtemperatureinsatz dieser Legierungsklasse erforderlichen Eigenschaften ermöglichen [34,35].

Als Legierungszusätze finden refraktäre Metalle dagegen eine breite Anwendung in Ni-Basiswerkstoffen und anderen hochschmelzenden Legierungen [36,37]. Rhenium, eins der am meisten eingesetzten refraktären Metalle, wurde bereits im Jahre 1971 zur Erhöhung der Gefügestabilität in Co-W-Legierungen verwendet [18]. Bei Mo- und W-Legierungen erhöhen Re-Zusätze vor allem Duktilität und Verformbarkeit [38-41]. Ab der zweiten Generation von Ni-Basislegierungen wurde bis zu 6 % Re als mischkristallhärtendes Element in diese Legierungsklasse zugegeben, wodurch sich die Kriechfestigkeit erheblich anheben ließ [8, 36]. Allerdings bringt Re einige Nachteile mit sich, z.B. schwache Oxidationsbeständigkeit. Generell postuliert die Literatur, dass Re, wie die meisten refraktären Metalle, sehr schwache Oxidationsresistenz bei hohen Sauerstoffaktivitäten besitzt [42-44]. Bei hohen Konzentrationen beeinträchtigt Rhenium das Oxidationsverhalten von Hochtemperaturlegierungen. Murata et al. [45] befassten sich intensiv mit der Optimierung des Konzentrationsverhältnisses Re/Al explizit in Ni-Basislegierungen. Es stellte sich heraus, dass die Legierungen mit einem Re/Al-Verhältnis bis zu 0,1 sowohl hohe Kriechfestigkeit als auch gute Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aufweisen. Hierbei gilt anzumerken, dass eine Re-Zugabe in manchen Legierungen eine Steigerung der Hochtemperaturresistenz

hervorrufen. Phillips und Gleeson [46] berichten von einer deutlichen Verbesserung bei zyklischer Oxidation in β -NiAl+ α -Cr-Legierungen.

Ein weiterer schwerwiegender Nachteil von Rhenium ist die begrenzte Löslichkeit in der Ni-Matrix, die zur Bildung von topologisch dichtest gepackten Phasen (TCP-Phasen) führt. Die TCP-Phasen bilden sich in modernen Ni-Basislegierungen nach langen Auslagerungszeiten und sind generell unerwünscht, da sie hart und kaum verformbar sind. Damit verschlechtern sie besonders die Verformungs- und Zähigkeitseigenschaften sowie das Ermüdungsverhalten. Aus diesem Grund versucht man, die Ausbildung von TCP-Phasen zu unterbinden, indem beispielsweise der Cr-Gehalt abgesenkt wird, denn Chrom fördert ebenso die Ausbildung von TCP-Phasen. Durch die Ausbildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schutzschicht auf der Oberfläche der meisten Hochtemperaturlegierungen, die bei Anwendungen bis 1000°C eingesetzt werden, spielt Chrom jedoch eine wichtige Rolle. Die Absenkung der Cr-Konzentration darf dementsprechend nur bei Al_2O_3 -deckschichtbildenden Werkstoffen vorgenommen werden, weshalb lediglich diese Gruppe mit Re legiert wird. Im Bezug auf die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht wirken Cr und Al synergetisch, was wiederum das Absenken des Cr-Gehalts nur in definierten Grenzen erlaubt. Das Legieren von Ni-Basislegierungen mit Re ist aufgrund der begrenzten Löslichkeit und nachfolgender Ausbildung von TCP-Phasen nicht unproblematisch. Ungeachtet dessen stellen die Superlegierungen auf Ni-Basis von sämtlichen heute bekannten Legierungen die mechanisch, thermisch und korrosiv am weitesten entwickelten dar [6,24].

Für die Entwicklung einer neuen Legierungsklasse ist die Kenntnis der in den heutzutage zumeist eingesetzten Hochtemperaturwerkstoffen dominierenden Oxidationsmechanismen hilfreich, da deren Natur verhältnismäßig ähnlich sein kann. In diesem Zusammenhang wird im nachstehenden Kapitel zunächst das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Ni- und Co-Basislegierungen dargestellt und anschließend die Ausgangslage der Entwicklung von Co-Re-Legierungen geschildert.

2.2. Co-Re-Legierungen

2.2.1. Hochtemperaturoxidationsverhalten von Ni-Basislegierungen

Es existieren zahlreiche Studien zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten dieser Werkstoffe, u.a. [6,47-50]. Reines Nickel bietet bei hohen Temperaturen keinen ausreichenden Oxidationsschutz, da das Oxid NiO eine sehr hohe parabolische Wachstumskonstante

aufweist und zur Abplatzung neigt [24]. Den guten Korrosionswiderstand verdanken kommerzielle Ni-Basislegierungen dem Chrom durch die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Schicht bei Temperaturen bis etwa $950\text{...}1000^\circ\text{C}$, darüber dem Aluminium durch die Ausbildung einer hochschützenden Al_2O_3 -Schicht.

Die Untersuchungen der Oxidation von Ni-Al-Cr-Legierungen wurden unter anderen von Wallwork und Hed durchgeführt [51]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Oxidationskarten aufgestellt, aus denen stabile Oxidschichten für verschiedene Legierungszusammensetzungen abgelesen werden können. Bild 2.3 zeigt Oxidationskarte für das System Ni-Cr-Al bei 1000°C [51]. Die einzelnen Felder geben an, welche Deckschichten und inneren Korrosionsprodukte sich im stationären Oxidationszustand bilden. Im Bereich I wird eine NiO-Deckschicht und innere Oxidation mit Cr_2O_3 und Al_2O_3 beobachtet. Im Bereich II bilden sich die Cr_2O_3 -Deckschicht, eine darunterliegende liegende chromarme Zone und eine Zone der inneren Oxidation mit Al_2O_3 . Im Bereich III entsteht eine geschlossene Al_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche. Die ternären Legierungen müssen mindestens ca. 10 Gew. % Cr und ca. 5 Gew. % Al enthalten, um die Bildung einer geschlossenen Al_2O_3 -Schicht zu ermöglichen.

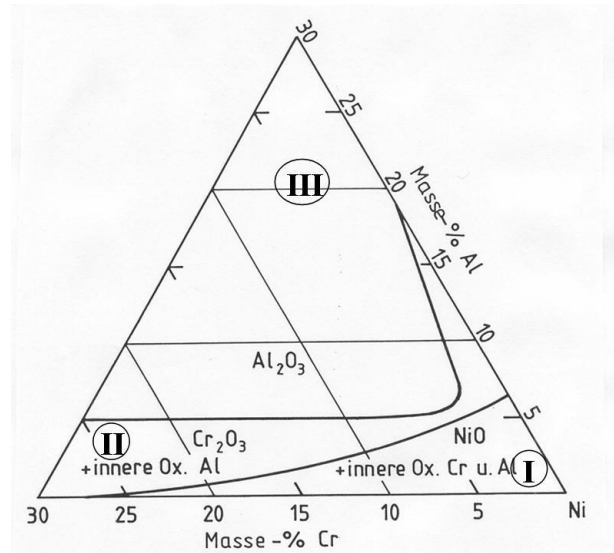


Bild 2.3: Oxidationskarte für das System Ni-Cr-Al bei 1000°C [51]

Obwohl Ni-Basislegierungen einen signifikanten Anteil aller kommerziell eingesetzten Hochtemperaturwerkstoffe ausmachen und seit vielen Jahrzehnten zahlreiche industrielle Anwendungen finden, wird der Effekt von Wasserdampf auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Ni-Basislegierungen erst seit kurzer Zeit intensiv erforscht. Essuman

et al. [52] untersuchten den Effekt der Cr-Konzentration im binären Ni-Cr-System während der Auslagerung in Ar-O₂, Ar-O₂-H₂O und Ar-H₂O Gasgemischen und fanden, dass die Oxidation der Modelllegierungen mit Cr-Konzentrationen bis 20 Gew. % in wasserdampfhaltiger Atmosphäre ein beschleunigtes Oxidschichtwachstum zur Folge hat. Bei der Legierung mit 25 Gew. % Cr wurde kein deutlicher Einfluss nachgewiesen. Die Oxidationsmechanismen von ternären und quaternären Ni-Cr-Systemen mit Mn und/oder Y wurden von Zurek et al. [53] mit Hilfe von Tracerisotopen erforscht. Die Unterschiede in den Oxidationsmechanismen zwischen binären und höheren Legierungssystemen führen auf unterschiedliche Transportmechanismen zurück, wobei die Korngröße von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Wechselwirkung von Ni-Basislegierungen mit den Verunreinigungen H₂O, CO, H₂ und CH₄ im Helium des Primärkreises von Hochtemperaturreaktoren wurde seit einigen Jahrzehnten detailliert untersucht, da die Korrosionseffekte, die bei hohen Betriebstemperaturen auftreten und demzufolge die mechanische Eigenschaften der Betriebskomponenten beeinflussen, ein ernsthaftes Wirtschafts- und Umweltproblem darstellen können [54,55]. Dieses Thema wird auch heutzutage intensiv verfolgt, z.B. von Rouillard et al. [56]. Der Einfluss der Chrom- und Kohlenstoffaktivitäten, sowie des Partialdruckes des Kohlenmonoxids in der Gasphase auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten der Legierung Haynes 230 wurde experimentell untersucht, unterstützt durch thermodynamische Berechnungen.

Es gibt eine im Hinblick auf Versuchsparameter wie Temperatur o. ä. sehr eingeschränkte Untersuchungsreihe im Bezug auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von Ni-Basislegierungen in stickstoffreicher Atmosphäre. Krupp und Christ [57,58] befassten sich mit dem Phänomen der inneren Nitrierung sowie Schädigungsmechanismen, die vor allem die höchstbelasteten Bauteile einer Gasturbine betreffen können. Brady et al. [59] beschäftigten sich mit der Optimierung der chemischen Zusammensetzung von Ni-Basislegierungen und Gasatmosphäre, um die Ausbildung einer geschlossenen Chromnitridschicht auf der Substratoberfläche zu ermöglichen.

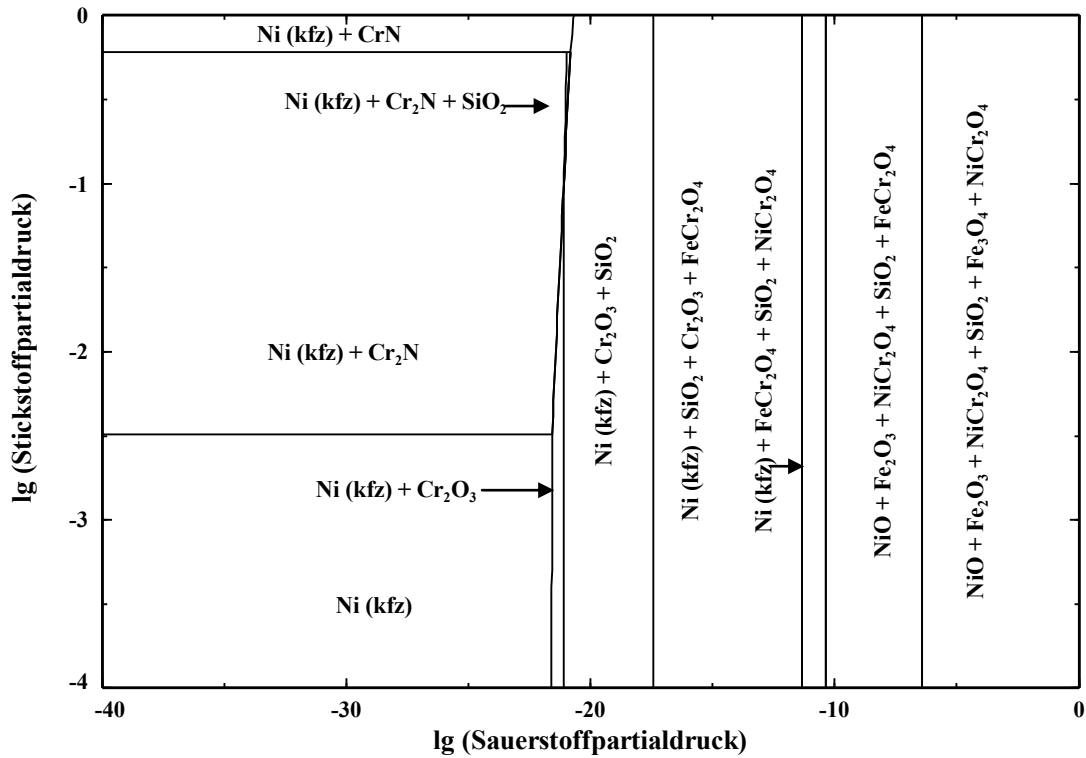
Wie in der Präambel erwähnt wurde, sind die für den Hochtemperatureinsatz relevanten Eigenschaften der bestehenden Ni-Basislegierungen den stetig steigenden Forderungen nach höheren Turbineneintrittstemperaturen anzupassen. Im Hinblick auf genannte Anforderungen

liegt der Fokus vieler Forschungsarbeiten bei der Optimierung der Eigenschaften von Hochtemperaturbeschichtungen [60].

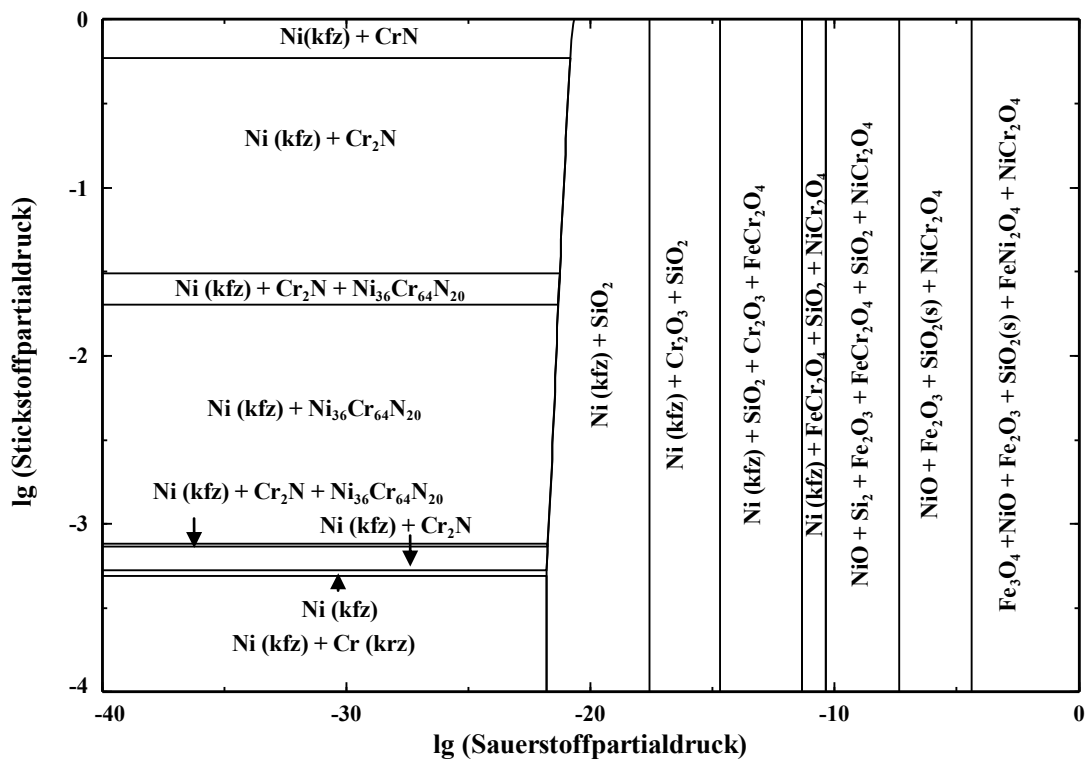
Da die neuen hochschmelzenden Co-Re-Legierungen für einen Temperatureinsatz jenseits der Ni-Basis-Superlegierungen entwickelt wurden, erschien es sinnvoll, ein generelles Verständnis von Korrosionsvorgängen in den Ni-Basislegierungen durch eigenständig durchgeführte Hochtemperaturkorrosionsexperimente zu schaffen. Die Grundidee der durchgeführten Untersuchungen lag hierbei in dem Verständnis der Korrosionsmechanismen der heutzutage wichtigsten Werkstoffgruppe der Ni-Superlegierungen. Zu diesem Zweck wurden kontinuierliche thermogravimetrische Experimente mit zwei Ni-Basislegierungen, nämlich G 4879 und ET 50N (chemische Zusammensetzungen sind im Anhang, Tabelle 1 zu finden), an Luft bei 1000°C durchgeführt. Die dabei entstandenen Korrosionsprodukte wurden mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Querschliffuntersuchungen hinsichtlich Morphologie und Zusammensetzung analysiert.

Zur Unterstützung der experimentellen Seite der Untersuchungen wurden thermodynamische Berechnungen zur Vorhersage der Korrosionsprodukte im Vorfeld durchgeführt. Bild 2.4 präsentiert zwei Phasendiagramme für die jeweiligen Systeme der untersuchten Ni-Basislegierungen für variable Sauerstoff- und Stickstoffpartialdrücke bei 1000°C. Mit deren Hilfe können grundsätzliche Aussagen getroffen werden, wie z.B. über Stabilität von Cr und seiner Oxide und Nitride in Abhängigkeit von $p(O_2)$ und $p(N_2)$ in der Gasphase.

Für die gegebenen Systeme sind mehrere Cr-, Si-, Fe-, Ni- und Mischoxide bei hohen Sauerstoffpotentialen stabil, während bei deutlich geringeren Sauerstoffpotentialen lediglich Cr_2O_3 und SiO_2 stabil bleiben. Wie dem Bild 2.4 zu entnehmen ist, stellt Cr_2N das stabilste Nitrid in beiden Legierungssystemen dar. Das Nitrid des Typs Cr_2N kann sich in beiden Legierungssystemen ausbilden. Beim Vergleich der dargestellten Phasendiagramme fällt auf, dass eine ternäre π -Phase ($Ni_{36}Cr_{64}N_{20}$) nur im System der Legierung ET 50N auftritt. Die π -Phase wurde von Kodentsov [61] hinsichtlich ihrer Entstehung und Struktur ausführlich diskutiert. Es wurde herausgefunden, dass die π -Phase bei Ni-Cr-Legierungen ab einem Cr-Gehalt von mehr als 28% existiert.



(a)



(b)

Bild 2.4: Phasendiagramme bei 1000°C; (a) Ni-28Cr-15Fe-1.5Si-N-O-System (Legierung G 4879) und (b) Ni-48.5Cr-0.95Fe-0.27Si-N-O-System (Legierung ET 50N)

Sowohl die Legierung G 4879 als auch die Legierung ET 50N zählen zu den so genannten chromoxidbildenden Legierungen, deren Oxidationsbeständigkeit auf der Ausbildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schicht beruht. Die Masseänderung während isothermer Oxidation der Ni-Basislegierungen G 4879 und ET 50N in Laborluft bei 1000°C folgt dem parabolischen Zeitgesetz (Bild 2.5), was auf die Ausbildung einer schützenden Deckschicht hindeutet. Die in Bild 2.5 dokumentierte Oxidationskinetik zeigt, dass zunächst die Legierung G 4879 eine geringere Massezunahme aufweist, während bei längeren Auslagerungszeiten die Legierung ET 50N eine bessere Oxidationsresistenz zeigt.

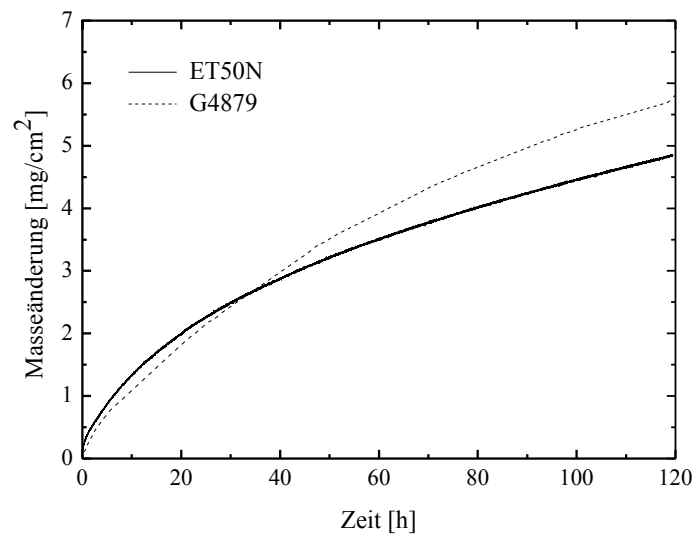


Bild 2.5: Masseänderung der Legierungen ET 50N und G4879 bei isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C

Die bei den Legierungen G 4879 und ET 50N gebildeten Oxidschichten bestehen generell aus Cr_2O_3 . Eine REM-Querschliffaufnahme der äußeren Cr_2O_3 -Schicht, die sich bei der Auslagerung einer Probe der Legierung ET 50N bei 1000°C über eine Dauer von 30 Stunden ausbildet, ist in Bild 2.6 dargestellt. Bei der untersuchten Probe konnte neben einer dünnen Cr_2O_3 -Schicht ein ausgeprägter Bereich der inneren Oxidation festgestellt werden. Ähnliches wurde bei der Oxidation der Legierung G 4879 beobachtet.

Das Oxidationsverhalten der untersuchten Ni-Basislegierungen kann allgemein wie folgt zusammengefasst werden: (i) beide Legierungen besitzen die erforderliche Cr-Konzentration, um die Ausbildung einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche zu ermöglichen; (ii) eine mögliche Erklärung für die anfänglich geringere Massezunahme der Legierung

G 4879 ist, dass das vorhandene Silizium (1,5 Gew.%) die Ausbildung der Cr_2O_3 -Schicht erheblich begünstigt; (iii) die wesentlich höhere Cr-Konzentration in der Legierung ET 50N (48,5 Gew.%) im Vergleich zu der Legierung ET 50N (28 Gew.%) hat eine bessere Oxidationsresistenz bei langen Auslagerungszeiten zur Folge.

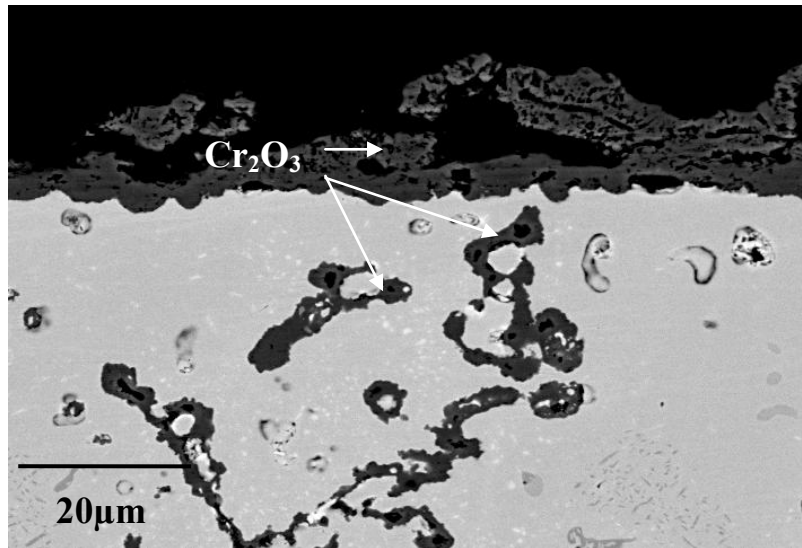


Bild 2.6: REM-Querschliffaufnahme der Cr_2O_3 -Schicht der Legierung ET 50N (Laborluft, $t=30\text{h}$, $T=1000^\circ\text{C}$)

2.2.2. Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Basislegierungen

Arbeiten zum Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Basismodelllegierungen sind in der Literatur nur rudimentär zu finden. Kofstad und Hed [14] untersuchten die Oxidationseigenschaften der Modelllegierung Co-10Cr in Luft bei 900°C . Es wurde festgestellt, dass zwei Bereiche sich unterscheiden lassen. Die äußere Oxidschicht besteht aus CoO, während sich die innere höchstporöse Schicht aus einer Mischung aus CoO und CoCr_2O_4 zusammensetzt; an der Phasengrenze Oxid/Substrat wurde eine geringe Cr_2O_3 -Menge detektiert. Der Spinell CoCr_2O_4 resultiert infolge der Reaktion zwischen CoO und Cr_2O_3 . Die hohe Porosität der inneren Oxidschicht begünstigt den Sauerstofftransport zu dem Metallsubstrat und beschleunigt demzufolge die Oxidation.

Hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit liegen die Co-Basissuperlegierungen ziemlich nahe an den Ni-Basissuperlegierungen. Die Heißgaskorrosionsbeständigkeit kann unter gewissen Bedingungen besser sein als die von Ni-Basislegierungen, da sich die flüssige Co-S-Phase bei einer wesentlich höheren Temperatur als die flüssige Ni-S-Phase bildet. Allerdings ist das

Niedertemperatur-Heißgaskorrosionsverhalten bei Co-Basislegierungen deutlich schlechter, es sei denn, ihr Cr-Gehalt ist extrem hoch. Die Schutzwirkung von Co-Basislegierungen wird meistens durch die Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Deckschicht realisiert. Die Cr_2O_3 -Deckschichtbildner können in oxidierenden Atmosphären bis maximal etwa 1000°C eingesetzt werden [24].

Liu und Liang [19] berichten, dass die Co-Basissuperlegierung DZ40M eine schützende Deckschicht bei den Glühversuchen in Luft bei 900°C und 1000°C ausbildet, die vorwiegend aus Cr_2O_3 besteht. Die bei 1100°C ausgebildete Deckschicht, die sich aus drei Oxiden (Cr_2O_3 , CoCr_2O_4 und CoO) zusammensetzt, entwickelt signifikante Risse und platzt anschließend ab. Da die bei 1100°C überwiegend gebildeten Oxide CoCr_2O_4 und CoO porös sind und schwache Haftigenschaften aufweisen, wurde eine fast lineare Oxidationskinetik beobachtet, während die Oxidationskinetik bei 900°C und 1000°C einen parabolischen Charakter zeigt. Es sei angemerkt, dass der Cr-Gehalt von Co-Basislegierungen wesentlich höher als der von den meisten Ni-Varianten ist und bei der Legierung DZ40M 25 Gew.% beträgt.

2.2.3. Ausgangslage der Entwicklung von Co-Re-Legierungen

Im Gegensatz zu der begrenzten Re-Löslichkeit in Nickel liegt vollständige Mischbarkeit der Elemente im binären System Co-Re vor, was das Phasendiagramm Co-Re im Bild 2.7 bestätigt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Entwicklung der neuen Co-Re-Legierungsklasse durchaus vorteilhaft dar. Da Rhenium den dritthöchsten Schmelzpunkt (3182°C) aller Elemente des Periodensystems besitzt, eröffnet sich eine besondere Möglichkeit für das System Co-Re, das Schmelzintervall mit dem Rheniumgehalt kontinuierlich anzuheben, um so die Eigenschaften von einer konventionellen Co-Basislegierung hin zu einem hochschmelzenden Werkstoff mit einem Einsatzpotenzial jenseits der Ni-Basissuperlegierungen zu verändern. Besonders attraktiv bei diesem Legierungstyp ist, dass sich je nach Mengenverhältnis beider Legierungselemente die Balance zwischen Hochtemperaturfestigkeit einerseits und Duktilität bei Raumtemperatur andererseits einstellen lässt.

Co-Re-Legierungen stellen eine völlig neue Legierungsklasse der Hochtemperaturwerkstoffe dar, die bisher an keiner Institution weltweit eingehend untersucht wurde. In der Literatur kann eine geringe Anzahl an wissenschaftlichen Arbeiten zum Thema Co-Re-Legierungen gefunden werden. Da Rhenium, wie andere refraktäre Metalle, die verschleißbeständige ϵ -Phase des Kobalts stabilisiert, finden sich Arbeiten über das Verschleißverhalten von Co-Re-

Legierungen [62]. Arbeiten zum Erstellen des Co-Re-Cr Zustandsdiagramms wurden von Sokolovskaya et al. durchgeführt [63]. Zum Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Legierungen wurden keine Forschungsberichte gefunden. Lediglich das Sulfidationsverhalten von Co-Re-Legierungen wurde im Temperaturbereich zwischen 700°C und 800°C untersucht. Dabei wurde gefunden, dass der Widerstand gegen Sulfidation mit steigendem Re-Gehalt zunimmt [64].

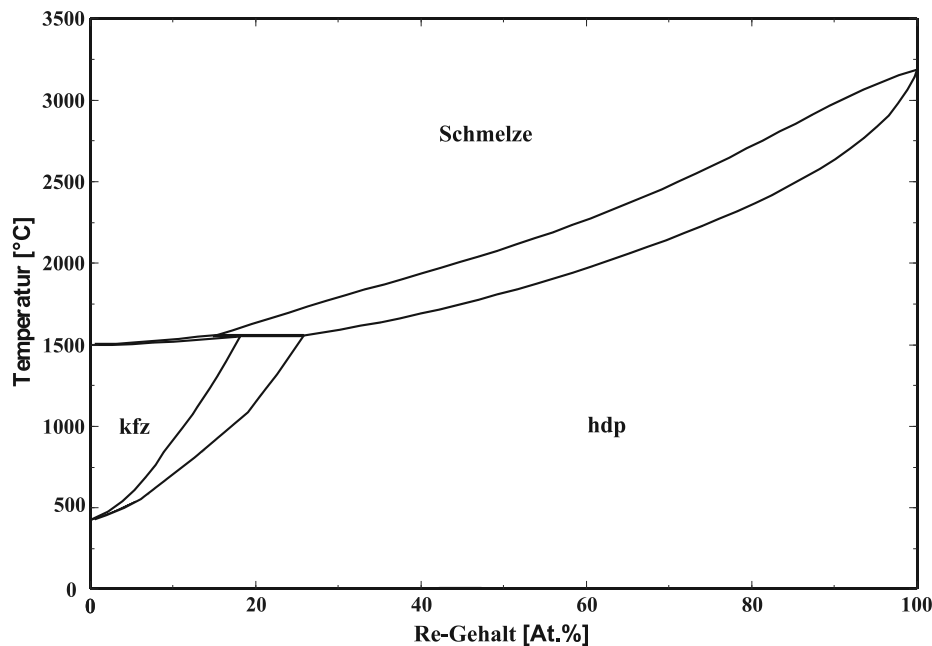


Bild 2.7: Binäres Co-Re Phasendiagramm (berechnet mit FactSage)

2.2.4. Herstellung der Co-Re-Legierungen

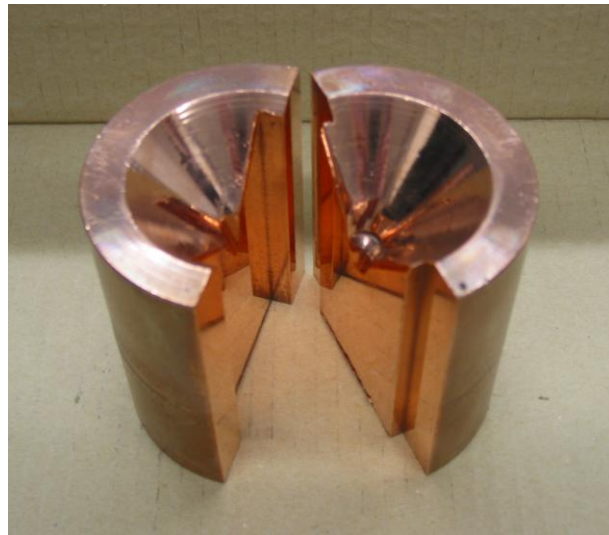
Die in dieser Arbeit untersuchten Co-Re-Legierungen wurden im Vakuumlichtbogenofen aus hochreinen Legierungselementen erschmolzen und zu Platten oder Stäben in massive Kupferformen abgegossen (Bild 2.8). Nach Homogenisierung zwischen 1350°C und 1450°C wurden Proben für weitere Untersuchungen der Mikrostruktur, des Oxidationsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften erstellt. Um Gussporen und die damit verbundene Streuung der Messwerte bei der Eigenschaftscharakterisierung zu vermeiden, wurden alle Halbzeuge heißisostatisch gepresst (HIP). Diese Prozedur wurde bei einer Temperatur von 1400°C und einem Druck von 200 MPa unter Argon durchgeführt.

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung neuer Werkstoffe besteht darin, die Anforderungen an Festigkeit, Zähigkeit und Oxidationsbeständigkeit zu vereinen. Da die

Legierungen auf Co-Re-Basis gegenüber den refraktären Metallen vergleichsweise duktil sind, wurde ein Hauptaugenmerk bei der Erarbeitung der Legierungskonzepte der Hochtemperaturfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit gewidmet. Die entscheidende Rolle für die Qualifizierung der Co-Re-Legierungen als ein Hochtemperaturwerkstoff spielt demzufolge eine Kombination aus ausreichend guten mechanischen Eigenschaften und hoher Hochtemperaturoxidationsresistenz.



(a)



(b)

Bild 2.8: (a) wassergekühlter Kupfertiegel im Vakuumlichtbogen, (b) massive Kupfergussform zum Gießen von Platten [67]

2.2.5. Konzepte zur Festigkeitssteigerung

Hinsichtlich der Festigkeit wurden für die Co-Re-Legierungen bisher drei Verfestigungsmechanismen umgesetzt:

- Ausscheidungsverfestigung durch Karbide ($M_{23}C_6$ und MC-Karbide)
- Mischkristallverfestigung durch Re-Atome
- Verbundverstärkung durch die Re-reiche σ -Phase

Die Verfestigungsmechanismen, die bis zu sehr hohen Temperaturen wirksam sind, konnten nahezu vollständig identifiziert und eingehend untersucht werden. Es wurde bereits aufgeklärt, dass die $Cr_{23}C_6$ -Karbide zwar nicht die erforderliche Stabilität für hohe Anwendungstemperaturen aufweisen und deren Auflösung mit der Bildung der σ -Phase

einhergeht. Dagegen zeigten die durch Legieren mit Tantal erzeugten TaC-Karbide eine besonders feine Ausscheidungsmorphologie, die auch bei Auslagerungstemperaturen von 1200°C erhalten bleibt [65,66]. In Bild 2.5 sieht man die Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C (Legierungszusammensetzungen der Co-Re-Legierungen werden in dieser Arbeit in At.% angegeben) nach Homogenisierung bei 1450°C [67]. Die Karbide auf den Korngrenzen befinden sich hier hauptsächlich an den Tripelpunkten (Bild 2.9 (a)), im Korninneren befinden sich massive Karbide (Bild 2.9 (b)), die einige Mikrometer groß sind.

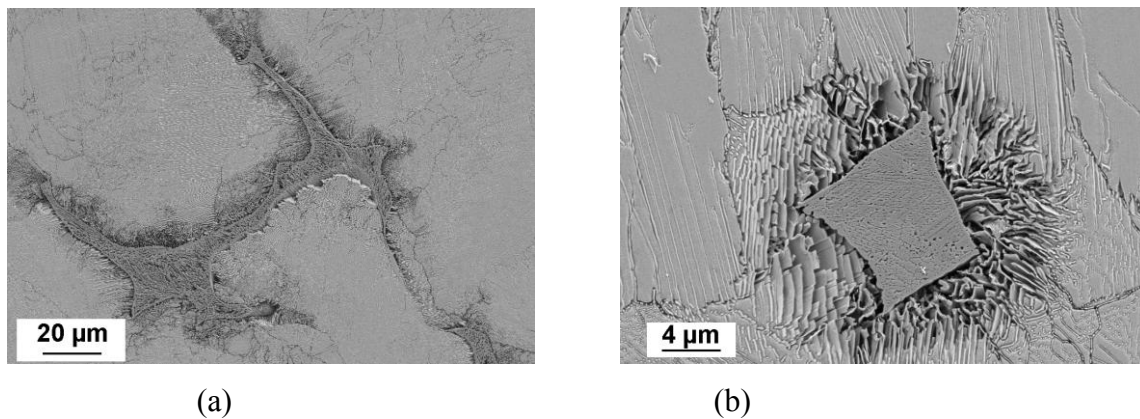


Bild 2.9: Karbid Cr_{23}C_6 in der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C: (a) entlang der Korngrenzen, (b) im Korninneren [67]

Da Rheniumatome ca. 10% größer als Kobaltatome sind, kommt es zu einer erheblichen Mischkristallverfestigung beim Zulegieren von Rhenium. Dies wird daran deutlich, dass die einphasigen Legierungen Co-17Re und Co-25Re bereits Härtewerte von über 300 HV aufweisen und die Härte mit dem Re-Gehalt deutlich ansteigt (siehe Bild 2.10). Legiert man Chrom hinzu (Co-17Re-23Cr) bzw. steigert man zudem den Rheniumgehalt weiter (Co-30Re-23Cr), so nimmt die Härte nochmals deutlich zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die σ -Phase ausscheidet, die nochmals wesentlich härter ist (siehe Bild 2.11 (a)). Wenn C einer Co-Re-Cr Legierung (Co-17Re-23Cr-2.6C) zugegeben wird, erscheinen lamellare Karbide in der Matrix anstelle der σ -Phase, was die Matrixhärte ebenfalls bedeutend erhöht.

Legiert man binäre Co-Re-Legierungen mit Chrom, so kommt es zu einem zweiphasigen Gefüge, bestehend aus Co-Re-Cr-Mischkristall und der extrem harten, festigkeitssteigernden σ -Phase. Es wurde bereits dargelegt, dass die σ -Phase auf Grund ihrer hohen Härte die Festigkeit der Co-Re Legierungen wesentlich steigern kann. Dies ist auf einen Verbund-

verstärkungseffekt, bei dem es zur Lastübertragung von der Matrix auf die harten Teilchen kommt, zurückzuführen.

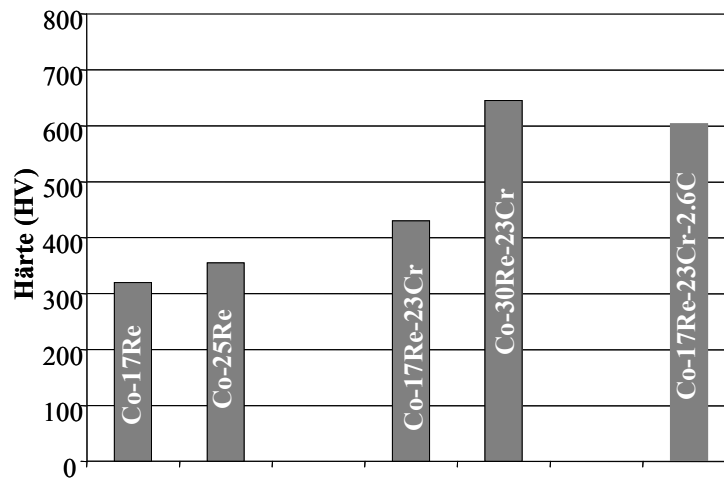


Bild 2.10: Härte verschiedener Co-Re-Legierungen [66]

Von besonderem Vorteil ist, dass sich die σ -Phase nicht wie in Ni-Basis Superlegierungen plattenförmig ausscheidet, sondern in eingeformter Morphologie vorliegt. Dies zeigt Bild 2.11 exemplarisch für zwei Legierungen. Betrachtet man den Härteeindruck im Bild 2.11 (b), erkennt man zudem, dass die harte σ -Phase zwar Anrisse bildet, diese sich aber nicht in die sich plastisch verformende Matrix fortsetzen. Dies belegt, dass mit der Verbundverstärkung durch die σ -Phase ein vielversprechender Verfestigungsmechanismus vorliegt. Zugabe von Ni führte zu einer Feinung und Duktilisierung der σ -Phase [68].

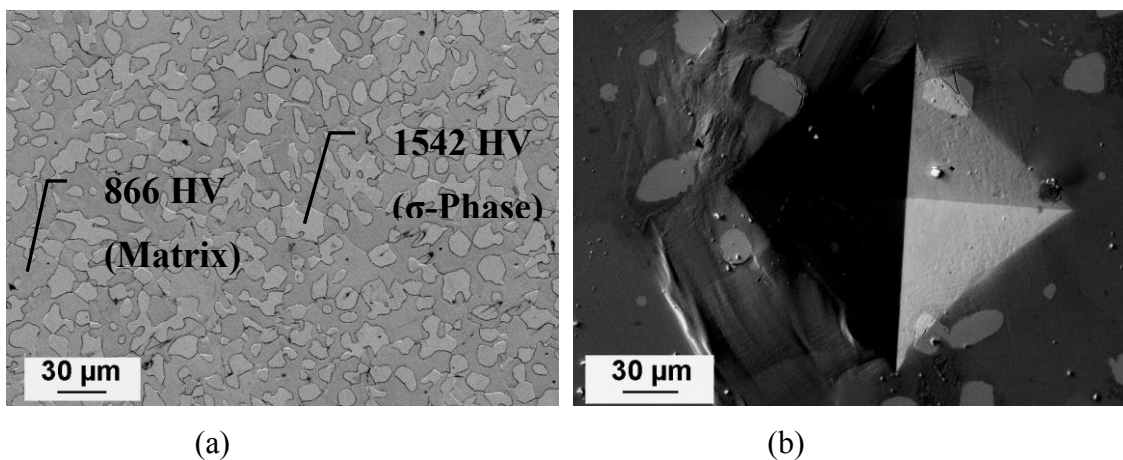


Bild 2.11: Effekt der σ -Phase: (a) Härte der Matrix und der σ -Phase in der Legierung Co-30Re-23Cr [65], (b) Härteeindruck in der Legierung Co-17Re-23Cr [66]

2.2.6. Verformungsverhalten der Co-Re-Legierungen

Die Stabilität der Korngrenzen ist für die Hochtemperaturfestigkeit polykristalliner Legierungen ausschlaggebend. Es wurde herausgefunden, dass die Korngrenzen in Co-Re Legierungen eher instabil sind. Die Legierung Co-17Re-23Cr versagte im Laufe der Biegeversuche bei Raumtemperatur wegen interkristalliner Brüche. Um dieses Problem weiter zu erforschen, wurden B und Zr in Anteilen bis zu 2000 ppm der Legierung Co-17Re-23Cr zulegiert. Im Bild 2.12 sind Ergebnisse der Biegeversuche für verschiedene Legierungen mit variiertem B- und Zr-Anteil bei Raumtemperatur zusammengefasst.

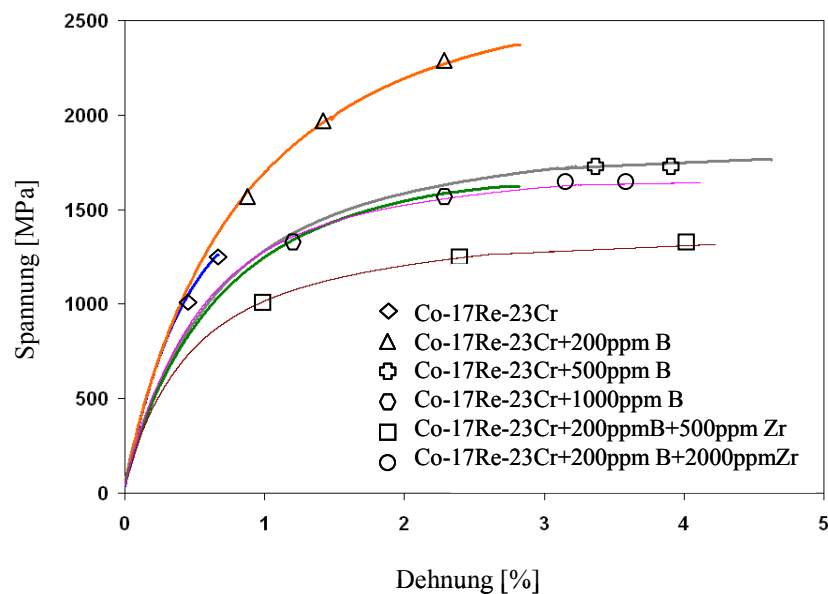


Bild 2.12: Ergebnisse der Biegeversuche bei Raumtemperatur an der Legierung Co-17Re-23Cr mit B- und Zr-Zugabe [66]

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Zulegieren von B und Zr zur Korngrenzenverfestigung führt. Allein das Zulegieren von 200 ppm B ergibt eine bedeutende Erhöhung der Legierungsduktilität und führt nahezu zu einer Verdopplung des Fließwiderstands bei Raumtemperatur. Diese Tendenz bleibt auch bei hohen Temperaturen bestehen.

2.2.7. Konzepte zur Steigerung des Oxidationswiderstands

Zur Verbesserung der Oxidationsresistenz wurden bisher zwei Konzepte verfolgt, die auf der Bildung einer Cr_2O_3 - und SiO_2 -Schicht basieren. Die Schutzwirkung der Co-Re-Cr-Legierungen sollte maßgeblich aus der selektiven Oxidation von Cr zu Cr_2O_3 resultieren. Generell postuliert die Literatur, dass Cr_2O_3 bei sehr hohen Temperaturen nicht stabil bleibt und sich zum gasförmigen CrO_3 umwandelt. Dieser Effekt ist insbesondere in wasserdampfhaltigen Atmosphären und bei hohen Gasgeschwindigkeiten bemerkbar und wurde in

zahlreichen Studien diskutiert [69-71]. Hauptsächlich für Temperaturen unterhalb 1000°C bleibt Chrom dennoch das wichtigste Element für die Schutzwirkung vieler Hochtemperaturlegierungen. Um den potenziellen Temperaturbereich für die Co-Re-Legierungsklasse nach oben auszudehnen, wurde das Konzept der synergetischen Wirkung von Chrom und Silizium angewendet. Die Bildung einer gut haftenden und ausheilfähigen SiO₂-Oxidschicht in Kombination mit einer Cr₂O₃-Oxidschicht wurde hierbei bei den legierungstechnischen Maßnahmen in Form der Siliziumzugabe zur Grundidee.

2.3. Thermodynamische und kinetische Grundlagen

2.3.1. Thermodynamische Grundlagen

2.3.1.1. Thermodynamische Zustandsfunktionen und thermodynamisches Gleichgewicht

Ein bestimmter Zustand eines mehrkomponentigen Systems ist eindeutig durch die Konzentration der Komponente, die Temperatur und den Druck festgelegt. Das Verhalten der thermodynamischen Stabilität einer kondensierten Phase wird durch ihre freie molare Energie G als Funktion des Drucks (p) und der Temperatur (T) beschrieben:

$$G = f(p, T) \quad (2.1)$$

Im Falle von Mischphasen hängt G außerdem von den Molzahlen n_i der Komponenten ab:

$$G = f(p, T, n_i) \quad (2.2)$$

Dabei ist die Molzahl n_i der Komponente i durch die einzelnen Massen m_i und die Molmassen der reinen Elemente M_i gegeben:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (2.3)$$

In dieser Arbeit erfolgt die Angabe der Konzentrationen der Komponenten in Molenbrüchen x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (2.4)$$

Hierbei ist k die Anzahl der verschiedenen Elemente in der Legierung [72].

Das totale Differential der freien Enthalpie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur lautet:

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} dn_i \quad (2.5)$$

Das partielle Differential $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}}$ wird nach Gibbs als chemisches Potential μ_i der

Komponente i bezeichnet:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

Das chemische Potential μ_i charakterisiert die Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Zusammensetzung der Mischphase. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt für ein System mit i Komponenten und mehreren Phasen (α, β, γ , usw.):

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots \quad (2.7)$$

Gehen dn_i Mol der Komponente i aus der Phase α in die Phase β über, so gilt:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.8)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht die freie Enthalpie ihr Minimum ($dG=0$) [72]. Da die anderen Molzahlen konstant bleiben, gilt im Gleichgewicht:

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.9)$$

und damit

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \quad (2.10)$$

Die allgemeine Form des chemischen Potentials μ_i der Komponente i lautet:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.11)$$

wobei μ_i^0 das chemische Potential des Standardzustands, a_i die Aktivität der Komponente i , R die allgemeine Gaskonstante (8,314 J/Kmol) bedeuten.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG einer Reaktion ist definiert als:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (2.12)$$

Wobei ν_i den stöchiometrischen Koeffizienten entsprechen. Kombiniert man Gleichung (2.11) und (2.12), so ergibt sich:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (2.13)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.14)$$

ΔG^0 ist hier die freie Standardreaktionsenthalpie und K die Gleichgewichtskonstante für die gegebene Reaktion bei der entsprechenden Temperatur und dem entsprechenden Druck, mit

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.15)$$

Da im Gleichgewicht $\Delta G = 0$ gilt, kann für die Gleichgewichtskonstante K aus der Gleichung (2.14) folgende Beziehung hergeleitet werden:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.16)$$

Im Gleichgewicht eines Metalls Me mit reinem Sauerstoff O₂ unter Bildung von einem Mol Oxid Me_aO_b ergibt sich die allgemeine Reaktion:



Für Gleichung (2.17) lässt sich die Gleichgewichtskonstante folgendermaßen aufstellen:

$$K = \frac{(a_{\text{Me}_a \text{O}_b})^{2/b}}{(a_{\text{Me}})^{2a/b} p_{\text{O}_2}} \quad (2.18)$$

Da die Aktivitäten reiner fester Phasen dem Wert eins gleich sind, kann der Gleichgewichtsdissoziationsdruck für Oxide aus den Gleichungen (2.16) und (2.18) folgendermaßen beschrieben werden:

$$p_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Stabilität von Metallen in Gegenwart von Gasen stellen die Ellingham-Richardson-Diagramme dar, die in einschlägigen Monographien zu finden sind [73,74].

2.3.1.2. Analytische Beschreibung der freien Enthalpie

Grundlage zur Berechnung von Phasendiagrammen ist die analytische Beschreibung der freien Enthalpie G aller im System auftretenden Phasen. Die freie Enthalpie muss hierbei in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und im Falle von Lösungsphasen auch von der Zusammensetzung dargestellt werden [75,76]. Im Gegensatz zur Entropie, die nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik für ideale Kristalle am absoluten Nullpunkt den Wert Null annimmt, kann die freie Enthalpie nicht als Absolutwert angegeben werden. Sie wird deshalb als Differenz zur Enthalpie eines Referenzzustandes dargestellt [77,78]. Als Referenzzustand wird in der Regel der „stable element reference state“ (SER) verwendet. Dies ist die Enthalpie H_i^{SER} des reinen Elementes i in seiner stabilen Modifikation bei der Standardtemperatur 298,15K und einem Druck von 10⁵ Pa [79].

Elemente und stöchiometrische Phasen

Die freie Enthalpie von Elementen und stöchiometrischen Phasen ist nur von der Temperatur und vom Druck abhängig. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kann durch eine Potenzreihe wie folgt dargestellt werden [80]:

$$C_p = -C - 2DT - 2ET^{-2} - 6FT^2 \quad (2.20)$$

Durch Integration der Gleichung (2.20) erhält man die Enthalpie $H(T)$ mit der Integrationskonstanten $A = H(T_0)$:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT = A - CT - DT^2 + 2ET^{-1} - 2FT^3 \quad (2.21)$$

Analog hierzu ergibt sich die Entropie $S(T)$ mit der Integrationskonstante $-B = S(T_0)$ zu:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = -B - C - C \ln(T) - 2DT + ET^{-2} - 3FT^2 \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen von Gleichungen (2.21) und (2.22) in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$G = H - TS \quad (2.23)$$

erhält man die freie Enthalpie als Funktion der Temperatur:

$$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (2.24)$$

Unter Berücksichtigung der Referenzzustandes SER ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie reiner Elemente i :

$${}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15K) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (2.25)$$

Dementsprechend kann die freie Enthalpie einer stöchiometrischen Phase Φ durch

$$G^\phi(T) - \sum_{i=1}^n x_i \times H_i^{SER}(298,15K) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (2.26)$$

beschrieben werden.

Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie muss berücksichtigt werden, wenn eine Gasphase mit einer kondensierten Phase im Gleichgewicht steht, bzw. wenn die Drücke im System so hoch werden, dass die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie einer kondensierten Phase nicht mehr vernachlässigbar ist. Für niedrige Drücke im Bereich des Standarddrucks ist dies im Allgemeinen nicht nötig [79].

Lösungsphasen

In ihrer allgemeinen Form kann die freie Enthalpie G der Lösungsphase Φ durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$G^\Phi - H^{SER} = {}^{ref}G^\Phi + {}^{id}G^\Phi + {}^{ex}G^\Phi \quad (2.27)$$

Der erste Beitrag ${}^{ref}G^\Phi$ stellt hierbei die freie Enthalpie der mechanischen Mischung der reinen Elemente dar und ist gegeben durch:

$${}^{ref}G^\phi = \sum_{i=1}^n x_i \times [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15K)] \quad (2.28)$$

Der zweite Term in Gleichung (2.27) berücksichtigt den Beitrag der Mischungs- bzw. Konfigurationsentropie S_C zur freien Enthalpie der Phase Φ und wird in der Gleichung

$${}^{id}G^\phi = -TS_c = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.29)$$

dargestellt. Die Beiträge ${}^{ref}G^\Phi$ und ${}^{id}G^\Phi$ beschreiben die freie Enthalpie einer idealen Lösungsphase, d.h. einer Lösungsphase, in der die Wechselwirkungen zwischen gleichen und ungleichen Komponenten identisch sind. Der dritte Beitrag ${}^{ex}G^\Phi$, der Exzessterm, erfasst alle Wechselwirkungen zwischen den Komponenten.

Zur analytischen Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie von Lösungsphasen werden Modelle, Approximationen oder Kombination aus beiden eingesetzt, die in den Exzessterm ${}^{ex}G^\Phi$ in Gleichung (2.27) eingehen. Um den zur Beschreibung der freien Enthalpie notwendigen Parametern eine physikalische Bedeutung zukommen zu lassen, muss das verwendete Modell hierbei so gewählt werden, dass es die kristallchemische und physikalische Realität der betreffenden Lösungsphase möglichst gut wiedergibt [79].

Zur Zeit werden die Phasengleichgewichtsberechnungen mit Hilfe der CALPHAD-Methode (*CALculation of PHase Diagrams*) immer öfter zur Lösung verschiedener materialkundlicher Probleme eingesetzt. Dabei werden die Phasendiagramme und die Thermodynamik mittels computergestützter Modellierung gekoppelt. Die CALPHAD-Methode liefert analytische Ausdrücke aller thermodynamischen Zustandsfunktionen des Systems. Die freien Enthalpien der Phasen eines Systems werden als Funktion der Zustandsgrößen (Temperatur, Druck, Konzentration) modelliert. Zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften der verschiedenen Phasen (z.B. stöchiometrische Verbindungen, Lösungsphasen, Gase, keramische Verbindungen, etc.) gibt es eine Vielfalt von Modellen (z.B. Modelle idealer und nichtidealer Lösung, Untergittermodell, Assoziatmodell) [72,79]. Hier werden daher nicht alle Modelle zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften der Phasen, sondern nur die wichtigsten Modelle und ihre Anwendungsbereiche vorgestellt.

Modell der regulären Lösungen und Redlich-Kister-Formalismus

In idealen Lösungen, d.h. in Lösungsphasen, in denen die Wechselwirkung zwischen gleichen und ungleichen Komponenten identisch ist, ist der Exzessterm ${}^{ex}G^\Phi$ in Gleichung (2.27) null. Das Verhalten von nicht idealen Lösungsphasen mit ungerichteten Wechselwirkungen, die z.B. bei der metallischen oder der Van-der-Waals Bindungen auftreten, kann mit Hilfe des Modells der regulären Lösung beschrieben werden. Unter der Voraussetzung konzentrations-unabhängiger Wechselwirkung zwischen den Atomen sowie einer statistischen Verteilung der Atome erhält man nach Hildebrand [81] für die integrale Mischungsenthalpie:

$$\Delta H = x_A x_B Z N_L \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (2.30)$$

Hierbei ist N_L die Loschmidtsche Zahl, Z die Koordinationszahl und x_A und x_B die Molenbrüche der Komponenten A und B . Die Wechselwirkungs- bzw. Bindungsenergien

zwischen den einzelnen Atompaaaren, ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} , sind nur davon abhängig, welche Atome direkt benachbart sind. Der Einfluss der übrigen Umgebung des Atompaares wird vernachlässigt. Die Wechselwirkungen sind negative Größen, d.h. ist

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} > 0 \quad (2.31)$$

dann ist ΔH positiv und die Enthalpie der Lösung ist im Vergleich zur idealen Lösung aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten A und B erhöht. Bei tiefen Temperaturen kann dies zur Bildung einer Mischungslücke führen. Ist hingegen

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} < 0 \quad (2.32)$$

so wird ΔH negativ, die Lösungsphase wird energetisch stabilisiert und kann bei tiefen Temperaturen zur Bildung einer geordneten Überstruktur neigen. Bei

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} = 0 \quad (2.33)$$

liegt der Fall einer idealen Lösung vor. Aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit der Wechselwirkungsenergien ist es möglich, den Wechselwirkungsterm in Gleichung (2.30) durch einen einzigen Parameter $L_{A,B}$ zu ersetzen. Hiermit ergibt sich die integrale Mischungsenthalpie der Phase Φ zu

$$\Delta H = x_A x_B L_{A,B}^\Phi = {}^{ex}G^\Phi \quad (2.34)$$

Der Parameter $L_{A,B}^\Phi$ kann dabei temperaturabhängig sein. Für reguläre Lösungen entspricht die integrale Mischungsenthalpie aus Gleichung (2.30) der freien Exzessenthalpie aus Gleichung (2.27).

Häufig reicht jedoch ein Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung des Mischungsverhaltens einer Lösungsphase nicht aus. Daher ersetzen Redlich und Kister den Wechselwirkungsterm in Gleichung (2.27) durch eine Potenzreihe des Arguments $(x_A - x_B)$, deren Parameter vL temperaturabhängig sind. Der Exzessterm lautet dann:

$${}^{ex}G^{\Phi} = x_A x_B \sum_{\nu=0}^n {}^{\nu}L(T) \cdot (x_A - x_B)^{\nu} \quad (2.35)$$

Für $n=0$ liegt eine reguläre Lösung vor. Ist $n=1$, bezeichnet man das Verhalten der Lösung als subregulär. In der Regel sollte $n \leq 2$ sein [79].

Zur Extrapolation der thermodynamischen Funktionen in höherkomponentige Systeme muss der Exzessterm der freien Enthalpie ausgehend von der binären Beschreibung schrittweise entwickelt werden. Dies erfolgt in der Regel durch Aufsummieren der binären und, wenn notwendig, ternären Wechselwirkungsparameter. Hierfür wurden verschiedene Modelle entwickelt. Diese unterscheiden sich durch unterschiedliche geometrische Gewichtungen der Molenbrüche der Komponenten.

Untergittermodell

Unterscheiden sich die Konstituenten einer festen Phase in Größe, Elektronegativität oder elektrischer Ladung, so tendieren sie dazu, kristallographisch unterschiedliche Gitterplätze zu bevorzugen. Zur Substitution eines Konstituenten durch einen anderen oder durch Leerstellen sind auf den verschiedenen Gitterplätzen verschieden große Energiebeträge notwendig. Sind die chemischen Unterschiede zwischen den Konstituenten sehr groß, dann findet aus energetischen Gründen keine Substitution auf den Gitterplätzen statt und es liegt eine stöchiometrische Phase vor. Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn, d.h. Wechselwirkungen zwischen Konstituenten unterschiedlicher Untergitter werden im Referenzanteil der freien Enthalpie, ${}^{ref}G^{\Phi}$ in Gleichung (2.27), berücksichtigt. Energiebeiträge, die auf Wechselwirkungen von Konstituenten desselben Untergitters zurückzuführen sind, gehen zur Beschreibung der Abweichung vom idealen Verhalten in den Exzessterm ${}^{ex}G^{\Phi}$ ein.

Hillert und Staffansson [82] behandelten zum ersten Mal Phasen mit ausgeprägter Untergitterbesetzung. Dieser Ansatz wurde „Compound-Energy“-Formalismus genannt. Sundman und Ägren [83] erweiterten dieses „Two-Sublattice“-Model auf Phasen mit beliebig vielen Untergittern und Konstituenten. Ein umfassender Überblick über die Anwendungsbereiche des „Compound-Energy“-Formalismus wurde bei Frisk und Selleby gegeben [84].

Eine binäre Lösungsphase Φ mit zwei Untergittern und den Komponenten A und B kann durch die allgemeine Formel

$$(A, B)_r (B, A)_q \quad (2.36)$$

beschrieben werden. Die erste Position in den Klammern stellt jeweils das regulär positionierte Atom dar, während an zweiter Stelle die Antistrukturatome angeführt sind. r und q geben hierbei die Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem entsprechenden Untergitter an. Zur Beschreibung der Atomverteilung auf den Untergittern werden die Besetzungszahlen („site fraction“) y_i^\bullet und $y_i^{\bullet\bullet}$ eingeführt. Sie präsentieren die auf den Wert eins normierten Anteile der A - und B -Atome auf den Gittern \bullet und $\bullet\bullet$. Die Zusammenhänge zwischen den Molenbrüchen x_A und x_B und den Besetzungszahlen können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\frac{r}{r+q} y_A^\bullet + \frac{q}{r+q} y_A^{\bullet\bullet} = x_A \quad \text{und} \quad \frac{r}{r+q} y_B^\bullet + \frac{q}{r+q} y_B^{\bullet\bullet} = x_B \quad (2.37)$$

Durch die Beziehungen

$$y_A^\bullet = 1 - y_B^\bullet \quad \text{und} \quad y_A^{\bullet\bullet} = 1 - y_B^{\bullet\bullet} \quad (2.38)$$

wird die Zahl der zur Beschreibung der Lösungsphase notwendigen unabhängigen Variablen von vier auf zwei reduziert. Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts müssen für jede Zusammensetzung x_B Werte für y_A^\bullet und $y_A^{\bullet\bullet}$ gefunden werden, so dass die freie Enthalpie der Phase Φ ein Minimum annimmt.

Aus Formel (2.36) ist ersichtlich, dass sich für jede Phase Φ vier strukturelle Endglieder, $A_r B_q$, $A_r A_q$, $B_r B_q$, $B_r A_q$, ergeben. Diesen zum Teil fiktiven Verbindungen werden die freien Enthalpien ${}^\circ G_{A:B}$, ${}^\circ G_{A:A}$, ${}^\circ G_{B:B}$ und ${}^\circ G_{B:A}$ zugeordnet. Bei dieser Form der Darstellung werden Konstituenten auf unterschiedlichen Untergittern durch einen Doppelpunkt getrennt. Konstituenten desselben Untergitters werden durch ein Komma voneinander getrennt. Die freien Enthalpien ${}^\circ G_{i;j}$ sind temperaturabhängig. Für den Fall der Verbindung $A_r B_q$ kann diese Temperaturabhängigkeit analog zu Gleichung (2.26) durch

$${}^{\circ}G_{A:B} = G_{A:B} - pH_A^{SER} - qH_B^{SER} = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (2.39)$$

beschrieben werden. Der Referenzteil der freien Enthalpie der Phase Φ pro Formeleinheit ergibt sich zu:

$${}^{ref}G^{\Phi} = y_A^{\bullet}y_B^{\bullet\bullet} {}^{\circ}G_{A:B}^{\Phi} + y_A^{\bullet}y_A^{\bullet\bullet} {}^{\circ}G_{A:A}^{\Phi} + y_B^{\bullet}y_B^{\bullet\bullet} {}^{\circ}G_{B:B}^{\Phi} + y_B^{\bullet}y_A^{\bullet\bullet} {}^{\circ}G_{B:A}^{\Phi} \quad (2.40)$$

Diese Gleichung definiert einen Referenzzustand der freien Enthalpie des Systems, der durch eine Fläche im Raum dargestellt werden kann. Diese Fläche befindet sich über einem Zusammensetzungsquadrat, das alle Zusammensetzungen der Phase Φ enthält und dessen Ec

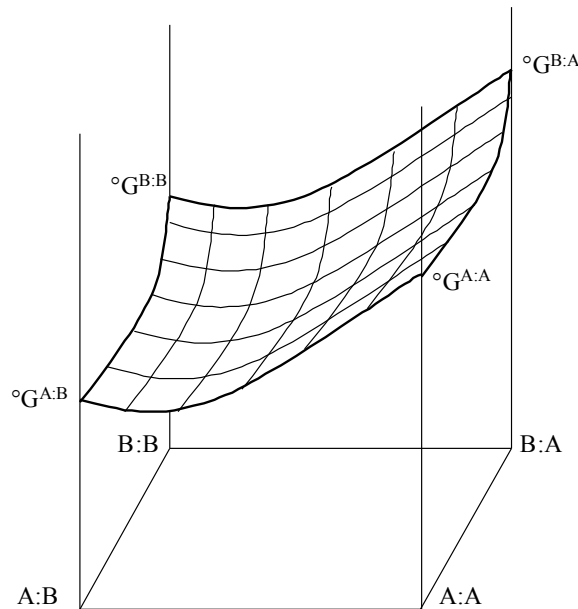


Bild 2.13: Schematische Darstellung der Referenzfläche der freien Enthalpie im System $(A, B)_r(B, A)_q$ nach [79]

Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der Konstituenten auf den Untergittern wird die Konfigurationsentropie für jedes Untergitter separat berechnet. Somit erhält man den Anteil der Konfigurationsentropie zur freien Enthalpie der Phase Φ pro Formeleinheit:

$${}^{id}G^{\Phi} = RT \left[r(y_A^{\bullet} \ln y_A^{\bullet} + y_B^{\bullet} \ln y_B^{\bullet}) + q(y_A^{\bullet\bullet} \ln y_A^{\bullet\bullet} + y_B^{\bullet\bullet} \ln y_B^{\bullet\bullet}) \right] \quad (2.41)$$

Im Exzessteil der freien Enthalpie werden Wechselwirkungen zwischen Konstituenten desselben Untergitters berücksichtigt. Diese können z.B. mit Hilfe von Redlich-Kister-

Polynomen beschrieben werden. Für den Fall der regulären Lösung ergibt sich für die freie Exzessenthalpie pro Formeleinheit der Phase Φ :

$${}^{ex}G^\Phi = y_A^\bullet y_B^\bullet (y_A^{\bullet\bullet 0} L_{A,B:A}^\Phi + y_B^{\bullet\bullet 0} L_{A,B:B}^\Phi) + y_A^{\bullet\bullet} y_B^{\bullet\bullet} (y_A^{\bullet 0} L_{A:A,B}^\Phi + y_B^{\bullet 0} L_{B:A,B}^\Phi) \quad (2.42)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.40), (2.41) und (2.42) in Gleichung (2.27) erhält man unter Berücksichtigung der Gleichung (2.27) für die freie Enthalpie pro Formeleinheit der Phase Φ :

$$\begin{aligned} G^\Phi(T, x) - H^{SER}(298,15K) = & \\ & {}^\circ G_{A:B}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^{\bullet\bullet} \\ & + {}^\circ G_{A:A}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet)(1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^\circ G_{B:B}^\Phi \cdot y_B^\bullet y_B^{\bullet\bullet} \\ & + {}^\circ G_{B:A}^\Phi \cdot y_B^\bullet (1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + RT[r((1 - y_B^\bullet) \ln(1 - y_B^\bullet) + y_B^\bullet \ln y_B^\bullet) \\ & + q((1 - y_B^{\bullet\bullet}) \ln(1 - y_B^{\bullet\bullet}) + y_B^{\bullet\bullet} \ln y_B^{\bullet\bullet})] \\ & + {}^\circ L_{A,B:B}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^\bullet y_B^{\bullet\bullet} \\ & + {}^\circ L_{A,B:A}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^\bullet (1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^\circ L_{A:A,B}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^{\bullet\bullet} (1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^\circ L_{B:A,B}^\Phi \cdot y_B^\bullet y_B^{\bullet\bullet} (1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^1 L_{A,B:B}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^\bullet (1 - 2y_B^\bullet) y_B^{\bullet\bullet} \\ & + {}^1 L_{A,B:A}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^\bullet (1 - 2y_B^\bullet)(1 - y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^1 L_{A:A,B}^\Phi \cdot (1 - y_B^\bullet) y_B^{\bullet\bullet} (1 - y_B^{\bullet\bullet})(1 - 2y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + {}^1 L_{B:A,B}^\Phi \cdot y_B^\bullet y_B^{\bullet\bullet} (1 - y_B^{\bullet\bullet})(1 - 2y_B^{\bullet\bullet}) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.43)$$

Sowohl die subregulären (${}^1L\dots$) als auch die regulären (${}^\circ L\dots$) Wechselwirkungsparameter können hierbei temperaturabhängig sein. In der Regel sind die Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten experimentell wenig erforscht, so dass nicht alle Wechselwirkungsparameter aufgrund von Experimentaldaten bestimmt werden können. Zur Reduzierung der Zahl anzupassender Parameter werden deshalb häufig solche Parameter, die nicht durch experimentelle Daten belegt sind und keinen wesentlichen Beitrag zur freien Enthalpie liefern, abgeschätzt [79].

Zur Darstellung von Phasen komplexerer Struktur reichen zwei Untergitter oft nicht aus. In diesen Fällen muss zusätzlich ein drittes oder gegebenenfalls noch weitere Untergitter eingeführt werden. Die Untergitter im Modell müssen sich an der Kristallstruktur orientieren. Andersson et al. [85] haben für den Fall einer Phase mit drei Untergittern eine allgemeine Formel für die Beschreibung der freien Enthalpie mit Hilfe des CEF gegeben:

$$G^{\Phi} - H^{SER} = \sum_j y_j \sum_k y_k \sum_l y_l \dots G_{j:k:l} + RT \sum_{s=1}^3 a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s + {}^{ex}G^{\Phi}. \quad (2.44)$$

2.3.2. Kinetische Grundlagen

2.3.2.1. Zeitgesetze

Die Oxidationskinetik einer Reaktion



gehört einem Zeitgesetz in der allgemeinen Form

$$\frac{d\xi}{dt} = f(t) \quad (2.46)$$

Hierbei ist ξ die Reaktionslaufzahl, die angibt, wie weit die in der Reaktionsgleichung beschriebene Reaktion fortgeschritten ist. Grundsätzlich kann die Kinetik einer Reaktion thermogravimetrisch, d.h. durch die Masseänderung der Probe aufgrund der Reaktion des Werkstoffs mit Sauerstoff, oder durch das direkte Messen der Oxidschichtdicke erfasst werden. Wird die Schichtdicke X in Abhängigkeit der Zeit t ermittelt, nimmt das Gesetz (2.46) folgende Form an:

$$\frac{dX}{dt} = f(t) \quad (2.47)$$

Je nach Werkstoff und Versuchsbedingungen findet die Oxidation bei hohen Temperaturen nach unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten statt. Neben dem logarithmischen Zeitgesetz, das die Oxidationskinetik der meisten Metalle bei Temperaturen unterhalb 500°C beschreibt,

kann die Oxidation linear, parabolisch, katastrophal oder nach dem Durchbruchoxidationsgesetz ablaufen.

Bei einem linearen Zeitgesetz wird ein zeitlich linear zunehmender Oxidationsverlauf beobachtet, was auf eine undichte Oxidschicht zurückzuführen ist. Aus dem Zeitgesetz (2.47) ergibt sich demzufolge

$$X = k_l \cdot t \quad (2.48)$$

wobei k_l die lineare Oxidationskonstante ist. Das Oxidschichtwachstum entsteht infolge Metall- und/oder Sauerstofftransport durch die Oxidschicht. Falls sie porös ist, erfolgt der Transport der Gasmoleküle durch Poren, was ein rasches Wachstum einer nicht schützenden Oxidschicht zur Folge hat. Dieses Phänomen wurde von Pilling und Bedworth diskutiert [86]. Es wurde festgestellt, dass sich, wenn das Verhältnis zwischen dem Oxidvolumen und dem Metallvolumen, aus dem sich das Oxid gebildet hat, kleiner als eins ist, Zug-Wachstumsspannungen aufbauen, welche die Festigkeit des Oxids überschreiten können, so dass es reißt. Dies ermöglicht den freien Zutritt von Sauerstoffmolekülen zur Metalloberfläche und fördert demzufolge rasche Oxidation.

Bei der Durchbruchoxidation bildet sich zu Beginn ein parabolisch wachsender Oxidfilm, der mit der Zeit voluminöse Oxidschichten bildet, die aufgrund der geringen Haftung zu Abplatzungen mit Masseverlust führen. Dadurch erhält Sauerstoff direkten Kontakt zu frischem Metall. Das periodische Abplatzen und Ausheilen der Deckschicht führt zu einem schnellen Verbrauch oxidschichtbildender Elemente und schließlich zur Oxidation von Basiselement. Die Durchbruchoxidation ist unter dem englischen Begriff *breakaway-Oxidation* bekannt.

Dichte Oxidschichten, die nach dem parabolischen Zeitgesetz wachsen, weisen eine korrosionshindernde Wirkung auf, indem sie die Reaktionspartner räumlich voneinander trennen. Nach dem Wagnerschen Modell des parabolischen Oxidschichtwachstums bildet sich im Anfangsstadium der Oxidation ein rissfreier und perfekt haftender Oxidfilm. Die treibende Kraft für das Oxidschichtwachstum resultiert aus der freien Bildungsenthalpie des Oxids. Dazu muss Diffusionstransport durch die geschlossene Oxidschicht stattfinden. Im Falle

schützender Oxidschichten ist dieser Vorgang geschwindigkeitsbestimmend. Bezogen auf die Oxidschichtdicke lautet das parabolische Zeitgesetz:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (2.49)$$

$$X^2 = 2k_p t \quad (2.50)$$

wobei k_p die parabolische Oxidationskonstante ist. Wird die Masseänderung ermittelt, nimmt das parabolische Oxidationsgesetz folgende Form an:

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = 2k'_p t \quad (2.51)$$

wobei Δm Massezunahme, A gesamte Probenoberfläche und k'_p die massenbezogene Oxidationskonstante sind. Nach dem parabolischen Zeitgesetz oxidieren die meisten so genannten chromoxidbildenden Legierungen, deren Oxidationswiderstand auf der Bildung einer schützenden Chromoxidschicht beruht [52, 87].

Einige Metalle wie Mo, W und Cr bilden flüssige oder flüchtige Oxide. Die damit verbundene Masseabnahme folgt in diesen Fällen einem linearen Gesetz. Diese zeitlich lineare Masseabnahme wird als katastrophale Oxidation bezeichnet. Die Abdampfung von Oxiden wird meistens durch hohe Sauerstoffaktivitäten und hohe Strömungsgeschwindigkeiten begünstigt [70]. Das Zeitgesetz (2.47) setzt sich aus einem diffusionskontrollierten Oxidschichtwachstumsterm k_p und einer Verdampfungskonstante k_v zusammen:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} - k_v \quad (2.52)$$

Zu der Gruppe der Metalle, die flüchtige Oxide bilden, gehört auch Re. Bild 2.14 zeigt diverse gasförmige Re-Oxide, die sich im Gleichgewicht mit $\text{ReO}_3(\text{s})$ bei 1000°C und einem Gesamtdruck von 1 bar befinden. Die in Bild 2.14 dargestellten Partialdrücke der gasförmigen Re-Oxide wurden mit dem thermodynamischen Programm FactSage und einem

kommerziellen Datensatz (Co-Re-Cr-C-O) berechnet. Verdampfung von Re-Oxiden in Co-Re-Legierungen während der Hochtemperaturoxidation in Atmosphären mit hohen Sauerstoffaktivitäten führt zu einer Masseabnahme und schließlich zu Materialschädigung.

In der Regel wird die Reaktionskinetik thermogravimetrisch erfasst. Bild 2.15 fasst die für die Hochtemperaturoxidation relevanten Gesetzmäßigkeiten zusammen.

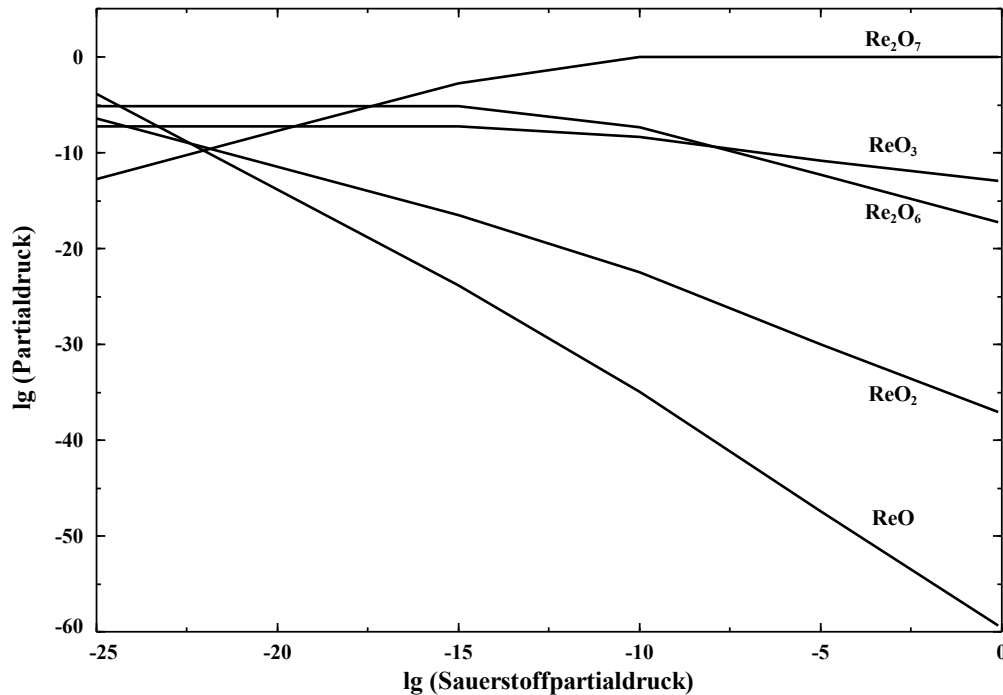


Bild 2.14: Partialdrücke für gasförmige Re-Oxide im Gleichgewicht mit ReO_3 (fest) als Funktion von Sauerstoffpartialdruck bei 1000°C und dem Gesamtdruck 1 bar (berechnet mit FactSage)

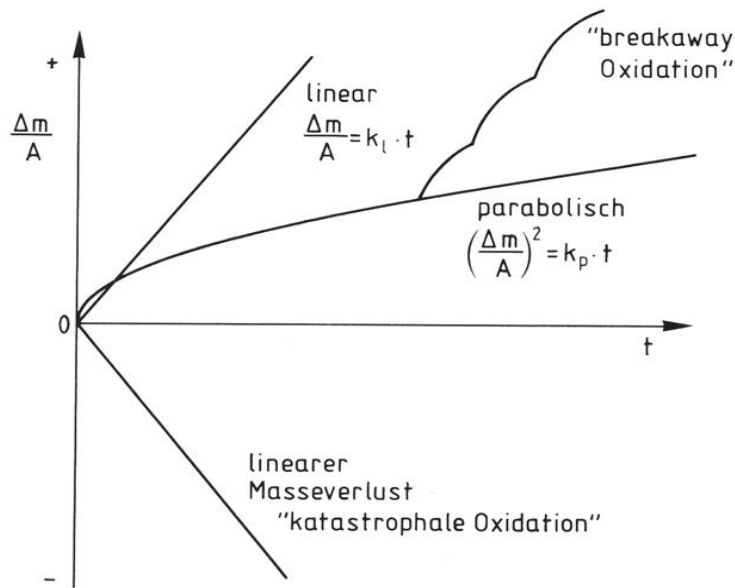


Bild 2.15: Schematische Darstellung der idealisierten Hochtemperaturoxidationsgesetze [24]

2.3.2.2. Diffusion in Metallen

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann die innere Energie für ein System, in dem eine Menge dn_{A2} einer Komponente A vom Gebiet 2 in das Gebiet 1 transportiert wird, wie folgt dargestellt werden:

$$dU = TdS - p_1dV_1 - p_2dV_2 + (\mu_{A1} - \mu_{A2})dn_{A2} \quad (2.53)$$

Bei den langsam ablaufenden Prozessen, bei denen p_i sich nicht ändert, gilt:

$$p_1dV_1 - p_2dV_2 = dw \quad (2.54)$$

wobei dw die vom System geleistete Arbeit ist. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für spontan ablaufende Prozesse gilt:

$$d(U - TS) < dw \quad (2.55)$$

Daraus folgt, dass für einen isothermen Massetransport der Komponente A folgende Bedingung erfüllt werden soll:

$$(\mu_{A1} - \mu_{A2})dn_{A2} < 0 \quad (2.56)$$

Falls dn_{A2} einen positiven Massetransport der Komponente A vom Gebiet 2 in das Gebiet 1 darstellt, muss das chemische Potential im Gebiet 2 größer als das im Gebiet 1 sein. Dies verdeutlicht, dass Diffusion von Bereichen mit höherem zu Bereichen mit geringerem chemischen Potential als von Bereichen höherer zu Bereichen geringerer Konzentration stattfindet. Die einfache eindimensionale Beschreibung des Verhältnisses zwischen dem Massestrom J und dem Konzentrationsgradient $\frac{\partial C}{\partial x}$ ist durch das erste Ficksche Gesetz gegeben:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.57)$$

wobei D der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient ist.

Durch Anwendung der Kontinuitätsbedingung erhält man aus der Gleichung (2.57) unter der Voraussetzung, dass der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist, die eindimensionale Form des zweiten Fickschen Gesetzes:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.58)$$

Eine wichtige Anwendung der Gleichung (2.58) ist die für ein Diffusionspaar, das aus zwei halbinendlichen Festkörpern besteht, bei denen die Oberflächenkonzentrationen konstant bleiben. Das Diffusionspaar vor und nach Diffusion ist schematisch im Bild 2.16 dargestellt.

Mit den Anfangsbedingungen, dass zum Zeitpunkt $t=0$ an allen Orten x mit $-\infty < x < 0$ bzw. $0 < x < +\infty$ die Konzentrationen C_1 und C_0 vorliegen, kann für die Gleichung (2.58) folgende Lösung gefunden werden [88]:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.59)$$

wobei $C(x, t)$ die Konzentration in Abhängigkeit von der Tiefe x nach der Zeit t darstellt. Der Ausdruck $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ ist die Gausssche Fehlerfunktion, deren Werte tabellarisch, z.B. in [89], wiedergegeben sind.

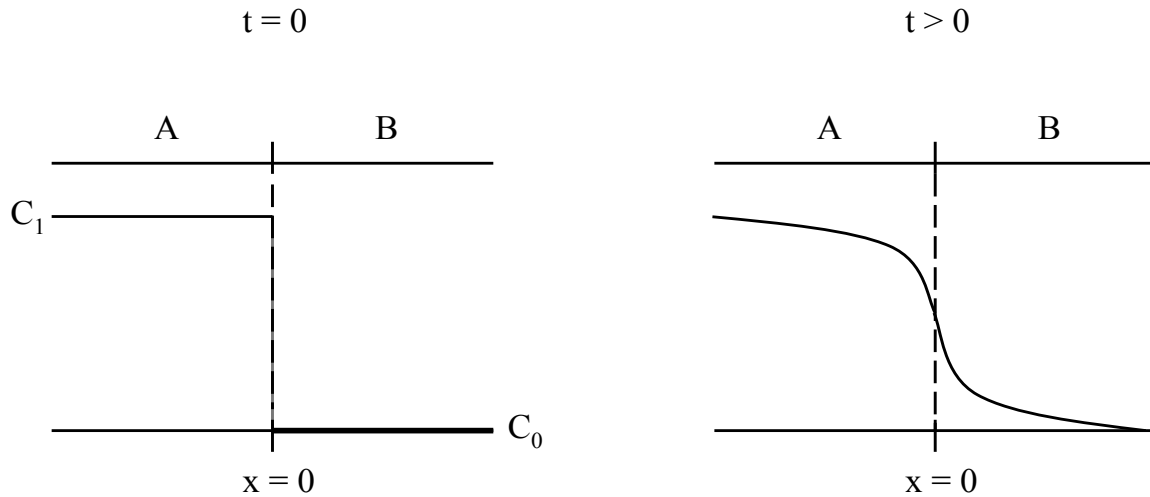


Bild 2.16: Schematische Darstellung eines Diffusionspaares vor und nach Diffusion nach [88]

Gleichung (2.59) kann ebenso für Diffusionsprobleme in einem halbumendlichen Festkörper mit einer konstanten Oberflächenkonzentration verwendet werden. Diffundierende Spezies, z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff, diffundieren aus der Gasphase, deren chemische Zusammensetzung und demzufolge Werte der Partialdrücke der Gasspezies konstant bleiben. Für eine begrenzte Anzahl komplexer Fälle kann Gleichung (2.58) ebenso analytisch gelöst werden, wobei an dieser Stelle auf [90,91] verwiesen werden soll.

Alternativ zu den analytischen Lösungen besteht die Möglichkeit, Diffusionsprobleme numerisch zu lösen. Diffusionsgleichung (2.58) wurde numerisch mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode im Hinblick auf die innere Nitrierung von Nickelbasislegierungen von Krupp behandelt [92].

Die Voraussetzung der Diffusion in Metallen sind Kristallbaufehler, die sich nach ihrer räumlichen Ausdehnung in null-, ein- und mehrdimensionale Fehlstellen einteilen lassen [93,94]. Ein- und mehrdimensionale Baufehler sind: (i) Versetzungen als eindimensionale, (ii) Korn- und Phasengrenzen sowie Oberflächen als zweidimensionale und (iii) Einschlüsse,

Ausscheidungen, Poren und Risse als dreidimensionale Baufehler. Normalerweise liegen diese nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor.

Im Gegensatz dazu ist bei höheren Temperaturen die Konzentration von nulldimensionalen oder Punktbaufehlern über Veränderungen z.B. von Druck, Temperatur und chemischen Potentialen der Kristallkomponenten über das Punktfehlstellengleichgewicht eindeutig zu beeinflussen [95-97]. Für Transportvorgänge in Oxidschichten sind der Typ des Fehlstellengleichgewichts sowie die Konzentration dieser Fehlstellen von ausschlaggebender Bedeutung. Abb. 2.17 gibt einen kurzen Abriss möglicher Punktfehlstellen anhand eines Oxides vom Typ MO wieder.

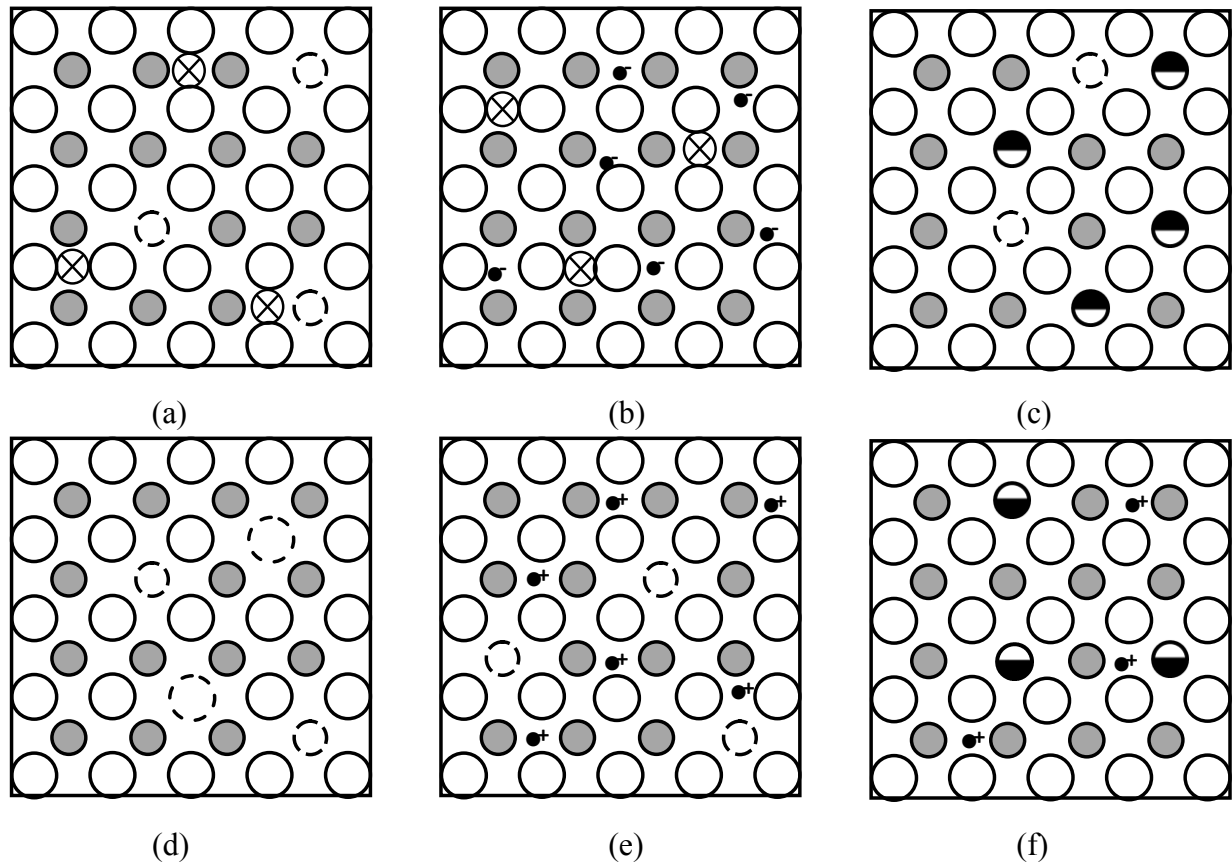
Grundsätzlich möglich sind Leerstellen im Anionen- sowie im Kationengitter, Anionen und Kationen im Zwischengitter, Kationen im Anionengitter und/oder umgekehrt, Fremdionen im Anionen- sowie im Kationengitter und Elektronen und Elektronenlöcher als elektronische Punktdefekte.

Bei einer Fehlordnung vom Frenkel-Typ sind Kationenleerstellen und Kationen im Zwischengitter die dominierenden Punktfehler. Dabei verlässt ein Kation seinen regulären Gitterplatz und begibt sich auf eine vorher unbesetzte Zwischengitterposition nach



Ein weiterer thermischer Fehlordnungstyp liegt in der Schottkyfehlordnung vor. Ihre Entstehung erfolgt durch den Ausbau eines Oxidmoleküls aus dem Kristall z.B. in die Gasphase nach





$(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x$	$(\text{Me}_{\text{Me}^{2+}}^{2+})^x$	$(\text{Me}_i^{2+})^{**}$	$(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{**}$	$(\text{V}_{\text{Me}^{2+}})^{**}$	e'	h'	$(\text{Me}_{\text{Me}^{2+}}^{3+})'$	$(\text{Me}_{\text{Me}^{2+}}^+)'$

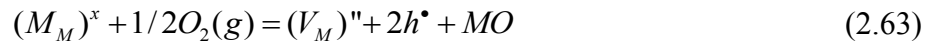
Bild 2.17: Fehlordnungstypen in Oxiden vom Typ MO:

- (a) Frenkel-Typ,
- (b) Kationen im Zwischengitter und Elektronen,
- (c) MO mit höherwertigen Fremdkationen dotiert Kationen,
- (d) Schottky-Typ,
- (e) Kationenleerstellen und Elektronenlöcher,
- (f) MO mit niederwertigen Kationen dotiert

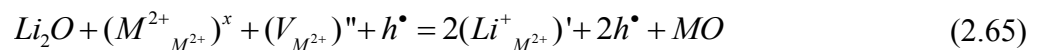
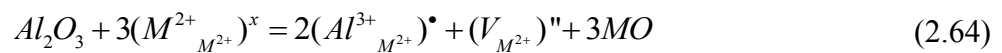
Eine komponentenaktivitätsbedingte Fehlordnung ergibt sich beim Einbau von Metallatomen als Ionen im Zwischengitter. Damit treten Zwischengitterionen und Elektronen als Punktdefekte auf:



Kationenleerstellen und Elektronenlöcher können sich beim Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase bilden nach:



Wie ebenfalls in Bild 2.16 dargestellt, können Fehlstellen durch den Einbau höherwertiger Kationen (z.B. Al^{3+}) oder niederwertiger Kationen (z.B. Li^+) gemäß der Reaktionsgleichung gebildet werden:



Aufgrund der Tatsache, dass technische Legierungen bei hohen Temperaturen in unterschiedlichen Atmosphären eingesetzt werden, besteht die Forderung an ein ideales Deckoxid, dass es seine Schutzwirkung im gesamten Bereich der technisch vorkommenden atmosphärischen Bedingungen aufrechterhält. Das ideal deckende Oxid sollte somit ein- und mehrdimensionale Fehler in nahezu vernachlässigbarer Konzentration enthalten, also dicht, grobkristallin und möglichst versetzungsfrei sein.

3. Werkstoffe und experimentelle Methoden

3.1. Werkstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe auf Co-Re-Basis wurden im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschergruppe FOR727 „Beyond Ni-Base Superalloys“ vom Institut für Werkstoffe der technischen Universität Braunschweig bereitgestellt. Tabelle 3.1 präsentiert die untersuchten Co-Re-Basislegierungen. Die chemischen Zusammensetzungen der Co-Re-Modelllegierungen wurden ausgewählt, um den Einfluss von einzelnen Legierungselementen und deren Konzentration auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Basislegierungen aufzuklären.

Tabelle 3.1: Untersuchte Co-Re-Basislegierungen (Angaben in At.%)

Legierung	Re	Cr	C	Si	Co
Co-17Re	17	-	-	-	Rest
Co-17Re-23Cr	17	23	-	-	Rest
Co-17Re-30Cr	17	30	-	-	Rest
Co-17Re-23Cr-2.6C	17	23	2.6	-	Rest
Co-17Re-30Cr-2.6C	17	30	2.6	-	Rest
Co-17Re-23Cr-1Si	17	23	-	1	Rest
Co-17Re-23Cr-2Si	17	23	-	2	Rest
Co-17Re-23Cr-3Si	17	23	-	3	Rest
Co-17Re-30Cr-2Si	17	30	-	2	Rest

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt wurde, hat das Element Re die gleiche Kristallstruktur wie die Co-Phase (hcp) und weist eine lückenlose Mischbarkeit mit Kobalt auf. Somit besitzt die Legierung Co-17Re im Gleichgewicht bei Raumtemperatur ein einphasiges Gefüge und stellt das einfachste binäre System in der Reihe der zu untersuchenden Co-Re-Modelllegierungen dar. Das binäre System präsentiert insofern den ersten Schritt in der Entwicklung der neuen Klasse der Hochtemperaturwerkstoffe auf Co-Re-Basis. Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten vom binären System können die Einflüsse von jedem einzelnen Legierungselement aus den komplexeren Legierungssystemen dieser Werkstoffklasse abgeleitet werden.

Wird Cr dem binären Co-17Re-System zulegiert, bildet sich in der hdp-Matrix eine harte σ -Phase, die die Festigkeit der Co-Re-Cr-Legierungen wesentlich erhöht. Bei den Co-Re-Modelllegierungen steht Chrom im Fokus des Interesses auch deswegen, weil Chrom ein besonders gebräuchliches Element zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit ist und die Oxidationsresistenz vieler konventioneller Hochtemperaturwerkstoffe darauf basiert. Zwei ternäre Co-Re-Cr-Legierungen mit unterschiedlichen Cr-Gehalten sollen Aufschluss geben, welche Cr-Gehalte erforderlich sind, um zu einer schützenden Deckoxidschicht zu gelangen.

Silizium stellt ein weiteres, für die Steigerung der Oxidationsresistenz hochinteressantes Element dar. Es ist bekannt, dass Si das Hochtemperaturoxidationsverhalten von vielen Hochtemperaturwerkstoffen verbessert. Dies wird oft mit der Bildung einer SiO_2 -Schicht erklärt. Vier Co-Re-Cr-Si-Legierungen mit unterschiedlichen Cr/Si-Verhältnissen sollen die Antwort auf die Frage geben, welche Bedeutung das Element Si hinsichtlich der Deckoxidbildung hat.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften steht Kohlenstoff in einem der drei Verfestigungsmechanismen (Teilchenhärtung durch Karbidbildung) im Vordergrund des Interesses. Die zwei C-haltigen Legierungen sollen Aufschluss geben, ob das Oxidationsverhalten durch Kohlenstoff und der damit einhergehenden Karbidbildung beeinflusst wird. Bild 3.1 zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme des Gefüges der Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C, die alle in den Co-Re-Modelllegierungen auftretenden Phasen präsentiert: (i) hdp-Phase in dem binären Co-Re-System, (ii) hdp- und σ -Phase in den ternären Co-Re-Cr-Systemen und (iii) hdp- und σ -Phase sowie Karbide in den quaternären Co-Re-Cr-C-Systemen. Die Morphologie der ausgebildeten Karbide in den C-haltigen Co-Re-Cr-Basislegierungen wurde im Kapitel 2.1.4.3 (Bild 2.9) präsentiert.

Alle Co-Re-Basislegierungen wurden im Vakuumlichtbogen aus hochreinen Legierungselementen erschmolzen und zu Platten abgegossen. Vor der Bereitstellung der Probe für die Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten wurden sie bei 1450°C homogenisiert. Bei den Co-Re-Basislegierungen handelt es sich um polykristalline Modelllegierungen, deren bestehende Phasen, Phasenteile und Phasenzusammensetzungen anhand der thermodynamischen Berechnungen und mikrostrukturellen Untersuchungen im nachstehenden Kapitel einzeln diskutiert werden.

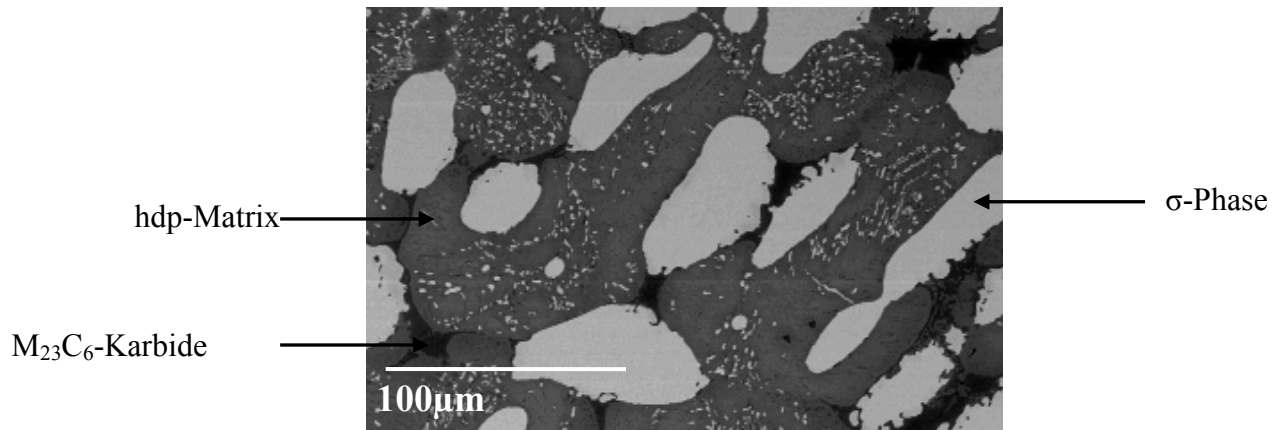


Bild 3.1: REM-Aufnahme des Gefüges der Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C im Anlieferungszustand

3.2. Experimentelle Untersuchungsmethoden

An Co-Re-Basislegierungen wurden umfangreiche thermogravimetrische und mikrostrukturelle Untersuchungen durchgeführt, die in diesem Kapitel näher erläutert werden.

3.2.1. Thermogravimetrie

Für die Identifikation der Hochtemperaturoxidationskinetik sind thermogravimetrische Untersuchungen unverzichtbar. Bei dieser experimentellen Methodik wird je nach Werkstoff die aus Gasaufnahme bzw. Gasabdampfen resultierende Masseänderung mit Hilfe einer Mikrowaage als Funktion von Zeit und Temperatur kontinuierlich registriert. Die in dieser Arbeit eingesetzte Apparatur zur thermogravimetrischen Hochtemperaturoxidationsuntersuchung wurde in einer Reihe von Arbeiten ausführlich beschrieben [92,98]. Die schematische Darstellung zeigt Bild 3.2.

Die Proben für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit den Maßen von ca. 10mm x 10mm x 2mm aus dem gelieferten Material herausgearbeitet und mit einer Bohrung zur Aufhängung in der Thermowaage versehen. Vor den thermogravimetrischen Versuchen wurden die Proben mit SiC-Papier (Körnung 1200) geschliffen, mit Ethanol gereinigt und mittels einer Quarzglasfaser in der Thermowaage aufgehängt. Während des Aufheizvorgangs hängt die Probe in einer kühlen Zone auf Höhe des Gasauslasses (siehe Bild 3.2). Sobald der Ofen die erforderliche Temperatur erreicht, wird die Probe in den Ofen abgesenkt.

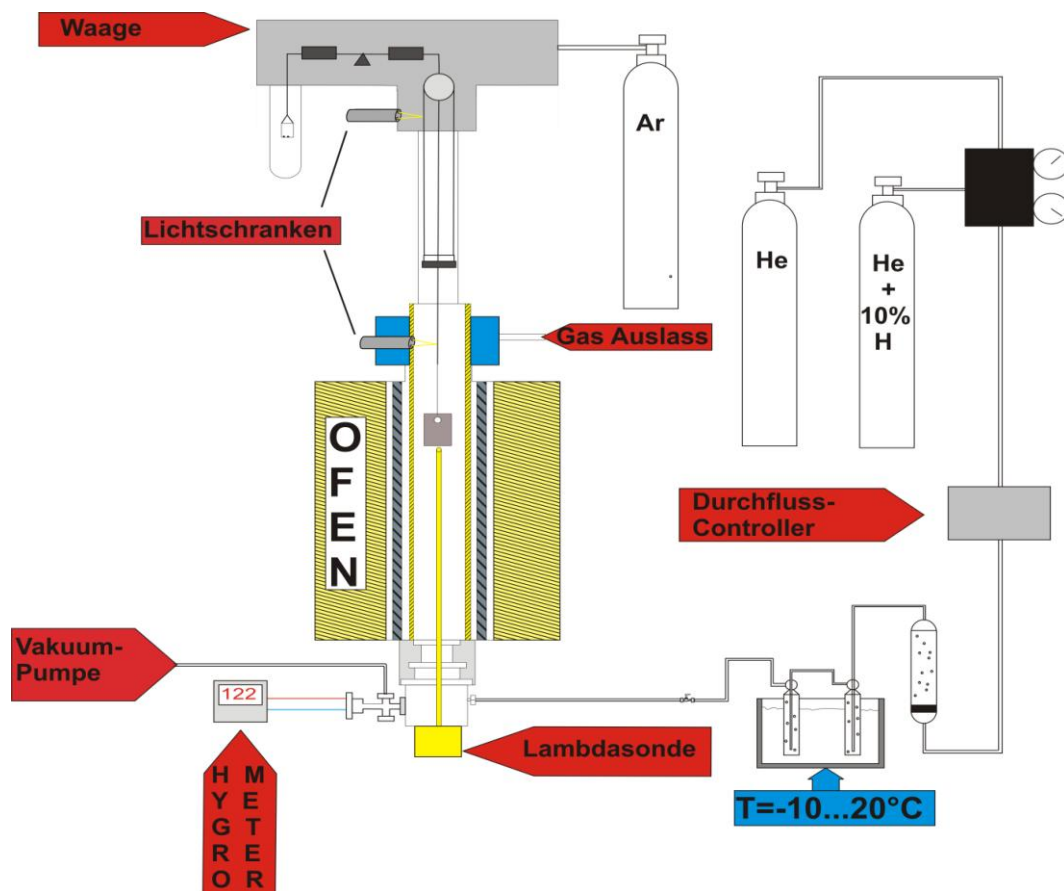


Bild 3.2: Schematischer Aufbau der verwendeten thermogravimetrischen Versuchsanlage

Da die Oxidation von einigen Co-Re-Basislegierungen in Luft mit dem Abdampfen von Re-Oxiden einhergeht, können flüchtige Oxide bei abnehmender Temperatur oberhalb der heißen Ofenzone kondensieren. Die Kondensation an der Probenaufhängung führt zu verfälschten Werten der Masseänderung. Zur Beseitigung dieses Problems wurde bei der Durchführung der kontinuierlichen thermogravimetrischen Untersuchungen der Co-Re-Legierungen mit vernachlässigbar geringem Abdampfen Gegenspülen mit einem Inertgas vorgenommen. Die Oxidationsversuche in Luft, bei denen für die Co-Re-Legierungen eine starke Masseabnahme registriert wurde, wurden dagegen diskontinuierlich in Hochtemperaturöfen durchgeführt. Die oxidationsbedingten Masseänderungen wurden bei solchen Legierungen durch die Wägung der Proben zusammen mit Tiegeln aus Aluminiumoxid in einer Mikrowaage erfasst. Die Wägung in den Tiegeln erlaubt auch die Berücksichtigung der abgeplatzen Teile der ausgebildeten Oxidschichten, so dass eine korrekte Aussage zur Oxidationskinetik ermöglicht ist.

Für die Versuche in einer Atmosphäre mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wurden entsprechende Gasgemische von He, H₂O und He/H₂ verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck wurde über die Wahl der Gasgemische durch das Verhältnis H₂O/H₂ eingestellt. Um den Sauerstoffpartialdruck definiert zu kontrollieren bzw. regeln zu können, wurde eine Sauerstoffmesssonde eingesetzt, die zusätzlich mit einem eingebauten Thermoelement versehen war. Die Einstellung einer definierten Gasatmosphäre erforderte vor Versuchsbeginn ein zweimaliges Evakuieren mit jeweils anschließendem Spülen mit einem Gemisch aus 90Vol.% He und 10Vol.% H₂. Über ein Gasversorgungssystem, das in Bild 3.2 dargestellt ist, wurde das Gas durch Gaswaschflaschen geleitet. Die Wassertemperatur konnte mittels eines Thermostats über einen weiten Temperaturbereich eingestellt werden. Um die Kondensation von Wasserdampf in der zum Ofen führenden Rohrleitung zu vermeiden, wurde diese mit einem Heizband auf eine über dem Taupunkt liegende Temperatur geheizt. Um die Kondensation von Wasserdampf im oberen Teil der Versuchsanlage zu verhindern und damit die Waagenmechanik zu schützen und um verfälschte Versuchsergebnisse zu vermeiden, wurde ein Gegenspülen mit Argon über die Waage ausgeführt.

Die für die im Kapitel 2.2.1 Untersuchungen zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten von Ni-Basislegierungen verwendete thermogravimetrische Apparatur ist dem in Bild 3.3 dargestellten Aufbau ähnlich. Bei der Durchführung von Oxidationsversuchen in Luft wurden somit keine Gasgemische verwendet, ebenso kamen solche Bestandteile der thermogravimetrischen Apparatur wie Vakuumpumpe, Hygrometer, Lambdasonde und Gaswaschflaschen nicht zum Einsatz. Die Temperatur wurde mit einem Ni-Cr-Thermoelement kontrolliert.

3.2.2. Analytische Rasterelektronenmikroskopie

Da die Co-Re-Basislegierungen eine völlig neue Klasse von Hochtemperaturwerkstoffen darstellen, sind die detaillierten mikrostrukturellen Untersuchungen der Oberflächenmorphologie und des Aufbaus der Oxiddeckschichten in einem Querschliff unverzichtbar. Die mikroskopischen Untersuchungen von Oxidschichten wurden an einem Rasterelektronenmikroskop XL30 der Firma Philipps durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einem EDS-Detektor mit ultradünmem Polymerfenster der Firma EDAX ausgestattet, der eine chemische Analyse solcher leichter Elemente wie Sauerstoff ermöglicht. Wenn die Korrosionsprodukte mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen abgeschätzt sind,

unterstützt die Elementanalyse die Zuordnung von vorliegenden Elementen zu ihren wahrscheinlichen chemischen Verbindungen.

Vor den Querschliffuntersuchungen wurden die Proben in ein aushärtendes Epoxidharz eingebettet und anschließend mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 2500 geschliffen. Danach wurden die Proben in einem Ultraschallbad gespült, mit Ethanol abgesprüht, getrocknet und lichtmikroskopisch überprüft. Um die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden die Proben vor den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

3.2.3. TEM-Untersuchungen

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma FEI an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Dieses Elektronenmikroskop ist mit einem EDAX-Zusatz ausgestattet und erlaubt Elementanalysen im Nanometerbereich. Das Gerät wurde zur Identifizierung innerer Ausscheidungen der ausgewählten Co-Re-Basislegierungen verwendet. Die Herstellung durchstrahlbarer Proben erfolgte mittels einer FIB-Anlage.

3.2.4. FIB

FIB (Englisch: „**F**ocused **I**on **B**eam“) ist eine Anlage, die neben einer Elektronensäule eine Ionensäule enthält, in der Gallium-, Neon- oder Heliumionen emittiert werden (Bild 3.3). Bei der in dieser Arbeit verwendeten Anlage, die von FEI gebaut worden ist, werden Galliumionen emittiert. Beim Auftreffen der Ionen auf der Probenoberfläche wird das Material von der Oberfläche abgetragen und es treten Sekundär-Elektronen aus der Oberfläche aus, die detektiert werden, wodurch eine Abbildung der Oberfläche erzeugt wird. Der auf der Oberfläche fokussierte Punkt des Ionenstrahls beträgt wenige Nanometer. Dieser Punkt wird zeilenweise 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 von dreidimensionalen Rissen und die dreidimensionale Elementanalyse mit einer dreidimensionalen EDS-Messung. Eine weitere wichtige Anwendung von FIB ist die Herstellung von TEM-Proben. Diese Anwendung ist insbesondere für den Bereich der Hochtemperaturkorrosion von großer

Bedeutung, denn das Präparieren von TEM-Proben kann auf dem konventionellen Weg (elektrochemisches Polieren) für oxidierte Oberflächen kaum realisiert werden. Der im FIB erzeugte Ionenstrahl kann dagegen sehr genau und gleichmäßig das Material abtragen, sodass TEM-Lamellen für oxidierte Oberflächen in erforderlicher Qualität hergestellt werden können.

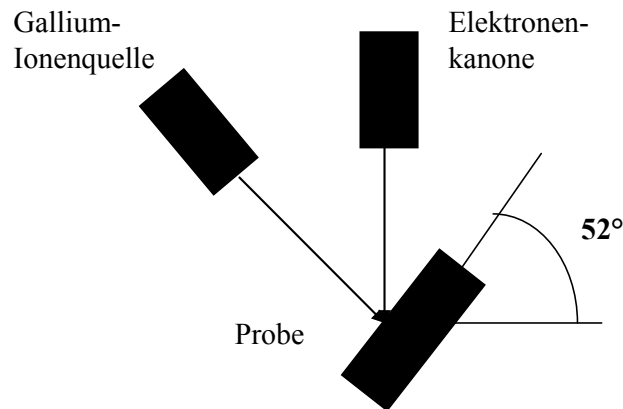


Bild 3.3: FIB-Anlage: schematische Darstellung des Funktionsprinzips

3.2.5. Röntgendiffraktometrie

Die Phasenanalyse der ausgebildeten Oxidschichten wurde mittels röntgenographischer Untersuchungen mit dem Vollschutz-Röntgendiffraktometer Philips X'Pert durchgeführt. Die Bewertung der Röntgenpeaks resultierte aus der Umrechnung der jeweiligen Glanzwinkel θ in Netzebenenabstände d und dem Vergleich dieser mit tabellierten Messwerten an reinen Komponenten, die in der JCPDS-Datenbank (joint committee on powder diffraction standards) zusammengestellt sind.

4. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Re-Basislegierungen

Da Co-Re-Legierungen eine völlig neue Legierungsklasse der Hochtemperaturwerkstoffe darstellen, liegen bisher noch keine Erkenntnisse zum Hochtemperaturoxidationsverhalten vor. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet eine detaillierte Charakterisierung des Oxidationsverhaltens der Co-Re-Legierungen für die Entwicklung einer technischen Co-Re-Legierung der ersten Generation.

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse in diesem Kapitel dargestellt werden, verfolgten das übergeordnete Ziel, das Korrosionsverhalten der Co-Re-Legierungen zu charakterisieren und Strategien zur Verbesserung der Oxidationsresistenz dieser Materialien zu entwickeln. Um die Identifikation der relevanten, die Kinetik der Hochtemperaturkorrosion bestimmenden Mechanismen zu ermöglichen, wurden die aus experimenteller Sicht wichtigsten Techniken zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens angewandt. Oxidationsversuche an Laborluft wurden sowohl kontinuierlich in thermogravimetrischen Systemen als auch diskontinuierlich in Hochtemperaturöfen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Um das Hochtemperaturkorrosionsverhalten dieser neuen Legierungsklasse möglichst vollständig zu charakterisieren, wurden weitere experimentelle Untersuchungen unter nichtklassischen Glühbedingungen, wie in sauerstoffarmer Atmosphäre, durchgeführt. Im Hinblick auf die angewandten Methoden zur Verbesserung der Oxidationsresistenz wurden Voroxidationsexperimente bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt. Darüber hinaus wurden legierungstechnische Maßnahmen in Form einer Si-Zugabe erfolgreich umgesetzt. Die experimentelle Seite wurde durch thermodynamische Berechnungen zur Abschätzung der zu erwartenden Phasen unterstützt.

4.1. Thermodynamische Vorüberlegungen zur Oxidstabilität

Thermodynamische Berechnungen stellen ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Phasenstabilität und demzufolge zum Verständnis der Hochtemperaturkorrosionsprozesse dar. Aus den thermodynamischen Berechnungen kann festgestellt werden, ob sich ein Korrosionsprodukt bilden kann. Die thermodynamische Stabilität eines Oxides ist aber

zunächst keine hinreichende Bedingung für seine tatsächliche Bildung. Begleitend sollen kinetische Parameter berücksichtigt werden. Daher ermöglichen thermodynamische Berechnungen eine Abschätzung von möglichen Korrosionsprodukten. Alle in dieser Arbeit dargestellten thermodynamischen Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms FactSage (Version 5.4) durchgeführt. Bild 4.1 zeigt nach Gleichung (2.19) berechnete Gleichgewichtsdissoziationsdrücke für die bei Co-Re-Basislegierungen relevanten Oxide in Abhängigkeit der Temperatur. SiO_2 und Cr_2O_3 weisen höchste thermodynamische Stabilität auf.

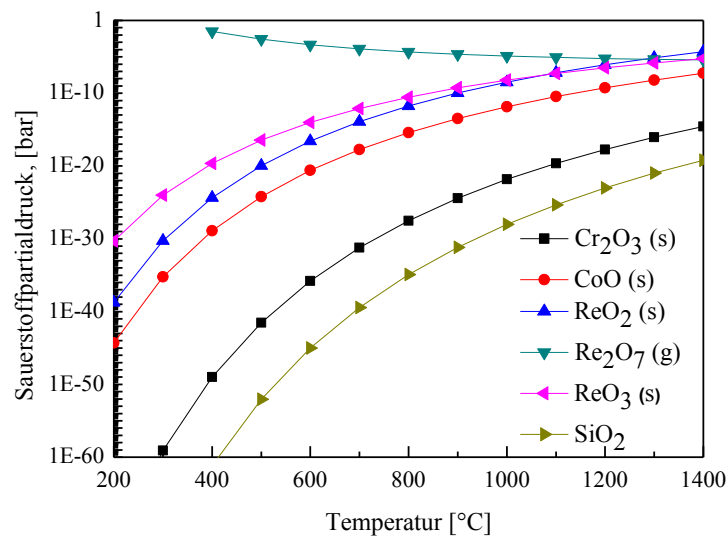


Bild 4.1: Gleichgewichtsdissoziationsdrücke für unterschiedliche Oxide

Wie bereits oben erwähnt, wird die Aktivität der Metalle für die Berechnung der Gleichgewichtsdissoziationsdrücke üblicherweise auf den Wert Eins gesetzt. Nach langen Auslagerungszeiten der realen Hochtemperaturwerkstoffe kommt es infolge der Ausbildung einer externen Oxidschicht oft zur Abreicherung eines schichtbildenden Elements, was die Aktivität des jeweiligen Legierungselements merklich beeinflusst [99]. Bei den thermodynamischen Berechnungen sollten die Änderungen in den Aktivitäten berücksichtigt werden. Das Bild 4.2 zeigt die Gleichgewichtsdissoziationsdrücke für verschiedene Oxide als Funktion der Metallaktivität bei 1000°C. Im Gegensatz zu den im Bild 4.2 gezeichneten Oxiden, weist das im Bild 4.3 dargestellte Re-Oxid eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtsdissoziationsdrucks von der Metallaktivität im Gleichgewichtszustand auf.

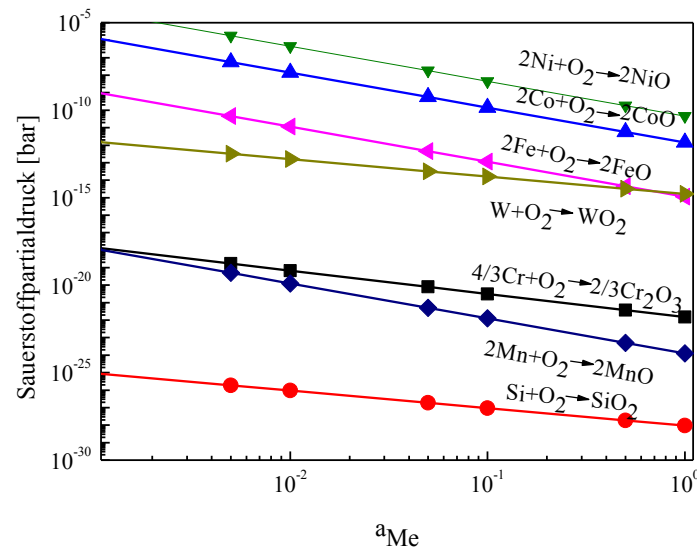


Bild 4.2: Abhängigkeit der Gleichgewichtsdissoziationsdrücke von der Metallaktivität bei 1000°C

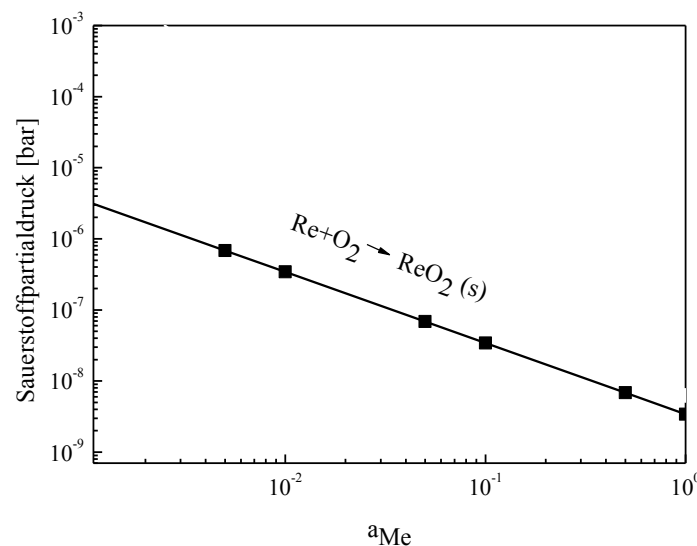


Bild 4.3: Abhängigkeit des Gleichgewichtsdissoziationsdrucks von Oxid ReO_2 von der Re-Aktivität bei 1000°C

4.2. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Basislegierungen

Bevor die ersten Untersuchungen für das neue Legierungssystem Co-Re durchgeführt werden, kommt es insbesondere darauf an, ein Grundlagenverständnis des Oxidationsverhaltens für Co-Basislegierungen aufzubauen, um aus der Kenntnis dieser Ergebnisse zu Co-Re-Legierungssystemen mit technischem Nutzungspotential zu gelangen.

In Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bilden sich auf Co-Cr-Legierungen unterschiedliche Oxide aus. Bild 4.4 zeigt das isotherme Phasendiagramm für das ternäre System Co-Cr-O₂ bei einer Temperatur von 1000°C in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt. Niedrige Sauerstoffpartialdrücke von geringer als 10⁻¹⁴ bar führen, unabhängig vom Chromanteil, zur Stabilisierung von Cr₂O₃. Eine Steigerung des Sauerstoffpartialdruckes hat die Umwandlung von Cr₂O₃ zu CoCr₂O₄ und die Ausbildung von CoO zur Folge. Der hohe Chromgehalt oberhalb von etwa 65 At.% führt offensichtlich zur Reduktion des Anteils an CoCr₂O₄ aufgrund der wesentlich höheren Stabilität von Cr₂O₃. Es sei angemerkt, dass Cr-Konzentrationen bis etwa 30 Gew.% in den Co-Basislegierungen technisch relevant sind. Höhere Cr-Gehalte sind nachteilig, weil Cr die Ausscheidungen der spröden σ -Phase fördert. Während Cr₂O₃ das stabilste Oxid ist, weisen CoO und CoCr₂O₄ ein schnelleres Wachstum auf [14]. Um eine dauerhaft schützende Cr₂O₃-Schicht unter dem schnell wachsenden Co-Oxid und dem Spinell CoCr₂O₄ zu bilden, ist ein bestimmter Fluss des Chroms aus der Legierung erforderlich. Für die nach außen gerichtete Diffusion von Chrom ist die Chromkonzentration in der Legierung von entscheidender Bedeutung.

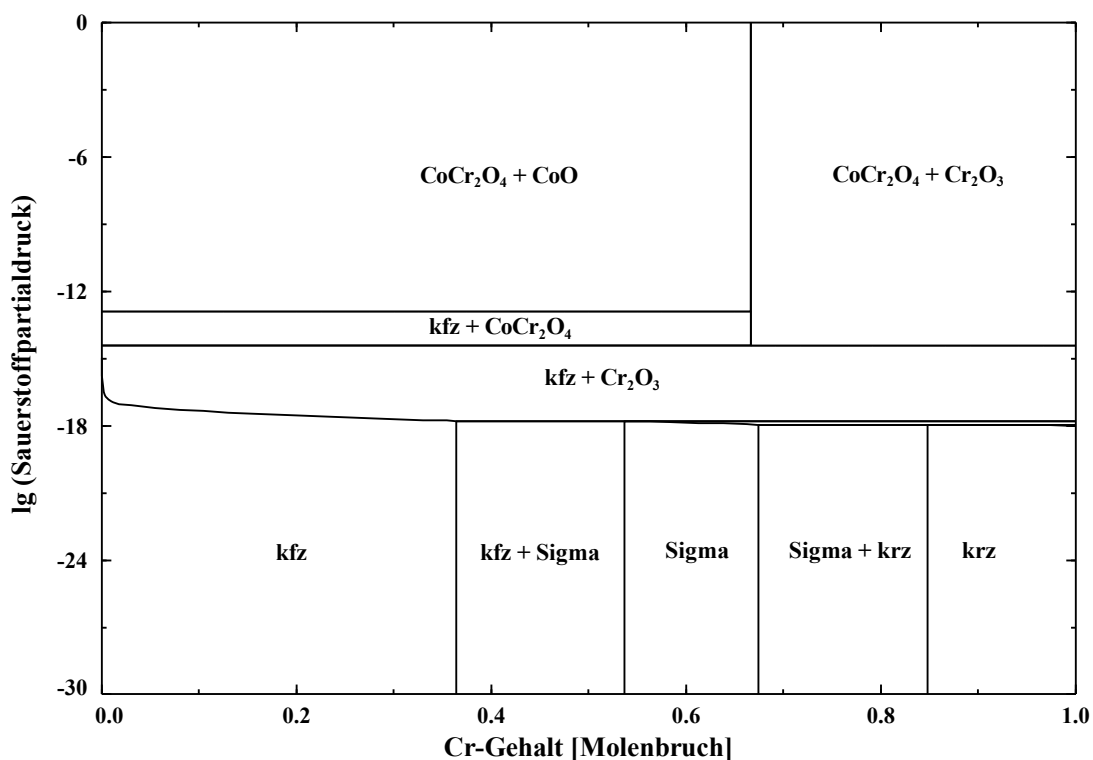


Bild 4.4: Phasendiagramm für das System Co-Cr-O₂ bei 1000°C

Bei den Oxidationsversuchen an Co-Basislegierungen wurden Proben von drei Legierungen: (i) einer binären Co-23Cr, (ii) einer ternären Legierung Co-23Cr-2.6C und (iii) einer technischen Legierung X-40 (chemische Zusammensetzung siehe im Anhang, Tabelle 2) in Hochtemperaturöfen an Laborluft bei 1000°C geblüht.

In Bild 4.5 sind die thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen zusammengestellt, die sich bei der Modelllegierung Co-23Cr und der technischen Co-Basislegierung X-40 während der Glühbehandlung in Luft bei 1000°C ergeben haben. Die Oxidationsraten der Modelllegierungen Co-23Cr und Co-23Cr-2.6C sind beträchtlich höher als bei der Legierung X-40, was auf einen geringen Oxidationswiderstand und das Wachstum poröser Oxidschicht der Modelllegierungen hindeutet (siehe Bild 4.5). Bei der Legierung X-40 ergibt sich eine parabolische Oxidationskinetik aufgrund der Bildung einer schützenden Deckschicht. Die Oxidationsrate der C-haltigen Legierung Co-23Cr-2.6C ist geringfügig niedriger im Vergleich zur Legierung Co-23Cr, was auf einen leichten positiven Effekt der C-Zugabe hindeutet.

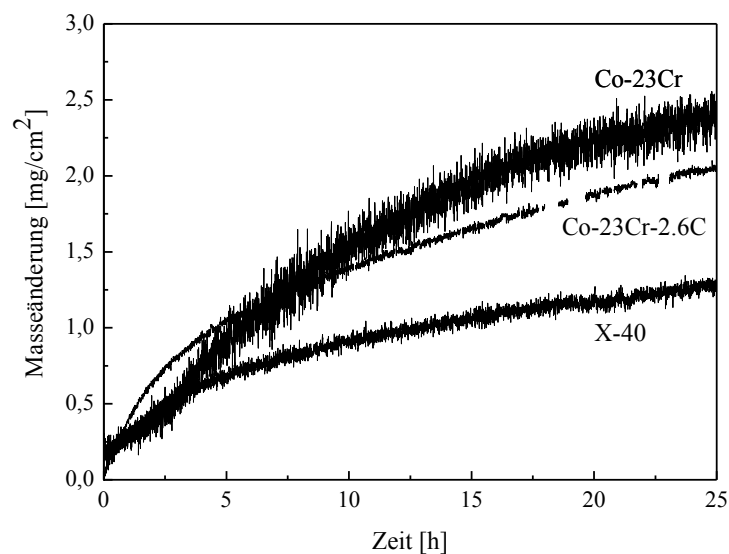


Bild 4.5: Vergleich der Masseänderungen der Legierung Co-23Cr mit der Co-Basislegierung X-40 bei isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C

Bild 4.6 zeigt den Querschnitt einer auf der Modelllegierung Co-23Cr gebildeten heterogenen Oxidschicht. Das Oxid, das sich auf dem Legierungssubstrat bei 1000°C bildet, ist Cr_2O_3 mit darüber liegenden CoCr_2O_4 - und CoO -Schichten. Der Oxidschichtaufbau der Legierung Co-23Cr ist der von Kofstad und Hed [14] beschriebenen Oxidschichtstruktur der Modelllegierung Co-10Cr ähnlich.

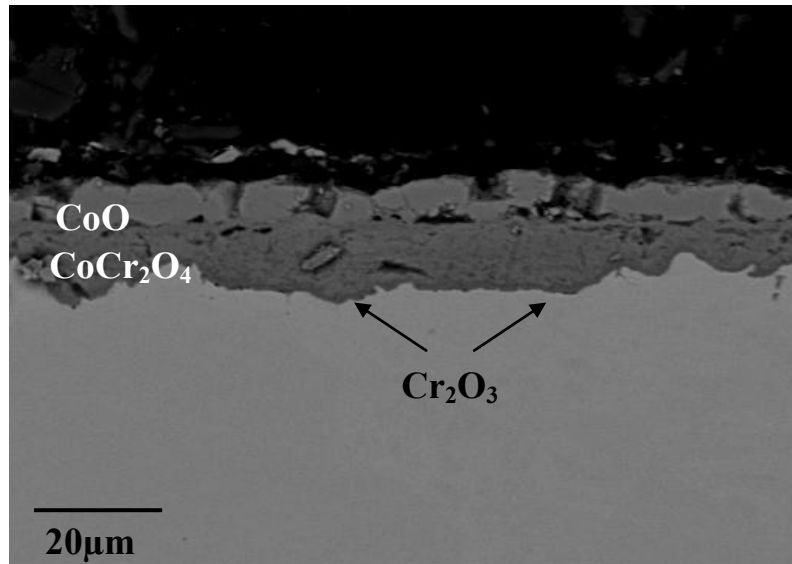


Bild 4.6: REM-Aufnahme der Oxidschicht der Legierung Co-23Cr (Luft, t=1h, T=1000°C)

Einer der in vielen Legierungen wirksamen Verfestigungsmechanismen stellt die Teilchenhärtung durch Karbide dar. Oxidationsexperimente an der Legierung Co-23Cr-2.6C verfolgten das Ziel, den Effekt von Kohlenstoff auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten zu untersuchen. Bild 4.7 zeigt auf der Legierung Co-23Cr-2.6C ausgebildete Oxidschicht nach der Auslagerung in Luft für 7 Stunden bei 1000°C.

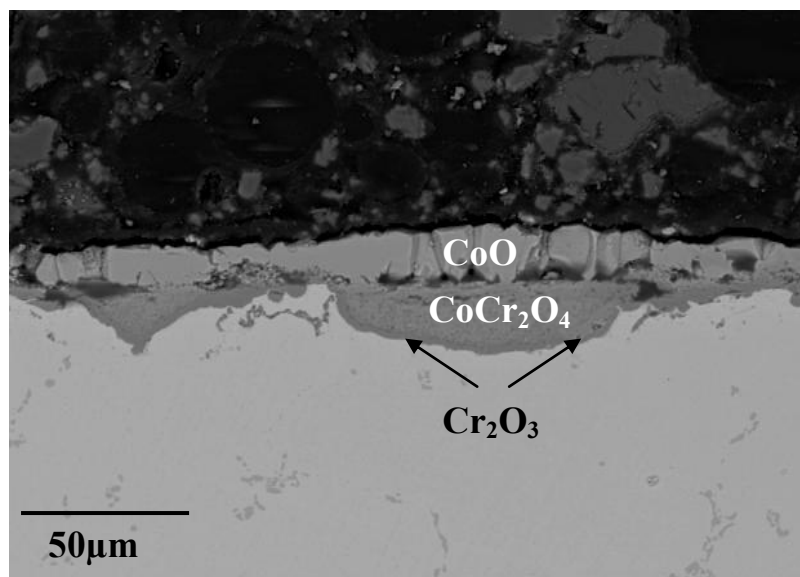


Bild 4.7: REM-Aufnahme der Oxidschicht der Legierung Co-23Cr-2.6C (Luft, t=7h, T=1000°C)

Zwar weist diese einen zu der Legierung Co-23Cr identischen Oxidschichtaufbau auf, hingegen zeigt die auf der Legierung Co-23Cr-2.6C ausgebildete Oxidschicht weniger homogenen Charakter. Die Untersuchung der thermogravimetrischen Kurven sowie die mikrostrukturelle Analyse erlauben die Aussage, dass Kohlenstoff keinen merklichen Effekt auf die Oxidationsbeständigkeit von Co-Cr-Legierungen hat.

Bild 4.8 zeigt die Ausbildung einer kompakten äußeren Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche der Legierung X-40. Eine schnelle Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht auf dieser Legierung führt vermutlich auf die Anwesenheit vom Element Si zurück, das die Keimbildung von Cr_2O_3 im anfänglichen Stadium der Oxidation unterstützen kann. Ähnlich wie bei der Legierung DZ40M, bei der eine ausgeprägte Zone von inneren Al-Ausscheidungen beobachtet wurde, wurde bei der Legierung X-40 eine etwa $10\mu\text{m}$ dicke Zone von inneren SiO_2 -Ausscheidungen unterhalb der kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht detektiert [19].

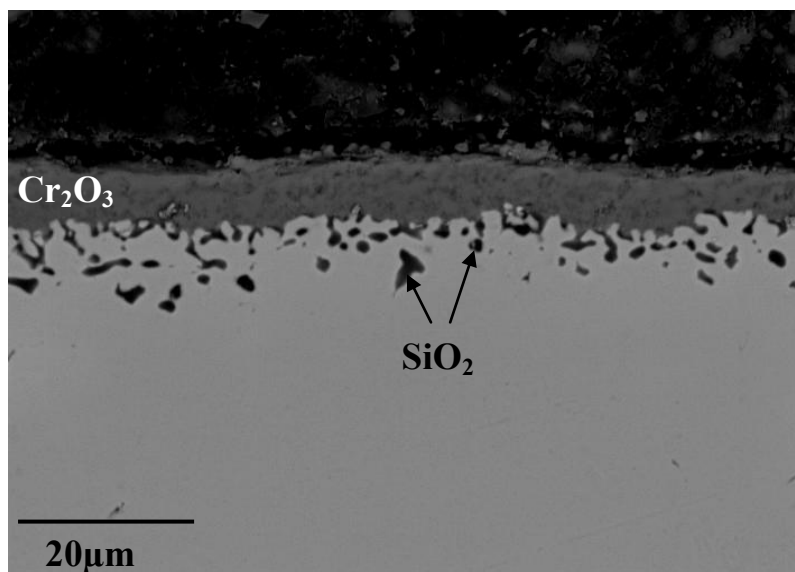


Bild 4.8: REM-Querschliffaufnahme des Schichtaufbaus der Legierung X-40 (Laborluft, $t=72\text{h}$, $T=1000^\circ\text{C}$)

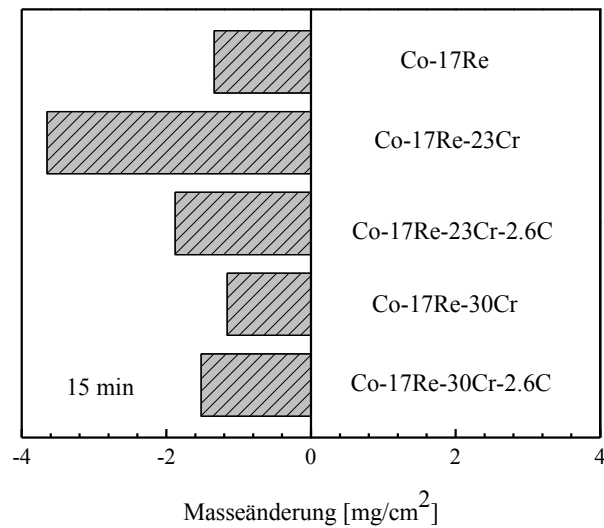
4.3. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen in Luft

Bei den diskontinuierlichen Oxidationsversuchen wurden Proben von fünf Modelllegierungen: (i) einer binären Co-17Re, (ii) zwei ternären Legierungen Co-17Re-23Cr und

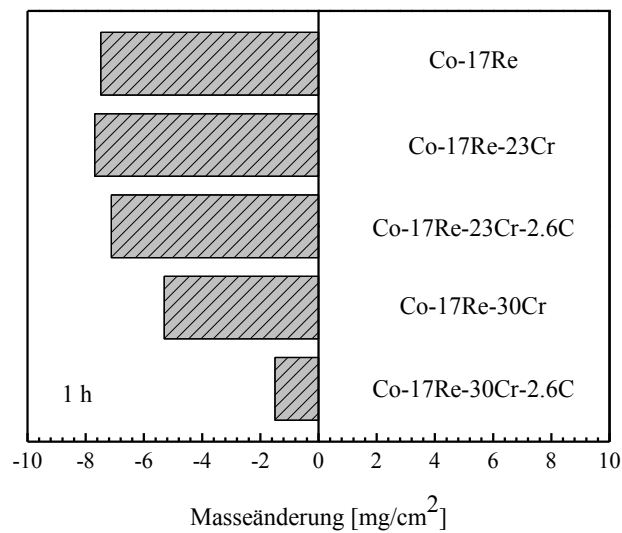
Co-17Re-30Cr und (iii) zwei quaternären Legierungen Co-17Re-23Cr-2.6C und Co-17Re-30Cr-2.6C 7min, 15min, 1h, 7h und 72h in Hochtemperaturöfen an Laborluft bei 900°C, 1000°C und 1100°C gegläht. Die oxidationsbedingte Masseänderung wurde durch die Wägung von Proben in einer Mikrowaage erfasst. Die mikrostrukturellen Untersuchungen der Oberfläche sowie des Randbereiches von Querschliffen wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie für jede der fünf untersuchten Zeiten sowie für jede der drei Temperaturen durchgeführt. Die detaillierte Untersuchung des Oxidationsgeschehens durch Auswertung der erfassten Daten und Beobachtungen bildet die Basis für die Identifikation der Oxidationsmechanismen.

Bild 4.9 zeigt exemplarisch die gemessenen Masseänderungen der fünf Modelllegierungen für 15min, 1h und 72h an Laborluft bei 1000°C. Alle Modelllegierungen weisen bereits nach 15min Glühzeit in Luft eine starke Masseabnahme auf, die mit längeren Auslagerungszeiten kontinuierlich steigt. Der signifikante Masseverlust kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass keine langsam wachsende, dichte und kompakte Oxidschicht ausgebildet wurde, die die Verdampfung von während der Oxidation gebildeten Re-Oxiden unterbindet.

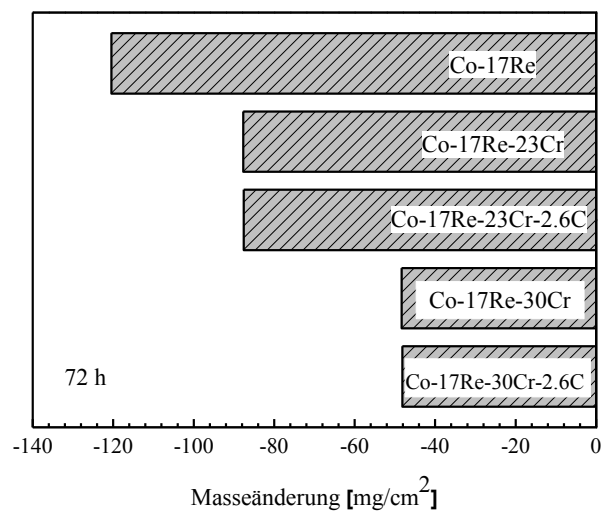
Beim Vergleich der gemessenen Masseänderungen der fünf Co-Re-Modelllegierungen konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden, die sich anhand der verschiedenen Legierungszusammensetzungen und demzufolge unterschiedlichen Oxidationsmechanismen erklären lassen. Die Einflüsse des Elements Chrom und seiner Konzentration sowie des Elements Kohlenstoff auf die Verdampfungsrate von Co-Re-Legierungen können qualitativ wie folgt zusammengefasst werden: (i) nur für kurze Auslagerungszeiten zeigt die Legierung Co-17Re eine mäßige Masseabnahme, nach langen Glühzeiten weist die binäre Legierung den massivsten Masseverlust auf, (ii) Zugabe von Cr zur binären Legierung Co-17Re und weitere Steigerung der Cr-Konzentration von 23% auf 30% bewirkt eine Abnahme der Verdampfungsrate der ternären Co-Re-Cr-Legierungen, was besonders bei langen Auslagerungszeiten ausgeprägt ist, (iii) für kurze Glühzeiten zeigt C einen positiven Effekt durch eine leichte Verringerung der Masseabnahme für die zwei kohlenstoffhaltigen Legierungen; nach langen Auslagerungszeiten weist C keinen signifikanten Effekt auf die Masseänderung auf.



(a)



(b)



(c)

Bild 4.9: Masseänderung der Co-Re-Modellegierungen bei isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C ; (a) nach 15min, (b) nach 1h, (c) nach 72h

Der Masseverlust aller untersuchten Co-Re-Legierungen zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit: steigende Temperatur ist mit einer verstärkten Masseabnahme verbunden. Dies wird exemplarisch anhand der binären Legierung Co-17Re und der ternären Legierung Co-17Re-23Cr in Bild 4.10 gezeigt.

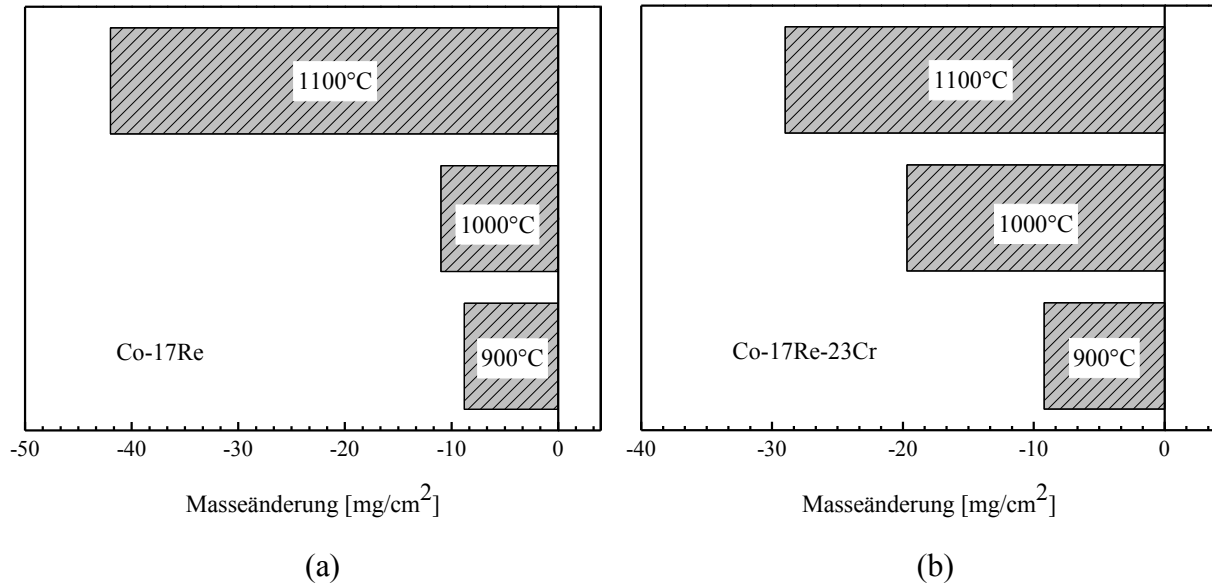


Bild 4.10: Masseänderung der Co-Re-Modellegierungen bei isothermer Oxidation in Laborluft bei unterschiedlichen Temperaturen nach 7 Stunden Auslagerung; (a) binäre Legierung Co-17Re, (b) ternäre Legierung Co-17Re-23Cr

Obwohl Co-Re-Legierungen während der Auslagerung in Luft unterschiedliche Masseänderungen aufweisen, die offensichtlich auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen sind, sind die dabei entstehenden gasförmigen Re-Verbindungen gleicher chemischer Natur. Die Verdampfung von Re-Oxiden in Form eines weißen Rauchs wurde bereits bei der Durchführung von Experimenten beobachtet. Der charakteristische weiß-blaue Niederschlag in einer thermogravimetrischen Anlage sowie die mit Hilfe der EDX-Analyse detektierten Partikel des Re-Oxides in der Oxidschicht sind in Bild 4.11 dargestellt. Das infolge der Kondensation entstehende Pulver wurde nach der Auslagerung unterschiedlicher Co-Re-Legierungen in Luft sorgfältig gesammelt und mit Hilfe der XRD-Phasenanalyse untersucht. Es konnte das Re-Oxid vom Typ ReO_3 identifiziert werden. In Anlehnung an Bild 2.14 stellt Re_2O_7 das Oxid mit dem höchsten Partialdruck dar, das infolge einer Oxidation von ReO_3 (fest) bei 1000°C entsteht.

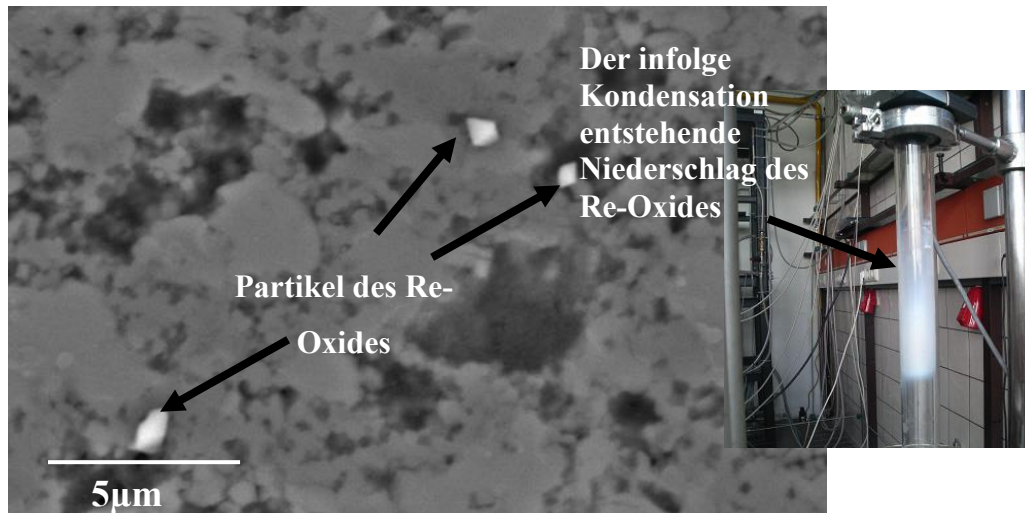


Bild 4.11: Re-Oxidpartikel in einer Oxidschicht sowie als Niederschlag an den Wänden einer thermogravimetrischen Anlage

Die wesentlichen Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen von Oberfläche und Aufbau der Oxidstruktur werden in den nachfolgenden Unterkapiteln ausgehend vom binären Co-Re-System bis hin zum quaternären Co-Re-Cr-C System dargestellt und zusammen mit den gewonnenen Erkenntnissen aus den diskontinuierlichen thermogravimetrischen Oxidationsversuchen diskutiert.

4.3.1 Binäres Co-Re-System

Die binäre Legierung Co-17Re stellt unter den untersuchten Co-Re-Modelllegierungen das einfachste System dar, das einen wichtigen Ausgangspunkt für eine systematische Charakterisierung und nachfolgende Entwicklung der neuen Co-Re-Basislegierungen darstellt. Die Kenntnis von Phasen in der Matrix sowie der ausgebildeten Korrosionsprodukte der binären Grundlegierung ist daher wichtig. Bild 4.12 zeigt das Phasendiagramm für das System Co-17Re-O₂ mit den resultierenden Stabilitätsgebieten der Oxidphasen und des Co-Re-Substrats in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur. Bei Raumtemperatur besitzt die Legierung Co-17Re eine hdp-Struktur, während ab etwa 940°C eine zweiphasige Matrix aus hdp und kfz vorliegt. Oberhalb von etwa 900°C stellt CoO das thermodynamisch stabilste Oxid im System Co-17Re dar. Hohe Sauerstoffpartialdrücke von mehr als 10⁻⁸ bar bei 1000°C führen zur Stabilität von verschiedenartigen Re-Oxiden, deren Partialdrücke in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht mit festem ReO₃ bei 1000°C in Bild 2.14 dargestellt sind.

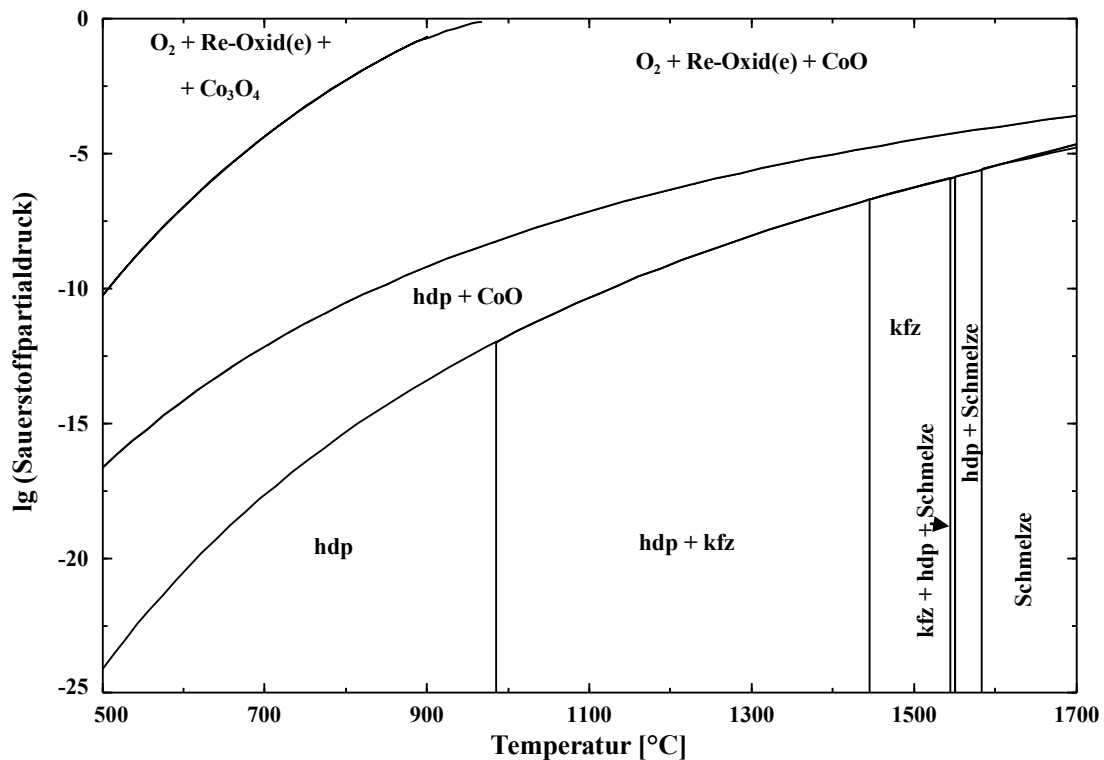
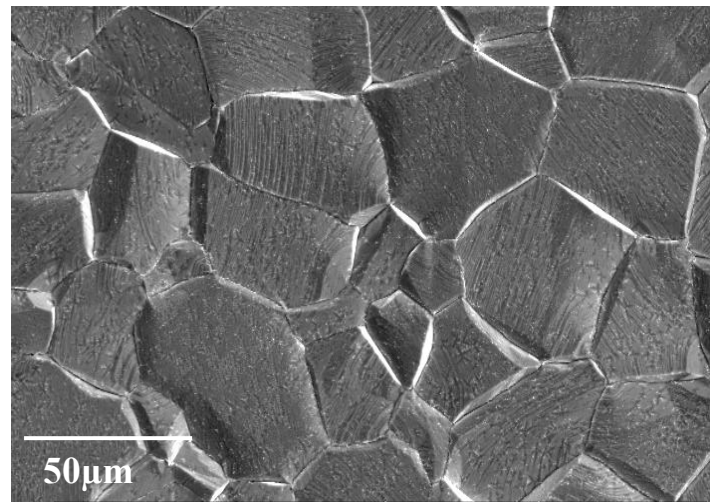


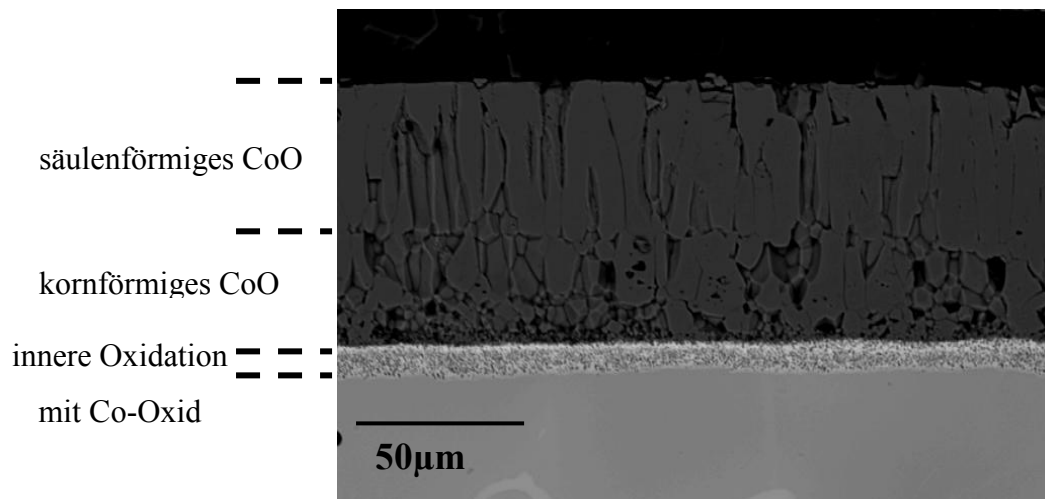
Bild 4.12: Phasendiagramm des Systems Co-17Re-O₂

Die Bilder 4.13 (a) und (b) zeigen die Oberfläche und den Querschliff der Oxidschicht auf der Probe nach 1-stündiger Glühbehandlung bei 1000°C in Luft. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Probenoberfläche ergaben, dass sich während des Oxidationsprozesses auf der Oberfläche ein grobkörniges Kobaltoxid gebildet hat. Die XRD-Analyse offenbarte, dass es sich um das Oxid CoO handelt.

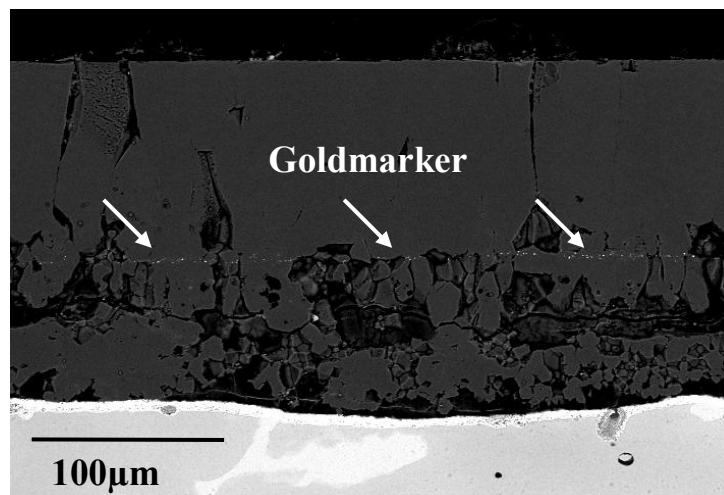
Bild 4.13 (b) zeigt den Querschliff der auf der binären Legierung gebildeten Oxidschicht, welche eine heterogene Struktur aufweist. Deutlich lassen sich zwei Bereiche unterscheiden, eine innere globulare und eine äußere säulenförmige CoO-Schicht. Kim und Hobbs [100] schlugen vor, dass eine äußere säulenförmige Oxidstruktur auf eine Kationendiffusion und eine damit verbundene Oxidbildung an der Grenzfläche Oxid/Gas zurückzuführen ist, während eine globulare innere Oxidschicht aus einer dominierenden Sauerstoffanionendiffusion und dem damit resultierenden Oxidwachstum an der Grenze Substrat/Oxid entsteht.



(a)



(b)



(c)

Bild 4.13: Oxidation der binären Co-17Re-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, Laborluft): (a) Oberfläche mit CoO-Körnern, (b) Querschliffaufnahme mit CoO-Schicht, (c) Goldmarker in der CoO-Schicht

Der Zundermechanismus der Co-17Re-Legierung wurde anhand eines Goldmarkerversuchs (s. Bild 4.13 (c)) aufgeklärt. Dass der Goldmarker zwischen den Schichten des säulenförmigen und globularen Kobaltoxides aufgefunden wurde, deutet darauf hin, dass sowohl die Diffusion der Metallkationen als auch die der Sauerstoffanionen das Schichtwachstum im binären System Co-17Re bestimmt. Weiterhin zeigt das Bild 4.13 (c), dass die globulare innere Schicht und die säulenförmige äußere CoO-Schicht annähernd gleich dick sind. Daraus ergibt sich, dass der Diffusionsstrom der Metallkationen und der Diffusionsstrom der Sauerstoffanionen von gleicher Größenordnung sind. Das infolge des Markerversuchs erhaltene Ergebnis bestätigte die von Kim und Hobbs vorgeschlagene Theorie.

Bei genauer Betrachtung des Übergangsbereichs Legierungssubstrat/Oxid erkennt man in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme von Bild 4.13 (b) und (c) eine helle Re-reiche Phase mit inneren Ausscheidungen von Co-Oxid. Dies führte zur Überlegung, dass Re nicht unbedingt an den Diffusionsprozessen dieser Legierung beteiligt ist. Eine EDX-Messung bestätigte, dass kein Konzentrationsgradient des Elements Re in der Legierungsmatrix der Legierung Co-17Re vorliegt.

Bei der binären Legierung Co-17Re zeigte sich mit fortschreitender Oxidation eine Tendenz zur erhöhten Masseabnahme (s. Bild 4.9). Nach kurzen Auslagerungszeiten bildet sich auf der Oberfläche eine kompakte feinkörnige CoO-Deckschicht, die einen mäßigen Schutz gewährleistet und somit die Verdampfungsraten der Re-Oxide senkt. So zeigt die Legierung Co-17Re eine verhältnismäßig geringe Abdampfungsrate bereits nach 15min Auslagerung in Luft bei 1000°C (s. Bild 4.9 (a)).

Lange Oxidationszeiten sind mit einem merklichen Wachstum der Oxidkörner und demzufolge der Bildung von Poren zwischen den Körnern verbunden, was sich in einem abnehmenden Oxidationswiderstand in Form eines starken Masseverlustes widerspiegelt (s. Bild 4.14). Weiterhin schlugen Kim und Hobbs [100] einen dynamischen Charakter von Poren und Mikrokanälen vor, welche sich fortlaufend öffnen und schließen. Die Tatsache, dass die CoO-Schicht nach langer Oxidationszeit keinen Schutz mehr gegen die Verdampfung der Re-Oxide bietet, erklärt die stärkste Masseabnahme der Legierung Co-17Re nach 72 Stunden Auslagerung in Luft bei 1000°C (s. Bild 4.9(c)).

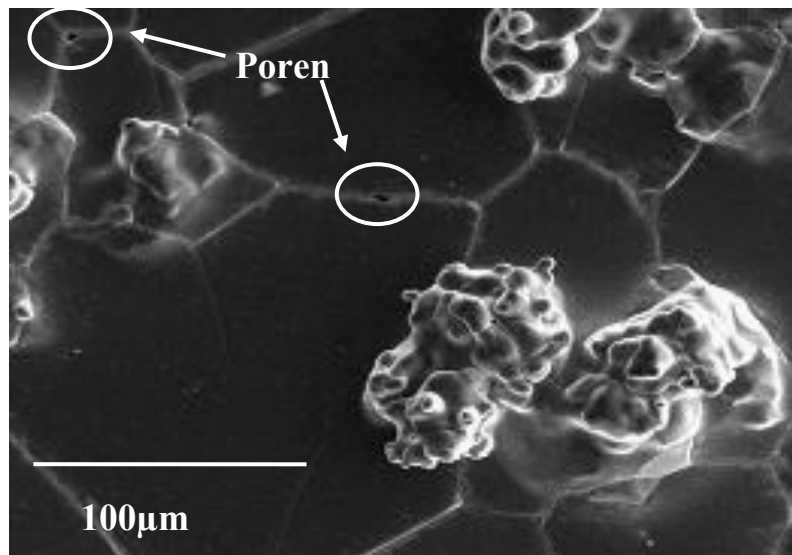


Bild 4.14: REM-Aufnahme der Oberfläche der binären Co-17Re-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=72\text{h}$, Laborluft): Poren und Protrusionen auf der Oberfläche

4.3.2. Ternäres Co-Re-Cr-System

In den letzten Jahrzehnten machen die so genannten chromoxidbildenden Legierungen einen enormen Anteil aller kommerziell eingesetzten Hochtemperaturwerkstoffe aus. Dabei gewinnen viele Fe- und Ni-Basislegierungen mit signifikantem Cr-Gehalt aufgrund vielfältiger Einsatzmöglichkeiten zunehmend an industrieller Bedeutung, wobei der Schlüssel für den Erfolg nicht nur in den guten mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen liegt, sondern auch in einem hohen Oxidationswiderstand dank einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Das generelle Schutzpotenzial einer Cr_2O_3 -Schicht wurde durch zahlreiche Studien bewiesen [101-103].

Es existieren einige Forschungsarbeiten, die sich mit der Schutzwirkung der Cr_2O_3 -Schicht, insbesondere in Co-Basislegierungen, befassen. Aus diesem Grund führten die Überlegungen der Steigerung der Oxidationsresistenz von Co-Re-Basislegierungen zur Zulegierung von Cr zu dem binären System Co-17Re. Generell postuliert die Literatur, dass Cr_2O_3 seine Schutzwirkung bis 1000°C aufrechterhält [24,88]. Co-Re-Basislegierungen wurden jedoch für einen Temperatureinsatz deutlich oberhalb von 1000°C entwickelt. Dennoch stellt eine Cr_2O_3 -Schicht einen wichtigen Bestandteil der Oxidationsbeständigkeit der neuen Co-Re-Basislegierungen insbesondere für einen Übergangstemperaturbereich bis 1000°C dar. Da es sich bei den Co-Re-Basislegierungen um ein völlig neues Legierungssystem für Hochtemperaturanwendungen handelt, kam es insbesondere darauf an, den Effekt von jedem

einzelnen Legierungselement gründlich zu untersuchen. Deshalb wurden zwei ternäre Legierungen, Co-17Re-23Cr und Co-17Re-30Cr, erschmolzen, um den Einfluss des Legierungselements Cr auf das Oxidationsverhalten der Co-Re-Basislegierungen genau erforschen zu können.

Analog zum binären System Co-17Re wurden thermodynamische Berechnungen für die ternären Legierungen mit Hilfe der Software FactSage durchgeführt. Dadurch wurde es möglich, viele Umwandlungsprozesse aufzuklären, die zur Identifikation der Oxidationsmechanismen beitragen. Bild 4.15 präsentiert das Phasendiagramm für das ternäre System Co-17Re-O₂ bei einer Temperatur von 1000°C und einem relativen Stoffmengenanteil von 0 bis 40 At.% Chrom. Es lässt sich deutlich erkennen, dass ab etwa 21 At.% Chrom in der ternären Co-17Re-Cr-Legierung die σ -Phase thermodynamisch stabil wird. Bei einer Temperatur von 1000°C liegt in beiden untersuchten ternären Legierungen eine dreiphasige Struktur vor, welche aus einer hdp-, kfz- und σ -Phase besteht.

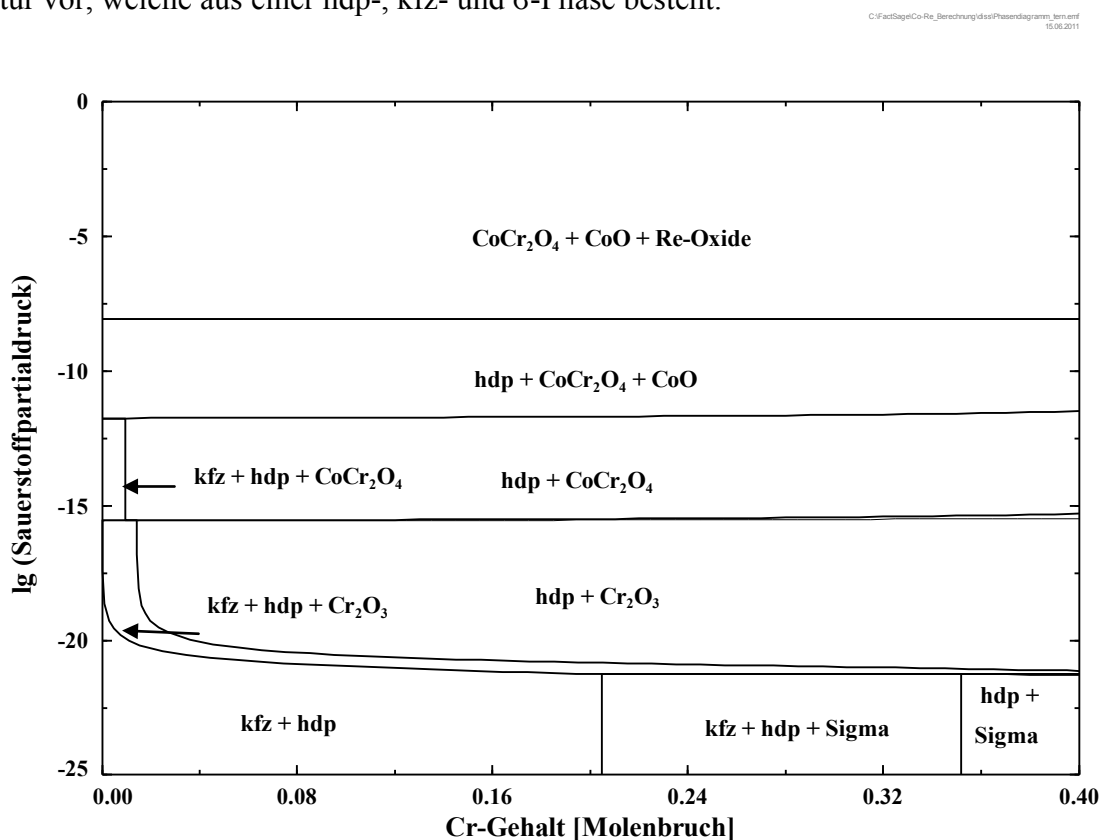


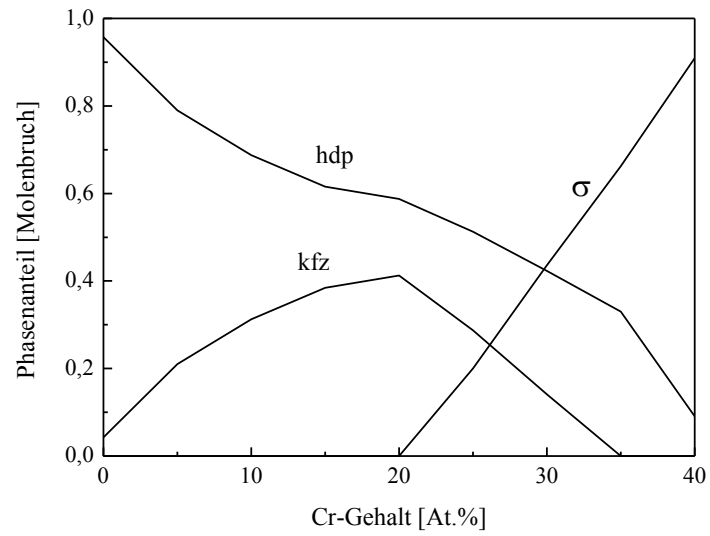
Bild 4.15: Phasendiagramm des Systems Co-17Re-Cr-O₂ für 1000°C

Das thermodynamisch stabilste Oxid in diesem Legierungssystem stellt das Oxid Cr₂O₃ dar. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks hat die Umwandlung von Cr₂O₃ zu CoCr₂O₄ zur

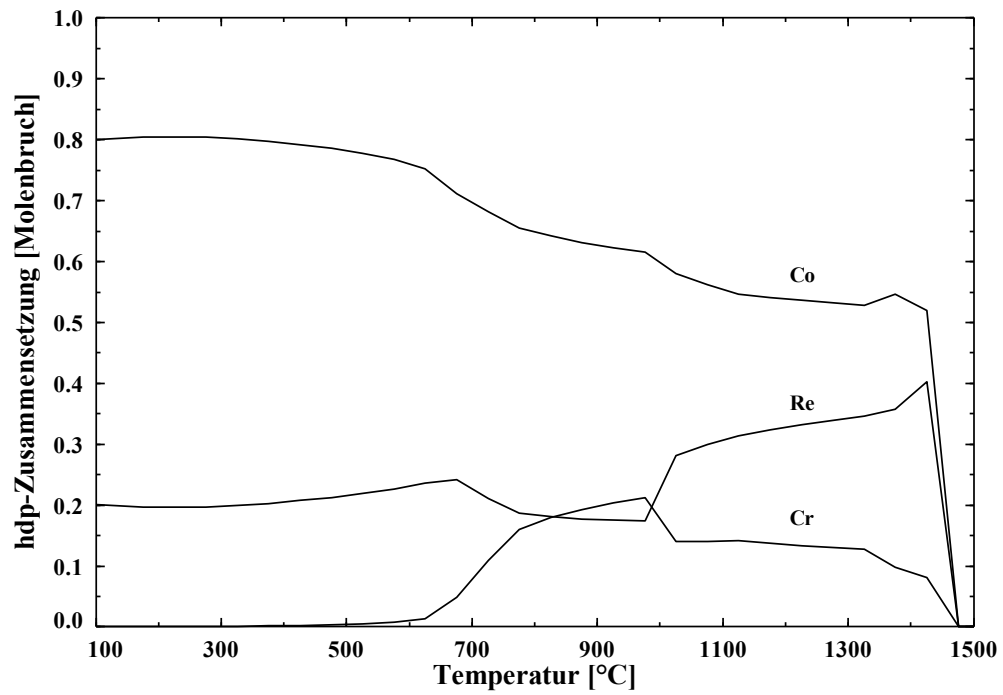
Folge. Eine weitere Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks führt zur Stabilität einer binären Oxidschicht, bestehend aus CoCr_2O_4 und CoO . Ab einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-5} bar bilden sich, unabhängig von Cr-Gehalt, flüchtige Re-Oxide, die ihre Stabilität bis in die atmosphärischen Bedingungen aufrechterhalten.

Bild 4.16 (a) zeigt die berechneten relativen Anteile der gebildeten Phasen im ternären System Co-17Re-Cr bei 1000°C als Funktion des Cr-Gehaltes. Es lässt sich erkennen, dass der Gehalt der σ -Phase mit steigender Cr-Konzentration deutlich zunimmt, während der Gehalt der hdp- und kfz-Phasen abnimmt. Der relative Anteil der σ -Phase in der Legierung mit 30 At.% Cr ist annähernd doppelt so hoch im Vergleich zur Legierung mit 23 At.%. Für die Legierung Co-17Re-30Cr kann dies nachteilig sein, da die σ -Phase für ihr sprödes Verhalten bekannt ist [104,105]. Eine Analyse der Zusammensetzung der in der untersuchten Legierung Co-17Re-23Cr vorkommenden Phasen offenbart, dass die hdp- und die kfz-Phasen Co-reich sind, während in der σ -Phase vor allem das Element Cr eine maßgebende Rolle spielt, welches eine hohe Affinität zum Sauerstoff aufweist und demzufolge entscheidend für das Oxidationsgeschehen ist, wie im Folgenden gezeigt wird (s. Bild 4.16 (b)-(d)).

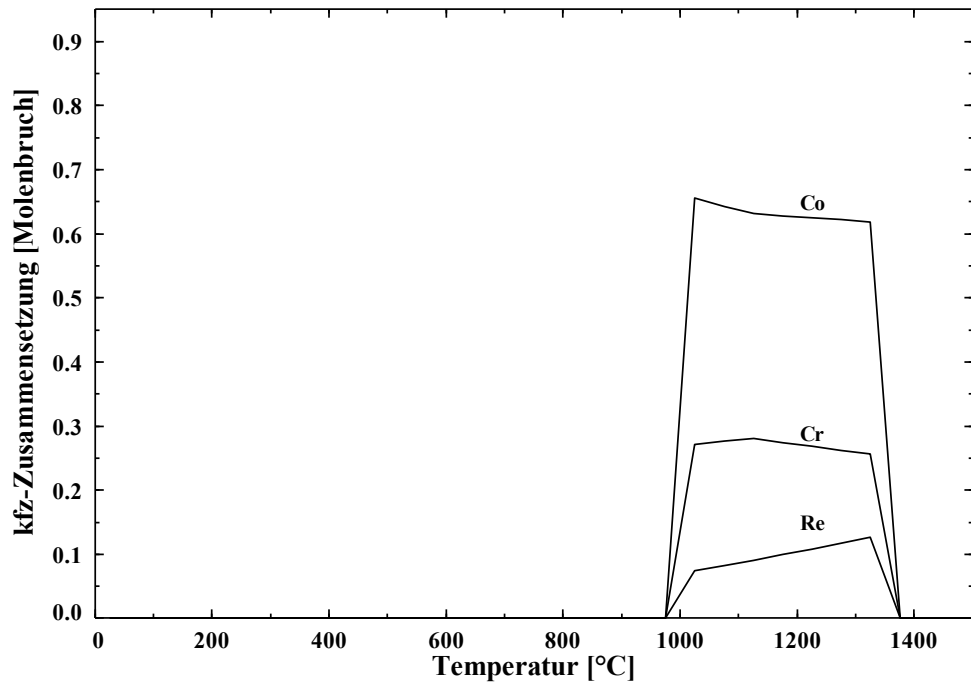
Bild 4.17 zeigt den für Co-Re-Cr-Legierungen typischen Aufbau einer auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr ausgebildeten Oxidschicht. Diese besteht aus einer äußeren CoO-Schicht, gefolgt von einer dicken und porösen Co-Cr-Oxidschicht und einer dünnen, nicht kontinuierlichen Cr-Oxidschicht. Darüber hinaus weist die auf der Oberfläche ausgebildete Schicht eine schwache Haftung zum Substrat auf. In der Anfangsphase der Oxidation bildete sich eine dünne Schicht, die aus Co- und Cr-Oxid besteht, wobei sich Co-Oxid wesentlich schneller bildet und nach kurzer Zeit die gesamte Metalloberfläche bedeckt. Sauerstoff dringt in das metallische Substrat ein, während Cr in die Gegenrichtung zur Grenze Metall/Oxidschicht diffundiert, wo sich eine Cr_2O_3 -Schicht bildet. Die Diffusion von Kobaltkationen durch die CoO Oxidschicht führt dazu, dass diese Schicht an der Grenze Oxidschicht/Gas weiter wächst. Darüber hinaus hat die Diffusion von Kobaltkationen die Bildung von Leerstellen und Poren zur Folge, was die Diffusion von Sauerstoff ins Werkstoffinnere ermöglicht. Trotz der Ausbildung einer deckenden Oxidschicht findet eine starke Masseabnahme für die zwei ternären Co-Re-Cr-Legierungen statt, da CoO und CoCr_2O_4 infolge hoher Porosität keinen zuverlässigen Schutz bieten, während sich eine potenziell schützende Cr_2O_3 -Schicht nicht kontinuierlich ausbildet.



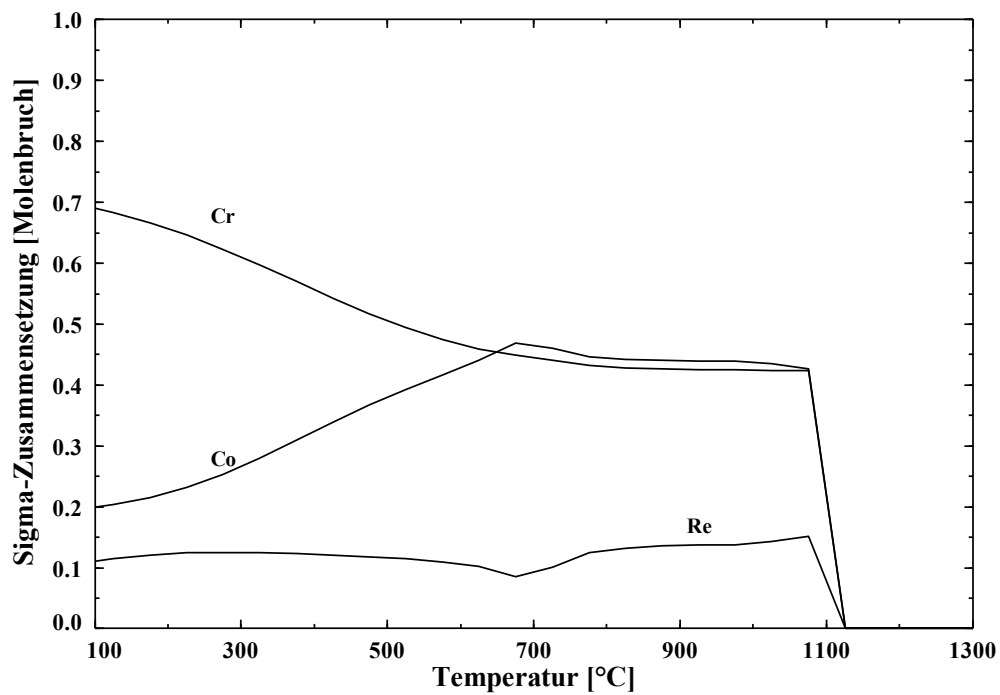
(a)



(b)



(c)



(d)

Bild 4.16: Thermodynamische Berechnungen für das ternäre System Co-17Re-Cr bei 1000°C: (a) Anteil der Ausscheidungsphasen in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt; (b) Zusammensetzung der hdp-Phase in der Legierung Co-17Re-23Cr; (c) Zusammensetzung der kfz-Phase in der Legierung Co-17Re-23Cr und (d) Zusammensetzung der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-23Cr

Das Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-30Cr ähnelt dem Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-23Cr. Bild 4.18 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschliffes einer Probe der Legierung Co-17Re-30Cr nach 1h Auslagerung in Luft bei 1000°C. Bild 4.18 (a) zeigt die Oberfläche, die aus kompakt liegenden CoO-Körnern besteht. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass die Legierung Co-17Re-30Cr eine der geringsten Abdampfraten für kurze Auslagerungszeiten aufweist (s. Bild 4.9). Die bei der Legierung mit 30 At.% Cr gebildeten Oxidschichten bestehen, wie bei der Legierung mit 23 At.% Cr, aus einem Verbund aus drei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterschiedlichen Oxiden: CoO, CoCr_2O_4 und Cr_2O_3 . Die mit Hilfe der EDX-Querschliffanalyse erhaltenen Elementverteilungsbilder, die im Bild 4.18 (c) dargestellt sind, zeigen den komplexen Oxidschichtaufbau, der für die ternären Co-Re-Cr-Legierungen typisch ist.

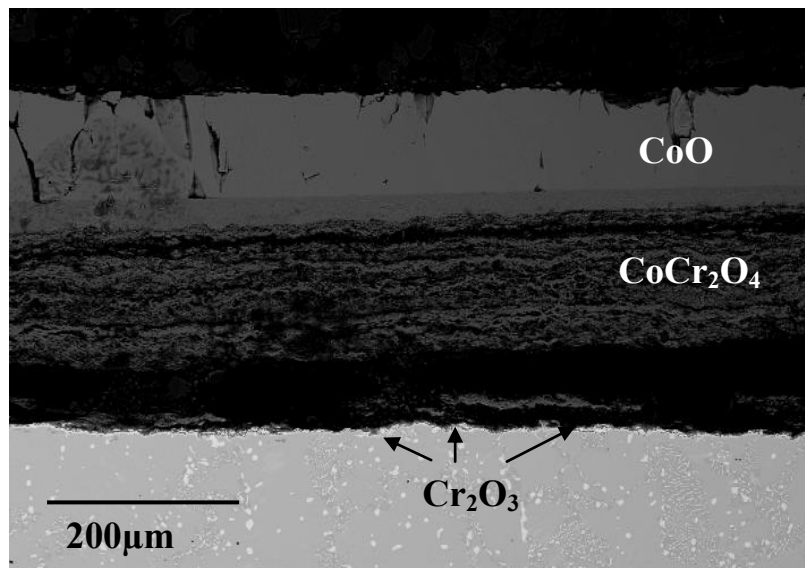
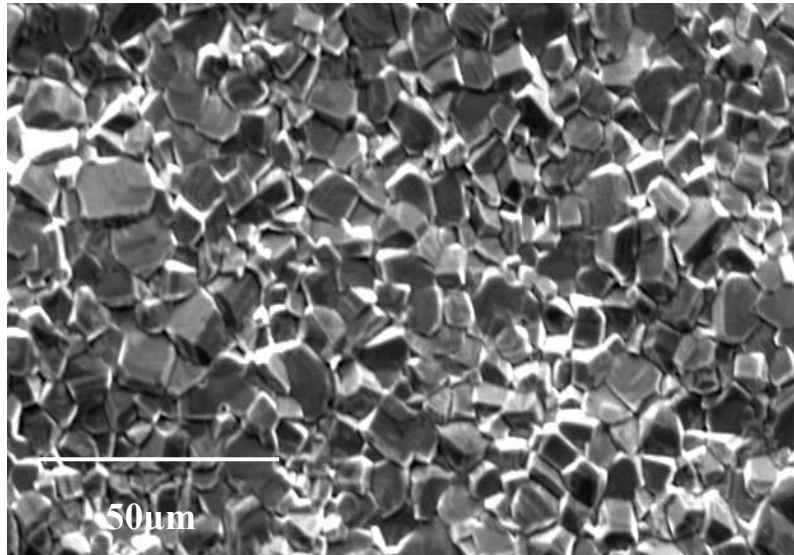


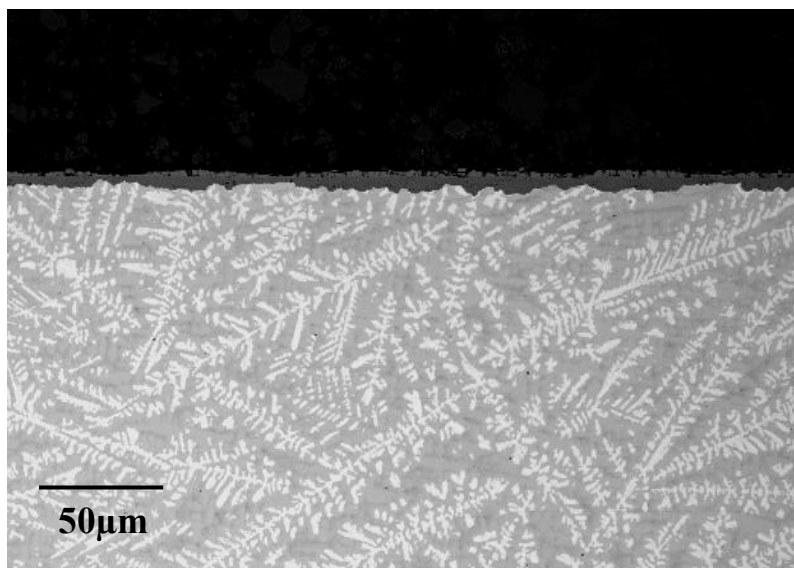
Bild 4.17: REM-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus der ternären Co-17Re-23Cr-Legierung ($T=1000^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$, Laborluft)

Bei der Analyse der Oxidationskinetik der ternären Legierungen, die in Bild 4.9 gezeigt ist, fällt auf, dass die Legierung mit einem höheren Cr-Gehalt von 30 At.% für alle Auslagerungszeiten eine deutlich geringere Abdampfrate im Vergleich zur Legierung mit einem Cr-Gehalt von 23 At.% aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei der Legierung Co-17Re-30Cr eine mehr geschlossene Cr_2O_3 -Schicht an der Grenze Substrat/Oxid ausbildet. Bild 4.19 zeigt eine inhomogen ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht auf der ternären Legierung Co-17Re-30Cr nach der Auslagerung in Luft für 72 Stunden bei 1000°C.

Die schwache Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit der untersuchten ternären Co-Re-Cr-Legierungen lässt sich dadurch erklären, dass trotz der Ausbildung dicker Deckschichten keine langsam wachsende, dichte und kompakte Oxidschicht ausgebildet wurde. Dies hat eine Verdampfung von Re-Oxiden und schließlich einer Schädigung des Werkstoffes zur Folge.



(a)



(b)

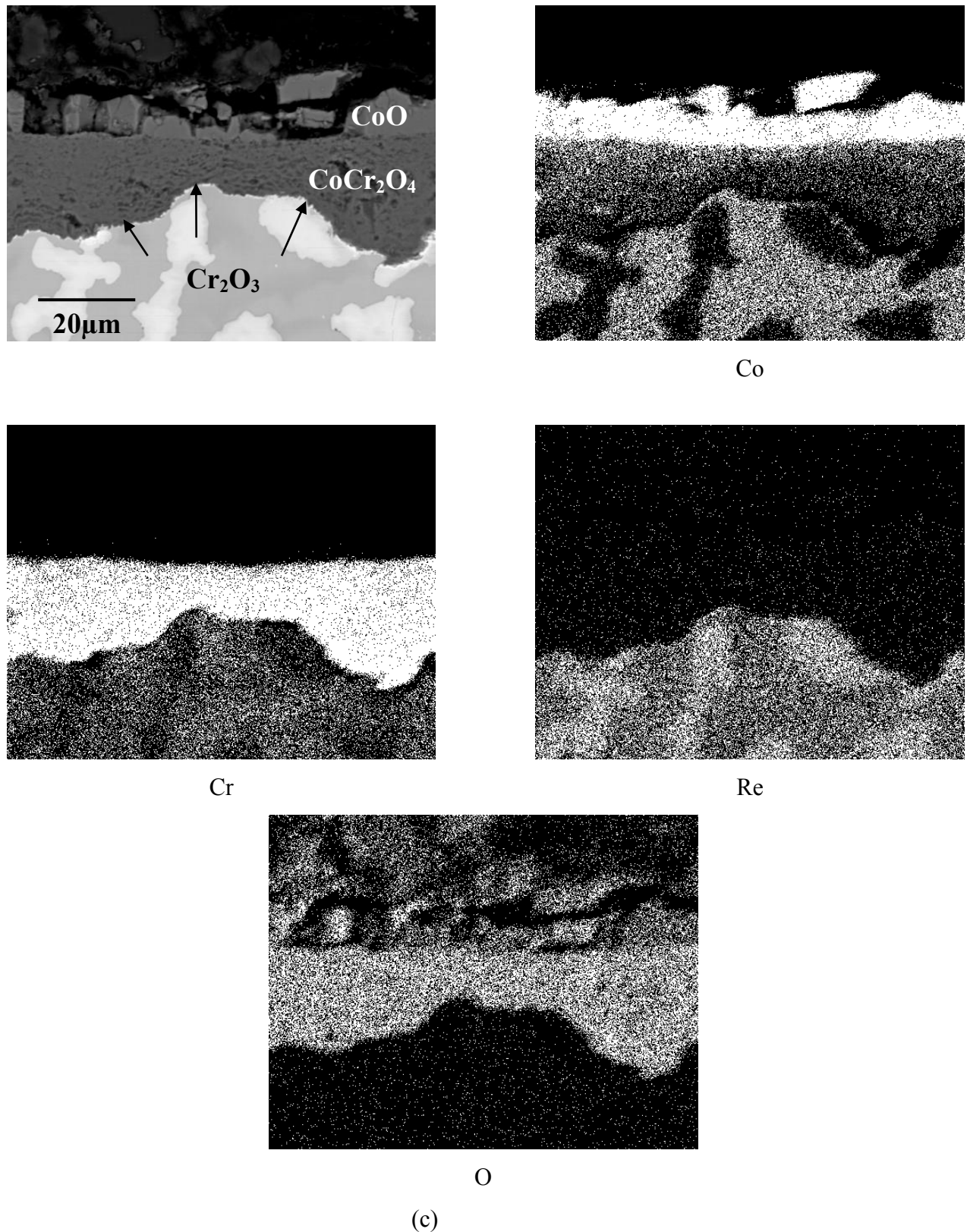


Bild 4.18: Oxidation der ternären Co-17Re-30Cr-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, Laborluft): (a) REM-Oberflächenaufnahme, (b) REM-Querschliffaufnahme, (c) EDX-Elementverteilung in der Oxidschicht

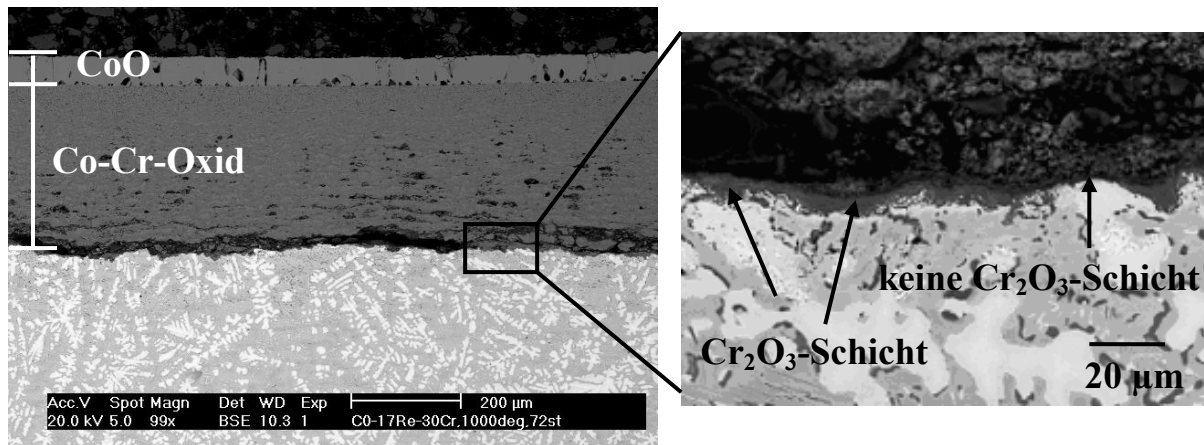
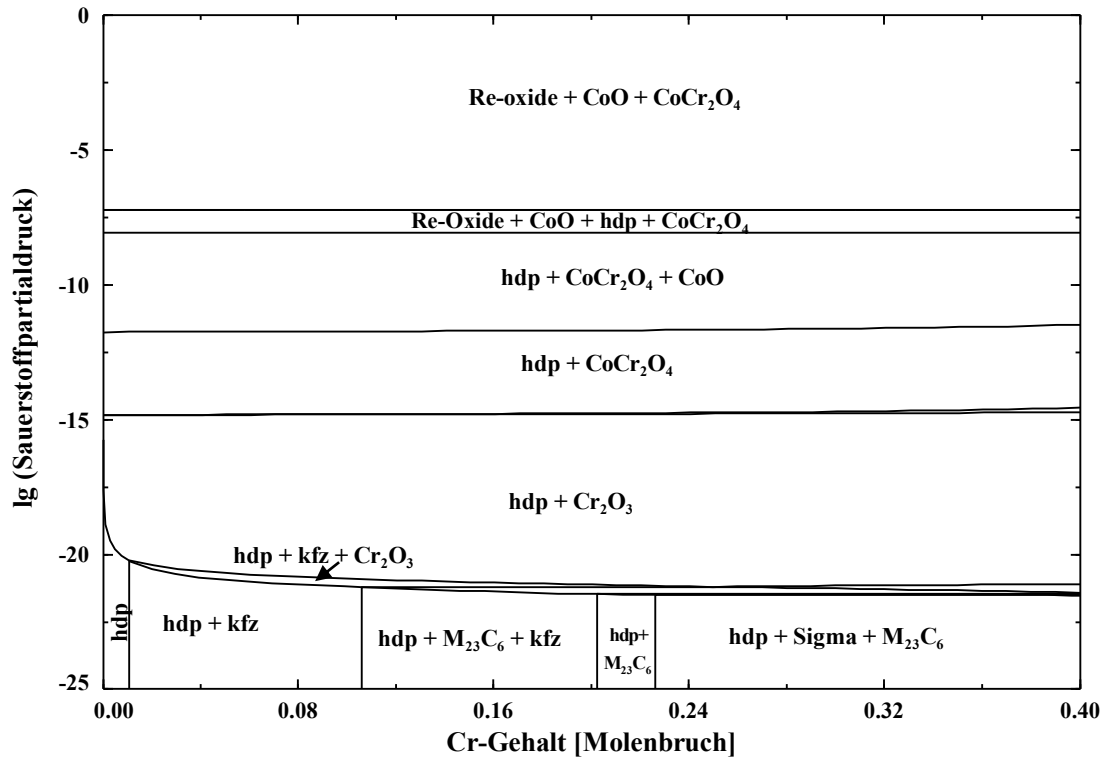


Bild 4.19: Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-30Cr nach 72h Glühen in Luft; (a) Querschliff, (b) Details der Cr_2O_3 Oxidschicht, die an der Grenze Substrat/Oxidschicht ausgebildet ist

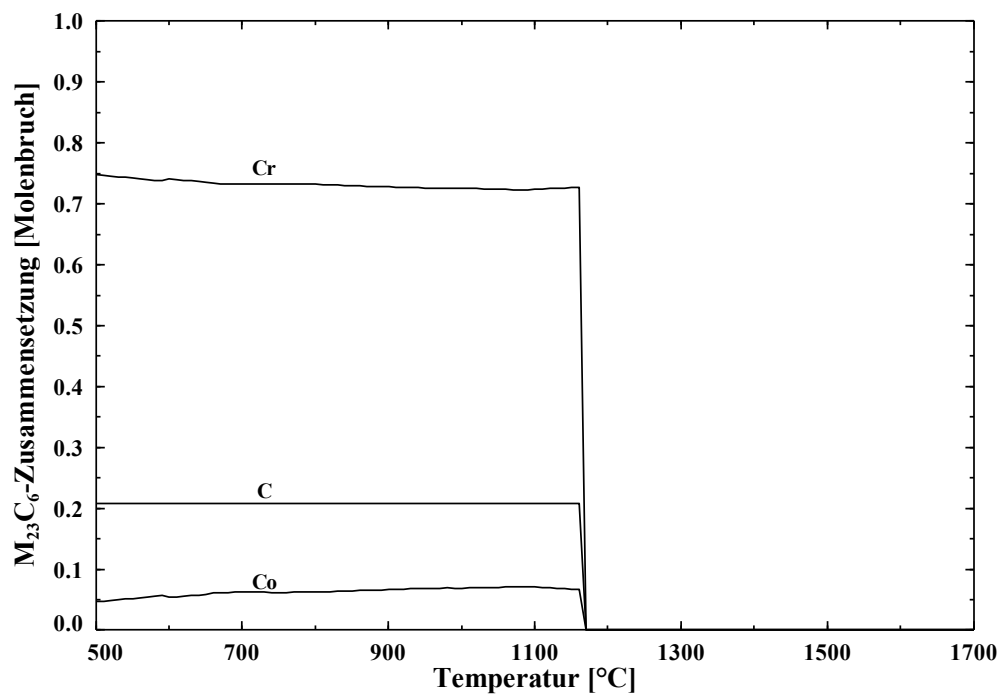
4.3.3. Quaternäres Co-Re-Cr-C-System

Zwei quaternäre Systeme Co-17Re-23Cr-2.6C und Co-17Re-30Cr-2.6C sollten darüber Aufschluss geben, wie eine Zugabe von Kohlenstoff das Oxidationsverhalten des ternären Systems Co-Re-Cr beeinflusst. Grundsätzlich wird C für eine Verbesserung mechanischer Eigenschaften von Hochtemperaturlegierungen durch die Ausbildung von Karbiden zulegiert, welche eine Erhöhung der Festigkeit mit sich bringen. Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, stellt die Karbidhärtung eines der Hauptkonzepte für die Festigkeitssteigerung dieser Werkstoffe dar. Für die Co-Re-Basislegierungen mit Kohlenstoff sollte sichergestellt werden, dass C keinen negativen Effekt auf die Oxidationsresistenz hat.

Analog zu den binären und ternären Legierungssystemen wurden thermodynamische Berechnungen auch für das quaternäre System durchgeführt. Bild 4.20 (a) zeigt das Phasendiagramm für das System Co-17Re-Cr-2.6C bei 1000°C in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Cr-Gehalt. Eine Analyse des dargestellten Phasendiagramms macht deutlich, dass für die zwei quaternären Legierungen bei 1000°C ein dreiphasiges Gefüge vorliegen sollte, bestehend aus hdp-, σ -Phase und Karbiden vom Typ M_{23}C_6 . Das Bild 4.20 (b) gibt die Zusammensetzung des Karbids M_{23}C_6 wieder, das sich in der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C ausbildet. Hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität wird das Karbid M_{23}C_6 bis ungefähr 1180°C aufrechterhalten, das Element Cr spielt dabei die Hauptrolle. Die Zusammensetzungen der hdp- und σ -Phase in den quaternären Legierungen sind ähnlich den der jeweiligen ternären Legierungen.



(a)



(b)

Bild 4.20: Thermodynamische Berechnungen für das quaternäre System Co-Re-Cr-C: (a) Phasendiagramm für das System Co-17Re-Cr-2.6C bei 1000°C und (b) Zusammensetzung der Karbide $M_{23}C_6$ in der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C

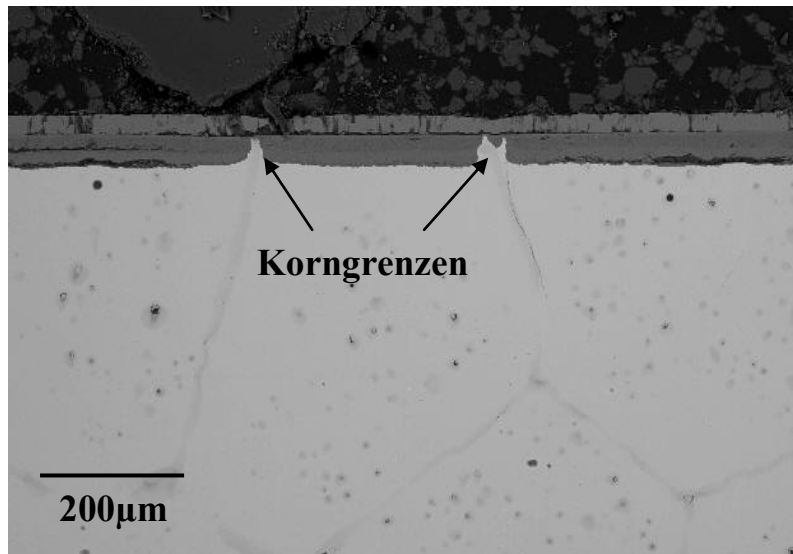
Das Bild 4.21 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen einer in Luft für 1 Stunde oxidierten Probe der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass Korngrenzen mit den ausgeschiedenen Karbiden weniger durch die Oxidation angegriffen wurden. Bild 4.21 (b) zeigt Details einer solchen Korngrenze, die signifikant unterschiedlich zum Korninneren oxidiert ist. Dies stellt eine mögliche Erklärung dafür dar, dass die C-haltigen quaternären Co-Re-Legierungen im Vergleich zu den entsprechenden ternären Legierungen eine geringere Abdampftrate für kurze Auslagerungszeiten aufweisen (s. Bild 4.9(a) und (b)). Es kann demzufolge von einem leicht positiven Einfluss auf das Oxidationsverhalten gesprochen werden. Nach langen Glühzeiten verschwindet dieser Effekt allerdings bei beiden Legierungen, was sich in identischen Abdampfraten der jeweiligen ternären und quaternären Legierungen widerspiegelt (vgl. Bild 4.9 (c)).

Hinsichtlich Mikrostruktur und Schichtaufbau der quaternären Legierungen im Vergleich zu den ternären wurden keine Unterschiede festgestellt. Die Oxidschicht besteht aus drei Oxiden, dem äußeren CoO gefolgt von CoCr_2O_4 und einer auf der Phasengrenze Oxid/Substrat detektierten dünnen, diskontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht. Analog zu ternären Legierungen bieten die auf den zwei quaternären Legierungen ausgebildeten dicken Oxidschichten keinen nachhaltigen Schutz gegen Oxidation, was eine starke Abdampfung von Re-Oxiden ermöglicht, die ebenfalls gleicher Natur wie bei den binären und ternären Co-Re-Legierungen sind.

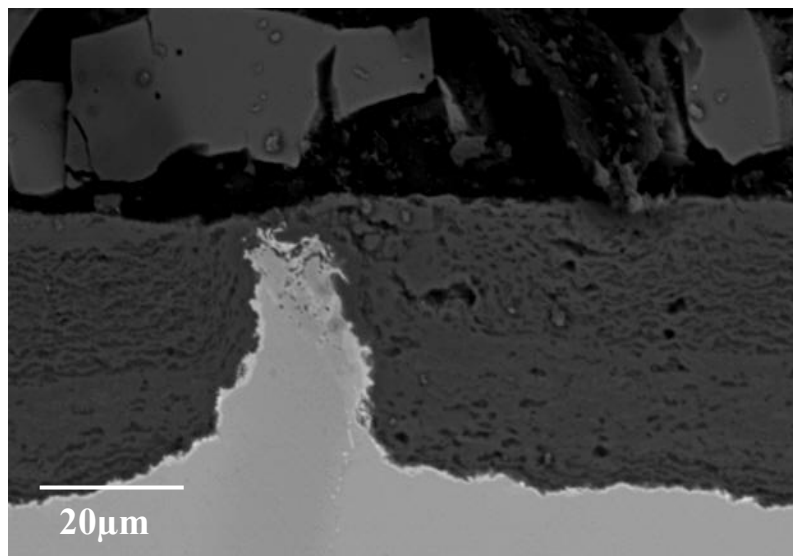
Bild 4.22 zeigt das Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C nach 15 min und 7 Stunden Glühzeit bei 1000°C . Es fällt auf, dass die σ -Phase im Vergleich zu der hdp-Matrix bevorzugt oxidiert wird. Die für die ternäre Legierung Co-17Re-23Cr durchgeführte thermodynamische Analyse der Zusammensetzung der σ -Phase zeigte, dass sie reich an hochreaktivem Cr ist.

Es sei angemerkt, dass diese Erscheinung des bevorzugten Angriffs der σ -Phase bei der Oxidation aller ternären und quaternären Co-Re-Legierungen für kurze Auslagerungszeiten beobachtet wurde, die eine σ -Phase beinhalten. Allerdings zeigte sich dieses Phänomen bei der ternären und der quaternären Legierung mit 30 At.% ausgeprägter. Die Ursache dafür ist, dass der relative Anteil der σ -Phase in den Legierungen mit 30 At.% Cr im Vergleich zu den Legierungen mit 23 At.% Cr wesentlich höher ist. Außerdem bildet die σ -Phase in den

Legierungen mit 30 At.% Cr größere Ausscheidungen. Aus diesem Grund zeigt sich der Oxidationsangriff der σ -Phase bei diesen Legierungen deutlicher.

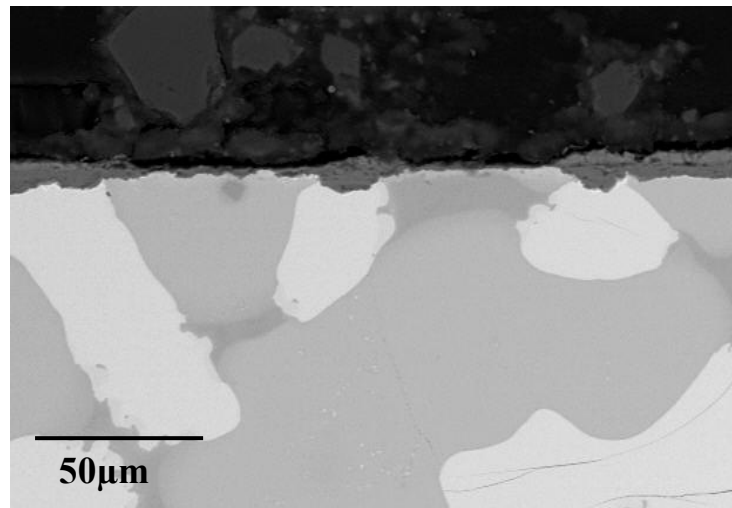


(a)

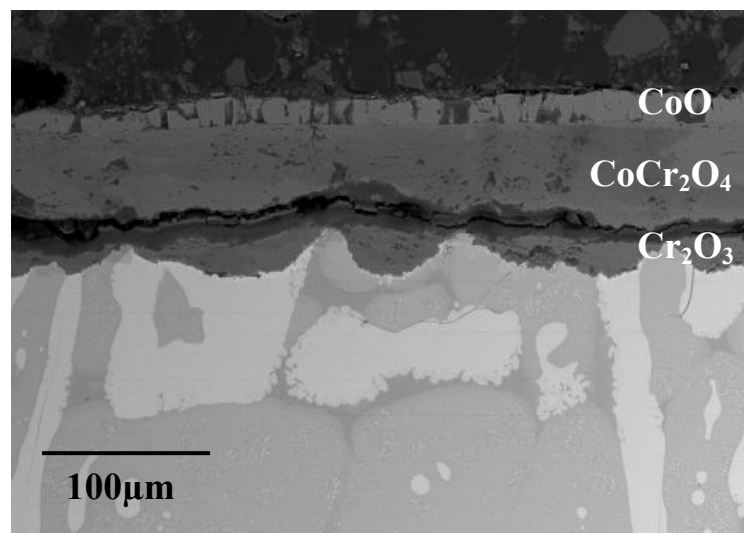


(b)

Bild 4.21: Einfluss der Korngrenzenkarbide in der quaternären Co-17Re-23Cr-2.6C-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, Laborluft): (a) Karbidausscheidungen an den Korngrenzen auf die Oxidation und (b) Details einer Korngrenze



(a)



(b)

Bild 4.22: REM-Aufnahmen von Querschliffen der quaternären Co-17Re-30Cr-2.6C-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, Laborluft): (a) nach 15 min Auslagerung und (b) nach 7 Stunden Auslagerung

Bei der Analyse der Masseänderung der Co-Re-Legierungen (siehe Bild. 4.9) wurde festgestellt, dass die Verdampfungsrate der quaternären Legierungen für kurze Auslagerungszeiten etwas niedriger im Vergleich zu den jeweiligen ternären Legierungen ist. Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung ist, dass die Karbidausbildung, in Anlehnung an Bild 4.20, mit der Abreicherung von Cr einhergeht. Dies reduziert leicht den Anteil der schnell oxidierenden σ -Phase und verbessert folglich das Oxidationsverhalten dieser Werkstoffe etwas. Allerdings wurde dieses Phänomen bei beiden quaternären Legierungen nur für kurze Glühzeiten beobachtet. Mukherji et al. [66] haben die thermische Stabilität der

Karbide in quaternären Legierungen untersucht mit dem Ergebniss, dass sich Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ nach einigen Stunden bei $1000^{\circ}C$ auflösen. Dies erklärt die Tatsache, dass die zwei untersuchten quaternären Co-Re-Legierungen eine nahezu gleiche Abdampftrate wie die jeweiligen ternären Co-Re-Legierungen aufweisen.

4.4. Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen an Co-Re- Modelllegierungen in sauerstoffarmer Atmosphäre

Im vorigen Kapitel fokussierten sich die Untersuchungen auf die Charakterisierung der Oxidationsmechanismen der Co-Re-Modelllegierungen bei hohen Temperaturen in Luft. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Werkstoffe infolge der Ausbildung einer nicht schützenden Schicht und der daraus resultierenden Verdampfung von Re-Oxiden eine geringe Oxidationsresistenz besitzen.

Experimente in einer sauerstoffarmen Atmosphäre sollen Aufschluss geben, ob eine Voroxidationsmethode für die untersuchten Co-Re-Modelllegierungen geeignet ist. Voroxidationsbehandlungen in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre wurden bei zahlreichen Hochtemperaturlegierungen erfolgreich durchgeführt [87,106,107]. Das Grundprinzip einer Voroxidationsbehandlung beruht auf der Ausbildung einer langsam wachsenden Schutzschicht, die durch die selektive Oxidation von Elementen mit hoher Affinität zum Sauerstoff, wie Cr und Al, entsteht. Damit wird erreicht, dass die Oxidation von Basislegierungselementen verhindert wird. Im Falle von Co-Re-Modelllegierungen soll der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre so gewählt werden, dass die Oxidation von Co und Re unterbunden wird. Die Versuchsbedingungen sollten ausschließlich die Oxidation von Cr ermöglichen und dementsprechend die Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht fördern, die ihrerseits den Kontakt des Sauerstoffs mit dem Legierungssubstrat auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken verhindern soll. Darüber hinaus sollen die bei der Untersuchung in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre beobachteten Oxidationsmechanismen zum grundlegenden Verständnis des Oxidationsverhaltens der Co-Re-Modelllegierungen beitragen. Dies bildet eine solide Basis für die weitere Entwicklung der Co-Re-Legierungen hinsichtlich der Steigerung des Oxidationswiderstandes.

Der Vorteil der Voroxidationsmethode liegt in der Nutzung der Kenntnisse von Gleichgewichtsdissoziationsdrücken für Oxide der Legierungselemente in den untersuchten Legierungssystemen. Die mit Hilfe des Programms FactSage ermittelten Gleichgewichts-

dissoziationsdrücke für die Elemente Co, Re, Cr sind in Bild 4.1 gezeigt. Anhand dieses Diagramms kann in Übereinstimmung mit Bild. 4.15 abgeleitet werden, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-16} bar eine selektive Oxidation von Chrom zu Cr_2O_3 stattfinden sollte, während die Oxidation von Kobalt und Rhenium thermodynamisch unterbunden wird. Die Oxidation bei einer Temperatur von 1000°C und einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar sollte zu einer Cr_2O_3 -Schicht führen, die das metallische Substrat idealerweise nicht nur bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, sondern auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, z. B. in Luft, während der weiteren Oxidation schützt.

Für die kontinuierlichen Versuche bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck wurden jeweils zwei Co-Re-Cr-Modelllegierungen mit 23 At.% und 30 At.% Chrom ausgewählt. Jeweils eine Legierung pro Cr-Gehalt besitzt zusätzlich 2.6 At.% Kohlenstoff. Zur Einstellung eines niedrigen Sauerstoffpartialdruckes wurden die thermogravimetrischen Versuche in einem Gasmisch aus Helium, Wasserstoff und Wasserdampf durchgeführt, wobei der Sauerstoffpartialdruck durch das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ eingestellt und mittels einer Lambda-Sonde kontrolliert wurde. Die Sauerstoffübertragung aus $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemischen auf Metalle und Oxide wurde von Grabke et al. und Quadackers ausführlich diskutiert [108,109].

Ein wichtiger Aspekt bei der Auslagerung von Hochtemperaturlegierungen in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre stellt die Abdampfung von Cr_2O_3 dar. Asteman et al. [110] schlugen vor, dass die durch die Abdampfung von Cr_2O_3 in einem Gasmisch mit 10% H_2O gebildete gasförmige Verbindung vom Typ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ist [110]. Ein infolge einer Abdampfung messbarer Masseverlust wurde jedoch erst nach einer langen Glühzeit detektiert. Young und Pint [111] kalkultierten die Partialdrücke von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ für verschiedene Gesamtdrücke und fanden, dass der Partialdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ erst bei relativ hohen Gesamtdrücken signifikante Werte aufweist. Es sei demzufolge an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Abdampfung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente von geringer Bedeutung ist und vernachlässigt werden kann.

In Bild 4.23 sind die thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen für die untersuchten Legierungen zusammengestellt, die sich während 100-stündiger Glühbehandlung in einem He- H_2 - H_2O -Gasmisch bei 1000°C ergaben. Alle thermogravimetrischen Kurven gehorchen dem parabolischen Zeitgesetz, was auf die Ausbildung einer auf der Oberfläche langsam wachsenden, schützenden Cr_2O_3 -Schicht hindeutet. Die geringste Massezunahme zeigt die

Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C, während die jeweilige ternäre Legierung Co-17Re-23Cr eine etwas höhere Oxidationsrate aufweist. Dagegen weist die ternäre kohlenstofffreie Legierung mit 30 At.% Cr eine im Vergleich zur zugehörigen quaternären Legierung geringere Massezunahme auf. Die Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C zeigt die höchste Massezunahme. Bei dieser Legierung fällt ebenfalls auf, dass die Oxidationskinetik nach 50 Stunden Auslagerung deutlich zunimmt, was auf einen abnehmenden Oxidationswiderstand hinweist. Die Ursache für den sich verändernden Charakter des Kurvenverlaufs der thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen wird bei der Darstellung der Ergebnisse aus der mikrostrukturellen Analyse erläutert.

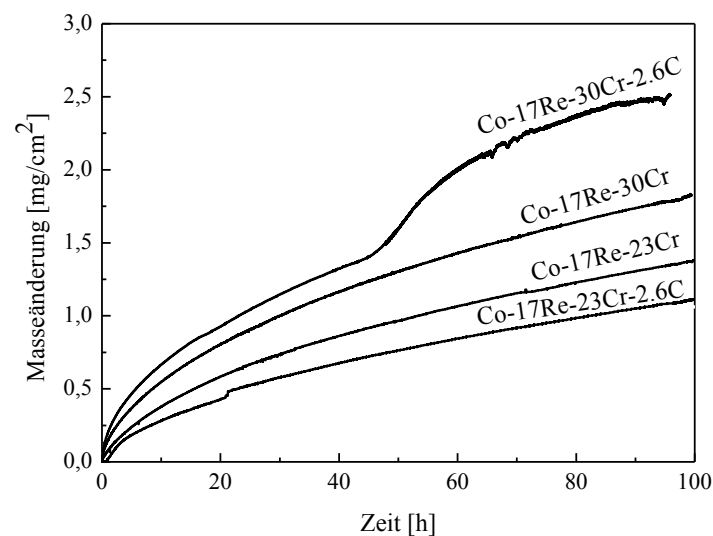


Bild 4.23: Thermogravimetrisch gemessene Gewichtsänderungsverläufe für Co-Re-Legierungen in einer sauerstoffarmen Atmosphäre ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}\text{ bar}$)

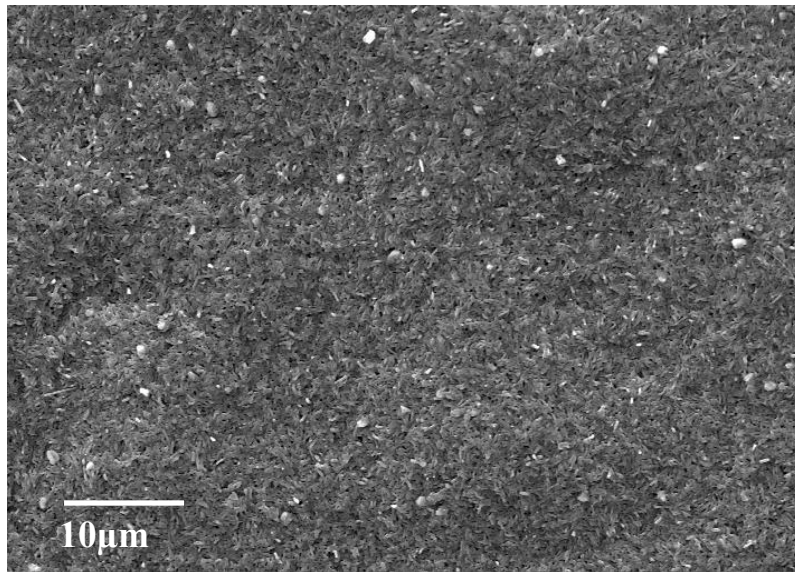
Für die der Vollständigkeit halber berechneten Oxidationskonstanten für die vier untersuchten Co-Re-Modelllegierungen ergeben sich die in der Tabelle 4.1 aufgeführten Werte; zum Vergleich sind zusätzlich Oxidationskonstanten von verschiedenen chromoxidbildenden Hochtemperaturlegierungen aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass die ermittelten Werte der Co-Re-Legierungen mit den Werten aus der Literatur bzgl. der Größenordnung vergleichbar sind. Die aufgeführten Werte sind typisch für die Wachstumsgeschwindigkeit einer polykristallinen Cr_2O_3 -Schicht, für die die Korngrenzendiffusion als dominant erscheint.

Tabelle 4.1: Vergleich der bei 1000°C gemessenen Oxidationskonstanten mit Literaturdaten

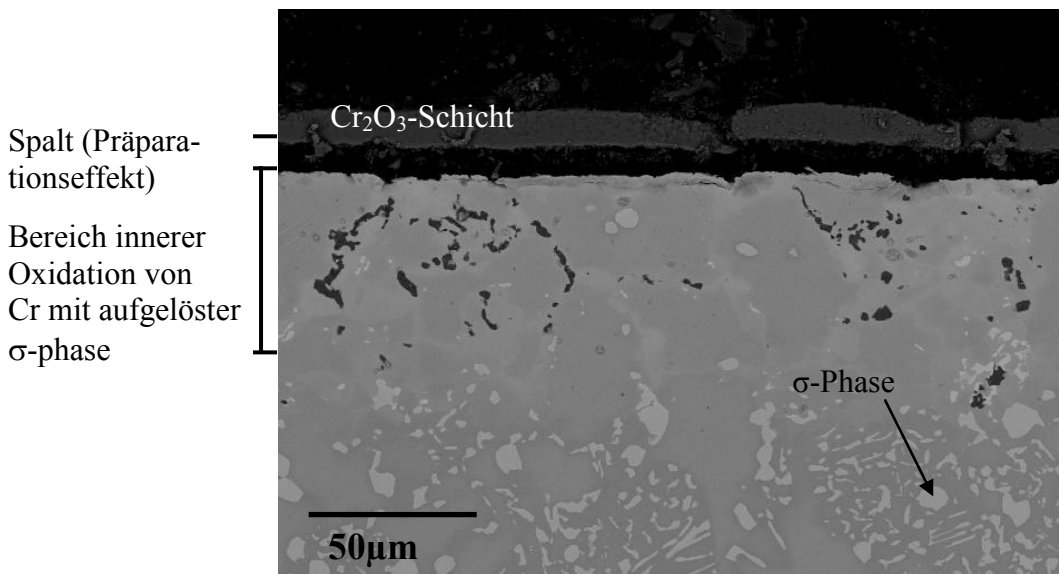
$k_p, [g^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}]$	Legierungssystem/Quelle
$2,5 \cdot 10^{-12}$	Co-17Re-23Cr
$1,6 \cdot 10^{-12}$	Co-17Re-23Cr-2.6C
$4,7 \cdot 10^{-12}$	Co-17Re-30Cr
$9,3 \cdot 10^{-12}$	Co-17Re-30Cr-2.6C
$4,5 \cdot 10^{-12}$	Co-Basislegierung DZ40M [19]
$8 \cdot 10^{-12}$	Ni-20Cr+Si [112]
$8 \cdot 10^{-12}$	reines Cr [113]
$4 \cdot 10^{-12}$	Ni-Basislegierung IN 718 [98]
$6 \cdot 10^{-12}$	Fe-20Cr [52]
$5 \cdot 10^{-12}$	Ni-30Cr-0.2C [69]

Die Annahme der Oxidation infolge Oxidschichtwachstums nach dem parabolischen Zeitgesetz wurde anhand der mikrostrukturellen Analyse für die untersuchten Legierungen bestätigt. Bild 4.24 (a) zeigt eine dichte, kompakte Cr_2O_3 -Schicht in einem REM-Oberflächenbild, die nach einer 100-stündigen Auslagerung der Legierung Co-17Re-23Cr bei dem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und der Temperatur von 1000°C entstanden ist. Eine ca. 20 μm dicke, geschlossene Cr_2O_3 -Schicht sowie eine ca. 50 μm in den Grundwerkstoff reichende innere Oxidation von Cr sind in Bild 4.24 (b) dargestellt. Es fällt auf, dass die in Bild 4.24 (b) abgebildete σ -Phase (helle Phase) in oberflächennahen Bereichen nahezu vollständig in der hdp-Matrix aufgelöst ist. Die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Schicht findet vorwiegend durch den Transport von Chrom aus der chromreichen σ -Phase statt. In einem fortgeschrittenen Oxidationsstadium führt dies zunächst zur Auflösung der σ -Phase und Chromanreicherung in oberflächennahen Bereichen und anschließend zu innerer Oxidation von Chrom. Dieses Phänomen wurde in zahlreichen Arbeiten für unterschiedliche Legierungen beschrieben [27,50,109].

Bild 4.25 zeigt eine ca. 50 μm dicke, geschlossene Cr_2O_3 -Schicht mit einer ca. 70 μm dicken Zone der inneren Oxidation von Cr, die nach einer 100-stündigen Auslagerung der Legierung Co-17Re-30Cr bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und der Temperatur von 1000°C ausgebildet ist. Im Gegensatz zu der ternären Legierung mit 23 At.% Cr ist die σ -Phase in den oberflächennahen Bereichen dieser Legierung nicht aufgelöst, sondern durch die innere Oxidation von Cr angegriffen.



(a)



(b)

Bild 4.24: REM-Aufnahmen zum Oxidschichtaufbau der Co-17Re-23Cr-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}$ bar): (a) Oberfläche mit Cr_2O_3 , (b) Querschliffaufnahme mit innerer Oxidation von Cr und aufgelöster σ -Phase

Der Konzentrationsgradient von Cr im oberflächennahen Bereich wurde in der Legierung Co-17Re-30Cr mittels EDX qualitativ gemessen und ist in Bild 4.26 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die mittlere Cr-Konzentration im Substratinneren wesentlich höher im Vergleich zu der chromabereicherten oberflächennahen Zone ist.

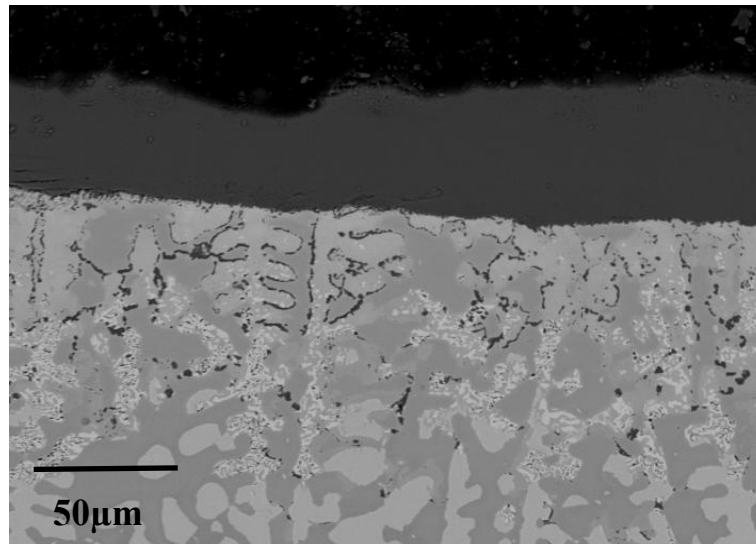


Bild 4.25: REM-Querschliffaufnahme der ternären Co-17Re-30Cr-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}\text{ bar}$)

Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass der Anteil der σ -Phase mit zunehmender Cr-Konzentration in ternären Co-Re-Cr-Legierungen zunimmt (s. Bild 4.16). Die Co-17Re-30Cr-Legierung verfügt über eine im Vergleich zu der Legierung Co-17Re-23Cr höhere Cr-Konzentration und dementsprechend einen höheren Anteil an der σ -Phase. Während die σ -Phase nach der gleichen Auslagerungszeit in den oberflächennahen Bereichen der Legierung Co-17Re-23Cr nahezu vollständig aufgelöst ist, verhindert der hohe Anteil der σ -Phase ihre vollständige Auflösung in der Legierung Co-17Re-30Cr.

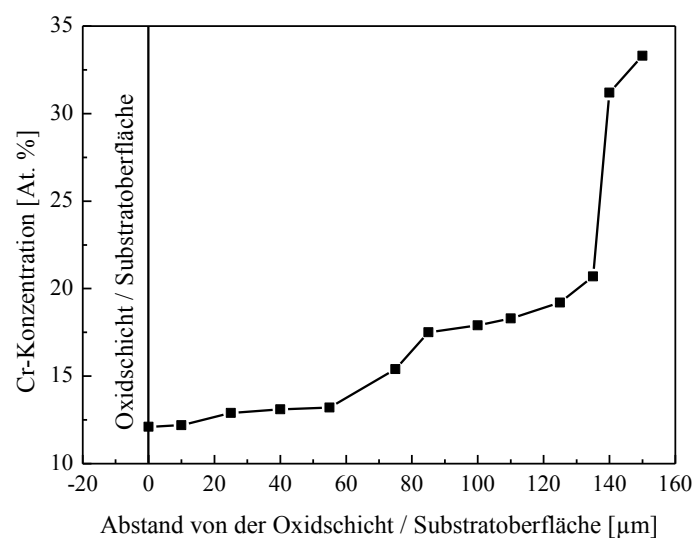


Bild 4.26: Chromkonzentrationsverlauf in der quaternären Co-17Re-30Cr-2.6C-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}\text{ bar}$)

Bild 4.27 fasst die möglichen Diffusionspfade von Cr in oberflächennahen Zonen der zwei ternären Co-17Re-Cr-Legierungen aus dem Substrat zur Oberfläche in dem Phasendiagramm für das jeweilige ternäre System zusammen.

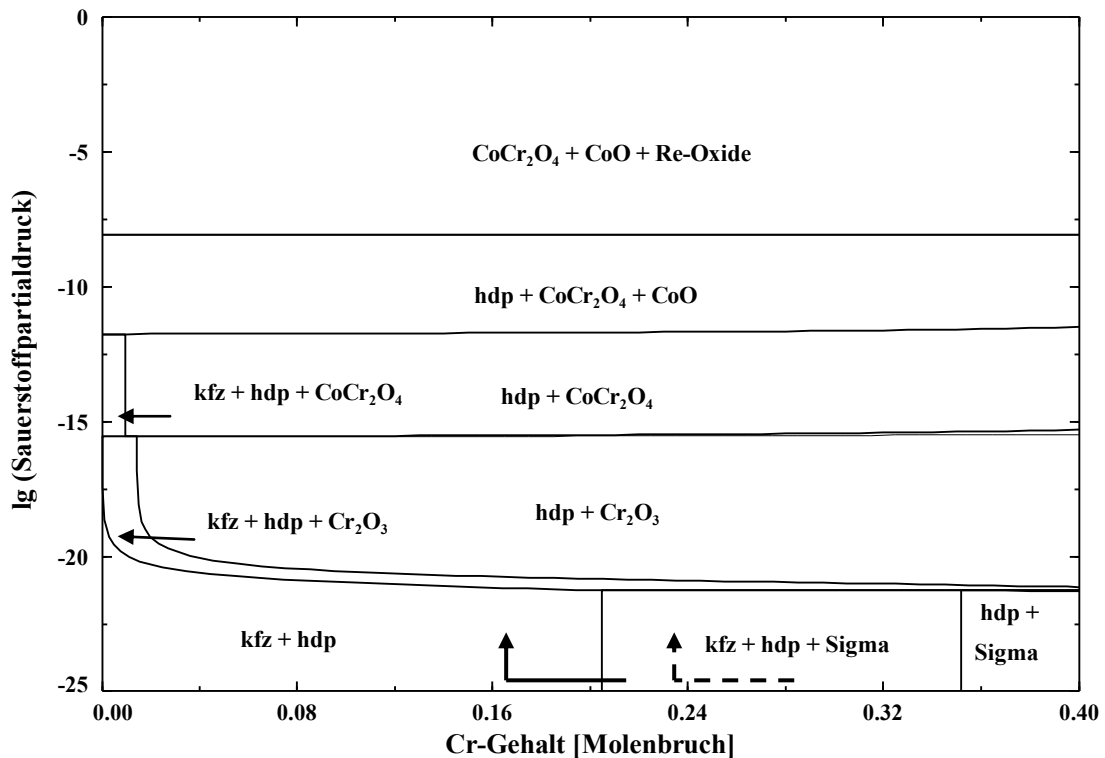


Bild 4.27: Phasendiagramm für das System Co-17Re-Cr bei 1000°C mit möglichen Diffusionspfaden von Cr in den oberflächennahen Zonen: die durchgezogene Linie bezieht sich auf die Legierung Co-17Re-23Cr und die gestrichelte Linie auf die Legierung Co-17Re-30Cr

Bild 4.28 zeigt Details der Auflösung der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C. Infolge der Cr-Diffusion aus der σ -Phase zur Oberfläche erscheint die helle σ -Phase in der hdp-Matrix noch heller. An der Phasengrenze ist ein Teil des Chroms bereits (siehe Bild 4.28 (b)) zu Cr_2O_3 oxidiert, während sich kleine Bereiche der hdp-Phase in der Mitte der σ -Phase ausbilden, was auf eine kontinuierliche Umwandlung der σ -Phase zur hdp-Phase hinweist.

Die σ -Phase spielt offensichtlich eine entscheidende Rolle bei der Hochtemperaturoxidation von Co-Re-Legierungen in sauerstoffarmer Atmosphäre. Je geringer der Anteil an σ -Phase in der Legierung ist, desto besser ist ihre Oxidationsbeständigkeit, die sich in einer langsam wachsenden Cr_2O_3 -Schicht widerspiegelt. Die quaternäre Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C mit dem geringsten Anteil an σ -Phase weist die niedrigste Oxidationsrate auf (siehe Bild 4.23). Im

Kapitel 4.3.2 wurde anhand der thermodynamischen Berechnungen festgestellt, dass die ternäre Co-Re-Cr-Legierung mit 30 At.% Cr einen relativ hohen Anteil an σ -Phase besitzt.

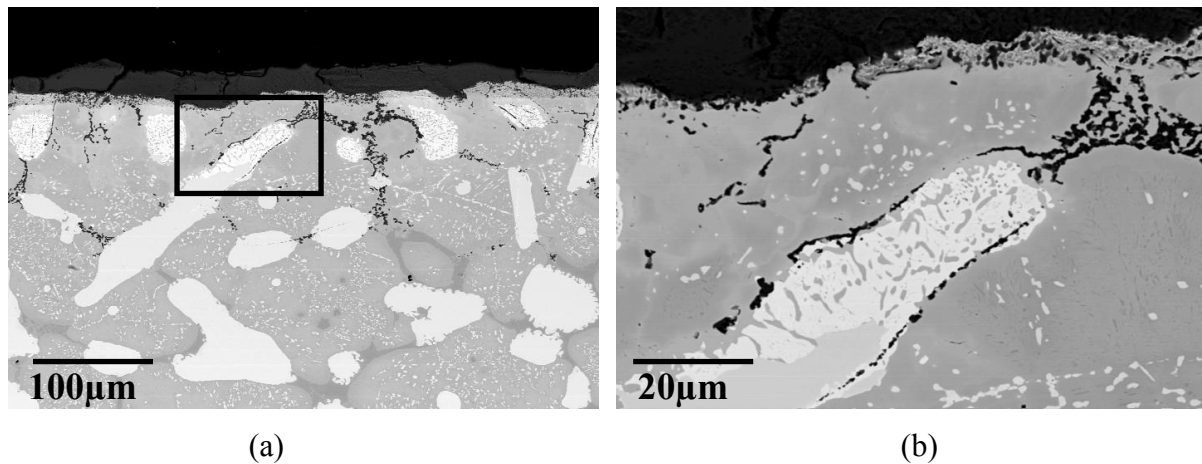


Bild 4.28: REM-Aufnahmen zur Auflösung der σ -Phase in der quaternären Co-17Re-30Cr-2.6C-Legierung ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}$ bar): (a) Querschliff der Randzone und (b) Details der Auflösung der σ -Phase

Das spröde Verhalten der σ -Phase wurde in der Literatur, z.B. von Berthod und Adams et al. [69, 104] eingehend diskutiert. Einige Risse, die eine rasche Diffusion von Sauerstoff in die Legierung ermöglichen, wurden noch vor den Oxidationsversuchen in der ternären Legierung Co-17Re-30Cr und in der quaternären Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C gefunden. Risse entlang der σ -Phase senken die Oxidationsresistenz der ternären und quaternären Legierung mit 30 At.% Cr durch eine erhöhte Massezunahme und eine schwache Cr_2O_3 -Schichtstabilität merklich.

Bild 4.29 zeigt einen entlang der σ -Phase der Legierung Co-17Re-30Cr oxidierten Riss, der die Kontinuität der Cr_2O_3 -Schicht deutlich beeinträchtigt. Eine Zugabe von C zu der ternären Legierung Co-17Re-30Cr vergrößert die Zahl der in der σ -Phase vorhandenen Risse, was sich in einer erhöhten Massezunahme widerspiegelt (s. Bild 4.23). Da oxidierte Risse die Cr_2O_3 -Schichtstabilität merklich verschlechtern, kann dies eine mögliche Erklärung für die Änderungen im Charakter der Oxidationskinetik der Legierung Co-17Re-30Cr-2.6C sein (s. Bild 4.23).

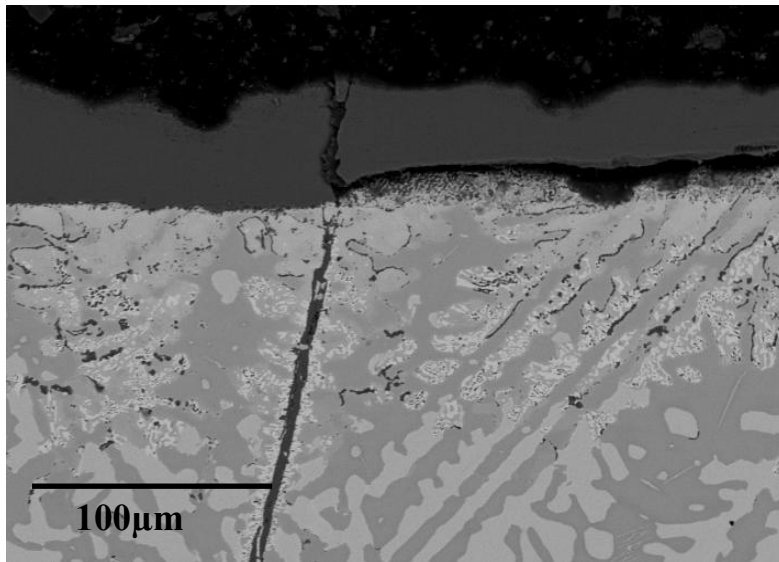


Bild 4.29: Oxidierter Riss entlang der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-30Cr ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$, $p(\text{O}_2)=10^{-16}$ bar)

4.5. Effekt der Vorbehandlung auf die Oxidationskinetik von Co-Re-Legierungen

Aufbauend auf den aus den Experimenten bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck gewonnenen Ergebnissen wurde weiterhin untersucht, ob die bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht ihre Stabilität auch bei hohen Sauerstoffaktivitäten, z.B. in Luft, behält. Diese Versuchsreihe verfolgte das wichtige Ziel aufzuklären, ob eine Voroxidationsmethode zur Verbesserung der Oxidationsresistenz von Co-Re-Basislegierungen in Form der Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht als geeignet erscheint. Um diese Erkenntnisse zu gewinnen, wurden Proben von zwei ternären Co-Re-Modelllegierungen mit 23 At.% und 30 At.% Cr zunächst in einer He- $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und 1000°C für 50h voroxidiert und anschließend für weitere 100h in Luft isotherm ausgelagert.

Die Oxidationskinetik für diese zwei ternären Co-Re-Modelllegierungen während der Auslagerung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei 1000°C für 50 Stunden und anschließend in Luft bei gleich bleibender Temperatur gibt das Bild 4.30 wieder. Aus dem Bild ist ersichtlich, dass die Stabilität einer Cr_2O_3 -Schicht für die untersuchten Co-Re-Legierungen bei hohen Sauerstoffpartialdrücken nicht erhalten bleibt. Dies führt letztlich nach

der Schädigung der Cr_2O_3 -Schicht zu einem massiven Masseverlust infolge der Abdampfung von Re-Oxiden.

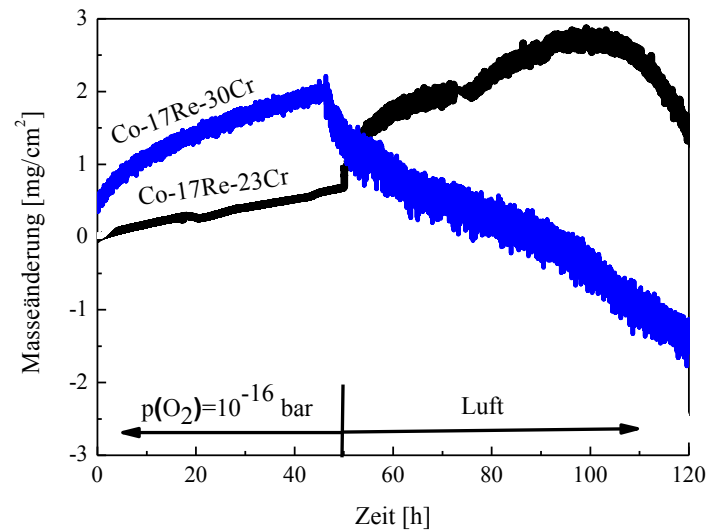


Bild 4.30: Oxidationskinetik der Co-Re-Cr-Legierungen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und 1000°C für 50h und anschließender Oxidation in Luft bei 1000°C

Beim Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der zwei Co-Re-Cr-Modelllegierungen wurden deutliche Unterschiede in der Oxidationskinetik festgestellt. Die Legierung Co-17Re-23Cr erfährt nach einer 50-stündigen Glühung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre eine fortschreitende Massezunahme für weitere 50 Stunden der Auslagerung in Luft. Anschließend folgt allerdings eine kontinuierliche Masseabnahme. Dies bedeutet, dass es nach der 50-stündigen Glühung in Luft zur Schädigung der Cr_2O_3 -Schicht und folglich zum Abdampfen von Re-Oxiden kommt. Die auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr in einer sauerstoffarmen Atmosphäre ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht hielt ihre schützenden Eigenschaften bei hohen Sauerstoffaktivitäten lediglich für 50 Stunden aufrecht. Der Charakter der Oxidationskinetik der Legierung Co-17Re-23Cr deutet darauf hin, dass die Festkörperdiffusionsvorgänge und die damit verbundene Defektstruktur des Chromoxids eine maßgebende Rolle spielen. Dies wird nachfolgend ausführlich anhand der mikrostrukturellen Analyse diskutiert.

Bei der Legierung Co-17Re-30Cr wurde dagegen eine sofortige Masseabnahme nach dem Einleiten von Luft in die Reaktionskammer festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass die in einer sauerstoffarmen Atmosphäre ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht der Legierung Co-17Re-30Cr Fehler in einem signifikanten Ausmaß enthält, was eine unverzügliche Abdampfung von Re-

Oxiden ermöglichte. Es ist offensichtlich, dass der Sauerstoff nach dem Wechsel von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Atmosphäre einen schnellen Zugang zum Substrat bekommt. Dies ist möglich durch Oxidschichtdefekte wie Poren oder Risse.

Der Vollständigkeit halber wurde untersucht, ob der Anstieg der Voroxidationsdauer einen positiven Einfluss auf die Oxidationskinetik der untersuchten Legierungen hat, wie es von Lillerud und Kofstad [114,115] bei den Untersuchungen von Cr_2O_3 -Oxid postuliert wurde. Da die bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr für 50 Stunden Glühung in Luft einen signifikanten Schutz des Substrats in Luft bietet und damit die Verdampfung von Re-Oxiden für begrenzte Zeit unterbindet, wurde der Effekt der Voroxidationsdauer auf die Oxidationskinetik in Luft für diese Legierung experimentell geprüft. Proben der zu untersuchenden Legierung wurden 12,5 Stunden, 25 Stunden, 50 Stunden und 100 Stunden in einer Atmosphäre mit einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck oxidiert, um die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Schicht zu gewährleisten.

Von Interesse war hierbei, die Eigenschaften der nach unterschiedlich langen Voroxidationszeiten ausgebildeten Cr_2O_3 -Schicht wie Dicke, Kontinuität und Haftung zu untersuchen. Bild 4.31 zeigt die REM-Aufnahmen der Cr_2O_3 -Schichten, die sich während des Oxidationsprozesses in einer sauerstoffarmen Atmosphäre gebildet haben. Die Oxidschichtdicke beträgt ca. 2,5 μm , 4 μm , 5,5 μm und 8 μm nach jeweils 12,5 Stunden, 25 Stunden, 50 Stunden und 100 Stunden Glühung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar bei 1000°C. Am Metallsubstrat haftet eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht, die sich nach 12,5 Stunden, 25 Stunden und 50 Stunden Auslagerungszeit gebildet hat, gut, während die nach 100-stündiger Glühung ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht eine Tendenz zur Abplatzung zeigt. Darüber hinaus wurde eine ausgeprägte Zone der inneren Oxidation von Cr_2O_3 nach 100 Stunden Voroxidation beobachtet.

Die Eigenschaften von Cr_2O_3 wurden von Kofstad und Lillerud [14,114,115] detailliert untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei langen Oxidationszeiten eine Bildung von Mikroporen und Mikrokanälen in Cr_2O_3 -Schichten infolge von Wachstumsspannungen resultiert. Lange Oxidationszeiten führen demzufolge zu Defekten wie Mikroporen und Mikrokanälen in der Cr_2O_3 -Schicht. Die in Bild 4.32 dokumentierte Dauer der Stabilität der Cr_2O_3 -Schicht bestätigt, dass die nach 100-stündiger Voroxidation ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht ihren Schutz nach ca. 10 Stunden Glühung in Luft verlor. Dies kann der Tatsache

zugeschrieben werden, dass die nach 100 Stunden Voroxidation ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht maßgebliche Defekte aufweist und dementsprechend keinen nachhaltigen Schutz bieten kann. Eine schwache Haftung der Cr_2O_3 -Schicht weist ebenso auf große Spannungen in der Cr_2O_3 -Schicht hin.

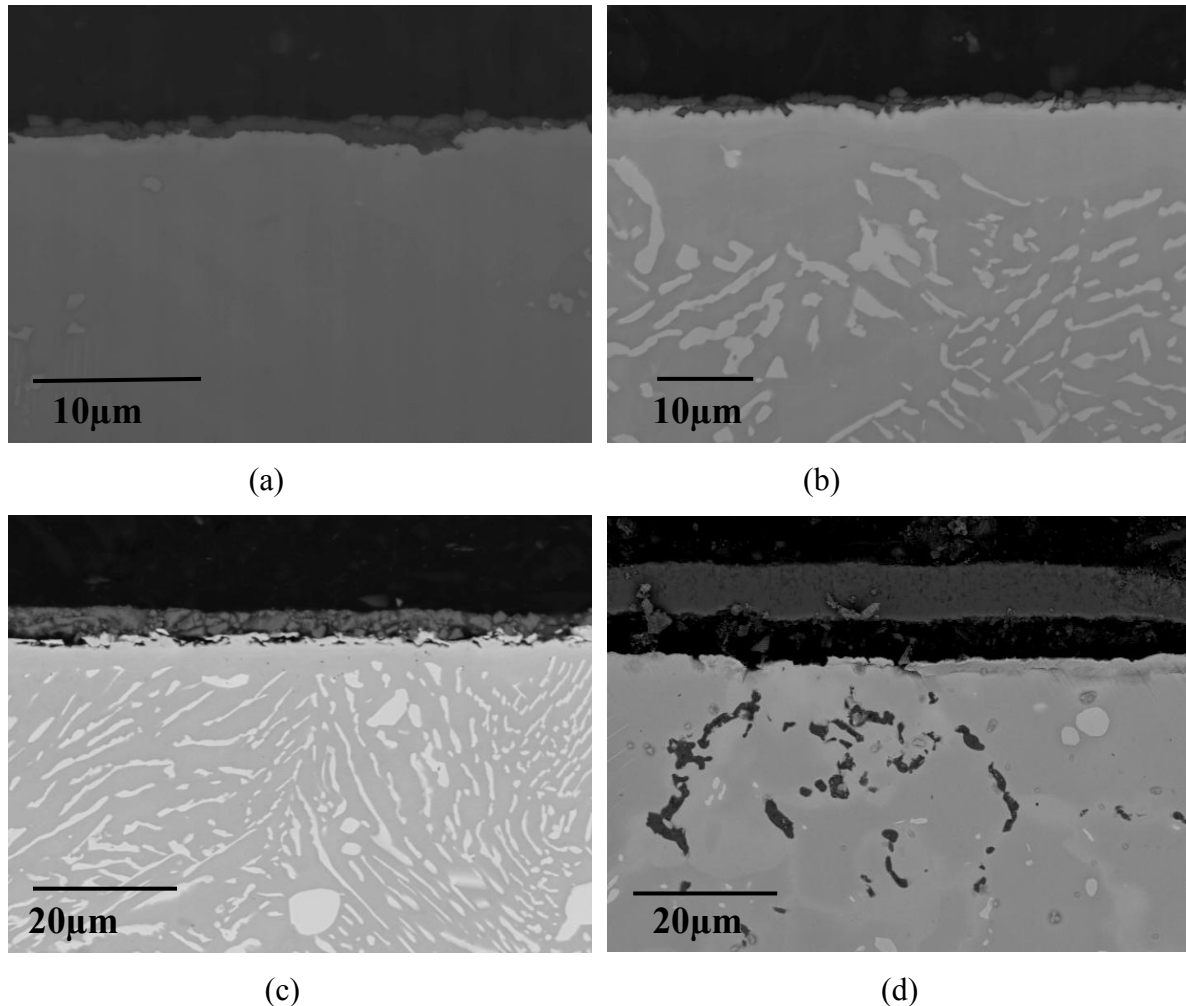


Bild 4.31: REM-Querschliffaufnahmen der Cr_2O_3 -Schicht nach der Auslagerung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei 1000°C ; (a) nach 12,5h, (b) nach 25h, (c) nach 50h und (d) nach 100h

Die Cr_2O_3 -Schichten, die sich nach 12,5 Stunden und 25 Stunden Voroxidation gebildet haben, konnten das Abdampfen von Re-Oxiden entsprechend für 0,7 Stunden und 6 Stunden verhindern (siehe Bild 4.32). Für eine kurze Voroxidationsdauer lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Stabilität der Cr_2O_3 -Schicht mit der Verkürzung der Voroxidationsdauer deutlich abnimmt. Die Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass Cr- und Co-Kationen sowie O-Anionen mit abnehmender Oxidschichtdicke kürzere Wege zurücklegen. Kleinere

Oxidschichtdicke hat eine kürzere Stabilitätsdauer der Cr_2O_3 -Schicht zur Folge. Wie aus Bild 4.32 ersichtlich ist, zeigt die Cr_2O_3 -Schicht, die nach 50-stündiger Voroxidation entstanden ist, die längste Stabilität.

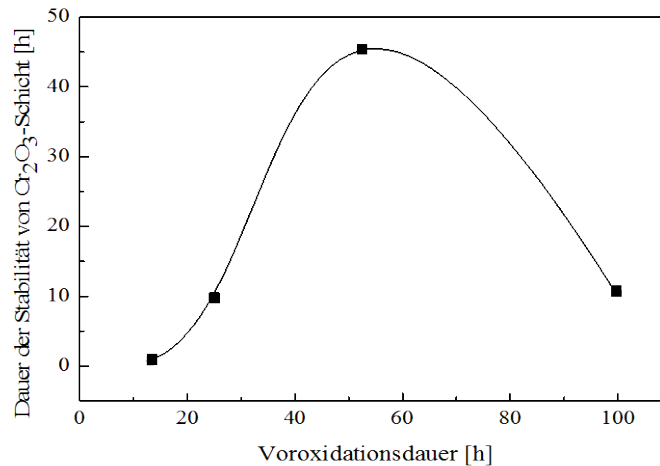
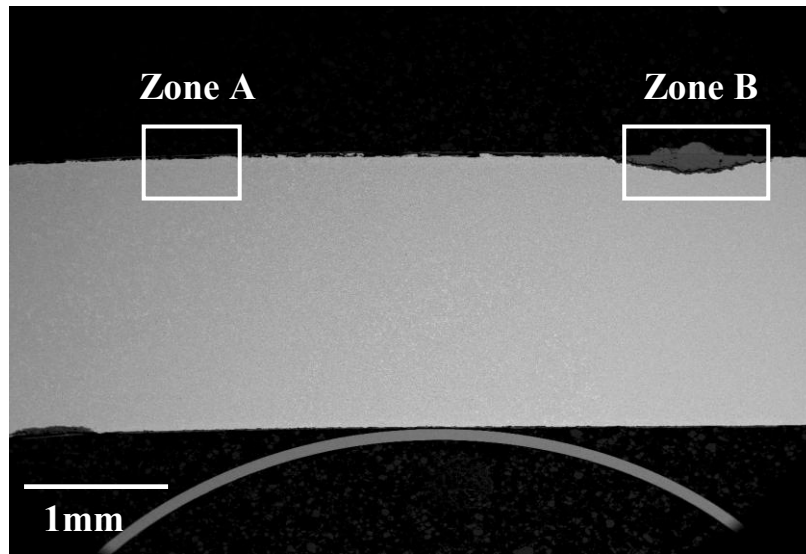


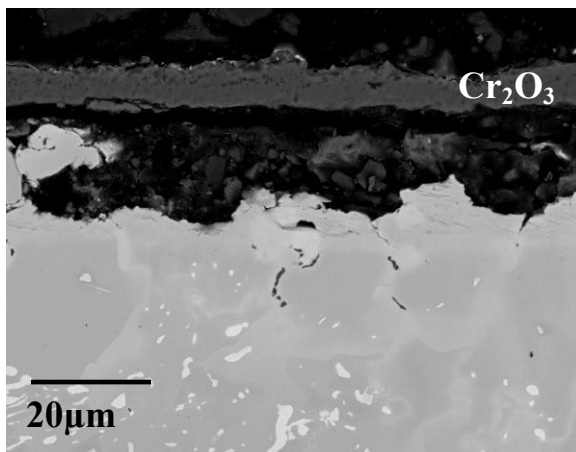
Bild 4.32: Einfluss der Voroxidationsdauer auf die Stabilität der Cr_2O_3 -Schicht

Um auf die möglichen Ursachen der Schädigung der Cr_2O_3 -Schicht der zwei ternären Co-Re-Cr-Legierungen zu schließen, wurde eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur anhand der Querschliffe vorgenommen. Bild 4.33 zeigt den heterogenen Charakter der während der Auslagerung in sauerstoffarmer Atmosphäre bei 1000°C mit anschließender isothermer Auslagerung in Luft auf der Oberfläche der Co-17Re-23Cr-Legierung ausgebildeten Oxidschicht. Hinsichtlich des Oxidschichtaufbaus lassen sich zwei Bereiche mit verschiedenen Schichtstrukturen unterscheiden. In der Zone A konnte eine dünne, ca. $7\mu\text{m}$, gleichmäßig aufgewachsene Cr_2O_3 -Schicht festgestellt werden, während es sich bei der Zone B um drei unterschiedliche Oxide handelt: das äußere CoO , das darunter liegende poröse CoCr_2O_4 und das diskontinuierliche Cr_2O_3 an der Phasengrenzfläche Oxid/Substrat. Offensichtlich verdampfen die Re-Oxide durch die Bereiche vom Typ B, deren Oxidstruktur typisch für den Schichtaufbau von ternären und quaternären Co-Re-Basislegierungen nach der Auslagerung in Luft ist. Wie in Kapitel 4.3 dargelegt wurde, bietet ein solcher Schichtaufbau bei hohen Temperaturen keinen nennenswerten Schutz gegen Oxidationsangriff. Mit fortschreitender Oxidationszeit wachsen die Bereiche vom Typ B infolge komplexer Diffusionsvorgänge und Reaktionen im Festkörper, auf die unten näher eingegangen wird, bis sie schließlich die ganze Oberfläche bedecken. Dies läuft gleichzeitig mit der anhaltenden

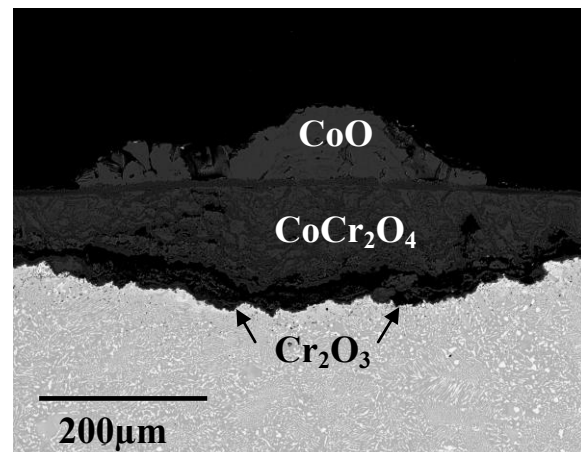
Abdampfung von Re-Oxiden und folglich mit der kontinuierlichen Schädigung des Werkstoffes ab.



(a)



(b)



(c)

Bild 4.33: Oxidationsverhalten der Co-17Re-23Cr-Legierung nach der Auslagerung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und 1000°C für 50h und anschließender Oxidation in Luft bei 1000°C ; (a) REM-Querschliffaufnahme, (b) REM-Detaillaufnahme der Zone A und (c) REM-Detaillaufnahme der Zone B

Bild 4.34 zeigt die auf der Oberfläche der Co-17Re-30Cr-Legierung während der Auslagerung in sauerstoffarmer Atmosphäre bei 1000°C mit anschließender isothermer Auslagerung in Luft ausgebildete Oxidschicht. Der Aufbau der ausgebildeten Oxidschicht ähnelt dem, der bei den in Luft oxidierten Proben der Co-17Re-30Cr Legierungen festgestellt wurde. Die Oxidschicht besteht demzufolge aus einer äußeren CoO-Schicht, einer dicken und

porösen CoCr_2O_4 -Schicht darunter und einer dünnen, ungleichmäßig ausgebildeten Cr_2O_3 -Schicht, die keineswegs ein Hindernis für die Verdampfung von Re-Oxiden darstellt.

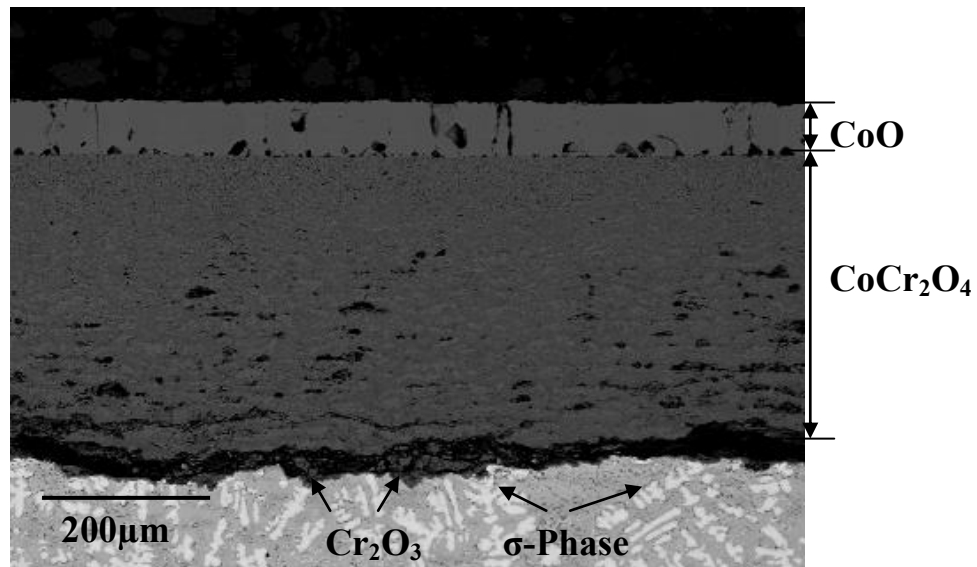


Bild 4.34: REM-Aufnahme zum Oxidschichtaufbau der Co-17Re-30Cr-Legierung nach der Auslagerung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und 1000°C für 50h und anschließender Oxidation in Luft bei 1000°C für 70h

Auffällige Unterschiede in der Oxidationskinetik sowie in der Mikrostruktur der ausgebildeten Oxidschichten auf den zwei untersuchten Co-Re-Cr-Legierungen verdeutlichen, dass zwei verschiedenen Schädigungsmechanismen vorliegen.

Dass die in einer sauerstoffarmen Atmosphäre auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht das Abdampfen von Re-Oxiden für 50 Stunden verhindert, setzt voraus, dass die Cr_2O_3 -Schicht kompakt, gut haftend zum Legierungssubstrat und porenfrei ist. Es kann demzufolge angenommen werden, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Phasengrenze Oxid/Substrat gleich dem Gleichgewichtsdissoziationsdruck von Cr_2O_3 ist, der bei 1000°C 10^{-22} bar beträgt. Der Gleichgewichtsdissoziationsdruck von CoO weist bei 1000°C einen Wert von 10^{-12} bar auf. Für den Fall der Auslagerung einer Co-Re-Cr-Legierung mit einer Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche des Legierungssubstrats in einer sauerstoffreichen Atmosphäre sagt die Thermodynamik aus, dass die Oxidation des Basiselements Co bei diesen Bedingungen nicht stattfinden kann, wenn die Voraussetzung einer perfekten Oxidschicht erfüllt ist.

Generell postuliert die Literatur, dass die Defektkonzentration in Cr_2O_3 mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt [95,116]. Dies bedeutet, dass die bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht eine erhöhte Defektkonzentration im Vergleich zu der in Luft ausgebildeten Cr_2O_3 -Schicht aufweist. Nach detaillierten Untersuchungen der Defektstruktur von Cr_2O_3 kamen Kofstad und Lillerud zur Erkenntnis, dass sich der dominierende Defekttyp von Cr-Kationen im Zwischengitter bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck zu Leerstellen im Kationengitter bei hohen Sauerstoffaktivitäten ändert [114,115].

Im Falle der Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr, die einer sauerstoffreichen Atmosphäre ausgesetzt ist, liegen wahrscheinlich überwiegend Cr-Zwischengitterkationen im inneren Teil der Cr_2O_3 -Schicht (mit dem Sauerstoffpartialdruck annähernd gleich dem Gleichgewichtsdissoziationsdruck von Cr_2O_3) als Punktdefekte vor. Die elektrische Neutralität eines Oxidkristalls durch den Einbau eines dreifach positiv geladenen Cr-Kations kann durch drei negativ geladene Elektronen wie folgt aufrecht erhalten werden:



$$3[\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [e'] \quad (4.2)$$

Als Gitterdefekte im äußeren Bereich der Cr_2O_3 -Schicht an der Grenze Oxid/Luft dominieren wahrscheinlich die Leerstellen im Kationengitter. Die elektrische Neutralität kann wie folgt bestehen bleiben:



$$[h^\bullet] = 3[\text{V}_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}] \quad (4.4)$$

Die vorhandenen Defekte ermöglichen Gitterdiffusion des Basiselements Co und schließlich die Anreicherung von Co in der Cr₂O₃-Schicht. Eine Anreicherung eines edleren Elements in der Cr₂O₃-Schicht hat ein Abfallen der Schutzwirkung der Cr₂O₃-Schicht zur Folge. Giggins und Pettit [117] klärten den Schädigungsmechanismus einer Cr₂O₃-Schicht in einer Ni-Basislegierung infolge einer Ni-Anreicherung der Cr₂O₃-Schicht auf. Durch die Auswärtsdiffusion von Co-Kationen kann Co schließlich, nach dem Fluten der Reaktionskammer mit Luft, zu CoO oxidieren. In der Folge kann ein Mischoxid als das Resultat der Reaktion



gebildet werden. Durch die Bildung von CoO und CoCr₂O₄ in der Cr₂O₃-Schicht werden Druckspannungen aufgebaut, die zur Schädigung der Cr₂O₃-Schicht führen.

Die berechneten Oxidationskonstanten für die Auslagerung von Co-Re-Cr-Legierungen in einer sauerstoffarmen Atmosphäre deuten auf eine Cr₂O₃-Wachstumsgeschwindigkeit mit einer polykristallinen Struktur hin. Es kann somit angenommen werden, dass Korngrenzen-diffusion eine maßgebende Rolle während der Auslagerung in Luft spielt. Da die Korngrenzen der Cr₂O₃-Schicht ebenso mit Co-Kationen angereichert sein können, kann die Bildung von CoO und anschließend CoCr₂O₄ in den Korngrenzen stattfinden, was zu hohen Druckspannungen führt und schließlich die Schädigung der Cr₂O₃-Schicht verursacht. Bild 4.35 zeigt schematisch einen möglichen Schädigungsmechanismus der Cr₂O₃-Schicht infolge der Diffusion von Co-Kationen durch die Korngrenzen des Cr₂O₃.

Im Gegensatz zu der ternären Legierung mit 23 At.% Cr, bei der keine Abdampfung von Re-Oxiden während der 50-stündigen Auslagerung in Luft beobachtet wurde, wurde bei der Legierung Co-17Re-30Cr eine sofortige Masseabnahme nach dem Fluten der Reaktionskammer mit Luft festgestellt. Wie oben erwähnt wurde, setzt dies signifikante Defekte wie Poren und Mikrokanäle in der Cr₂O₃-Schicht voraus. Ferner wurden vor den Auslagerungsexperimenten in der Legierung Co-17Re-30Cr Risse entlang der σ-Phase festgestellt, die die Schädigung der Cr₂O₃-Schicht eindeutig beschleunigen. Der negative Effekt der Risse in der σ-Phase auf die Oxidationskinetik wurde im Kapitel 4.4 bereits diskutiert.

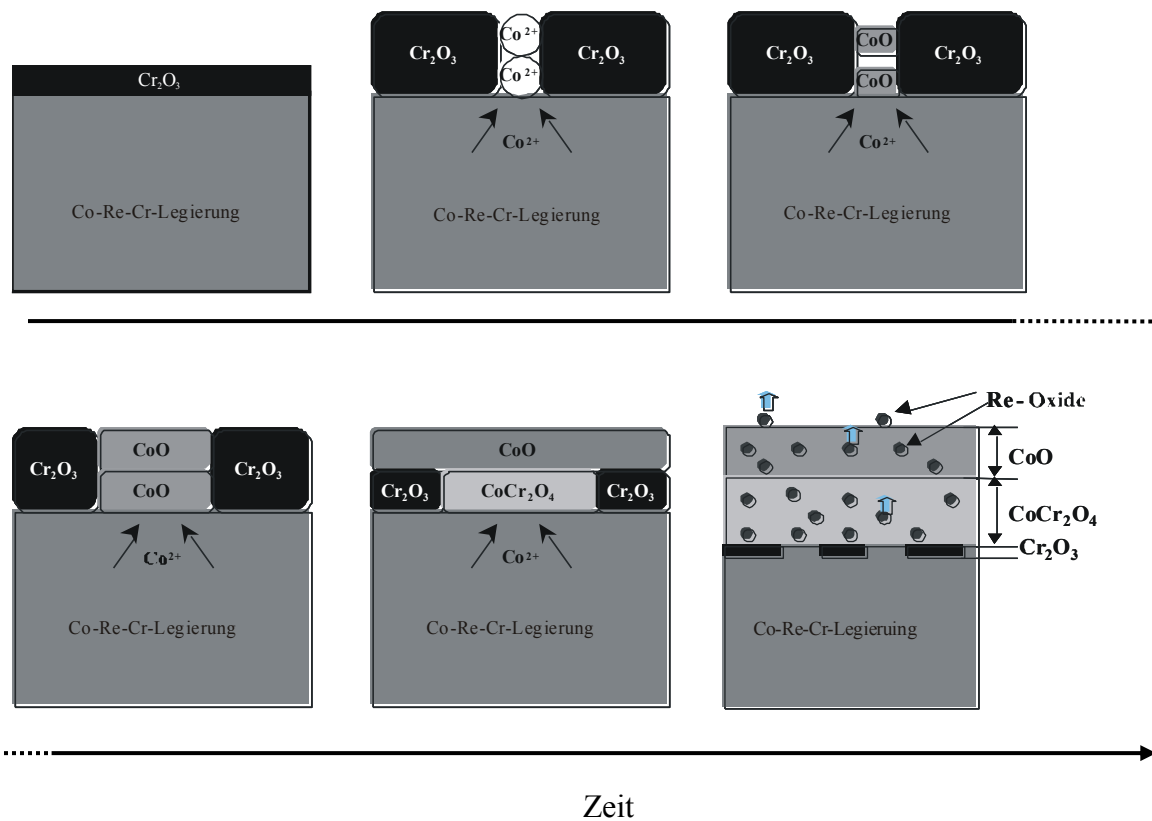


Bild 4.35: Schematische Darstellung des Schädigungsmechanismus der Cr₂O₃-Schicht in der Legierung Co-17Re-23Cr

Weiterhin wurde im Vergleich zu der Legierung Co-17Re-23Cr eine deutlich breitere Cr₂O₃-Schicht gemessen. Hohe Werte für Oxidschichtdicken sind mit hohen inneren Spannungen und schnellerer Schädigung der Oxidschichten verbunden. Insbesondere sind die Ekkanten der Proben davon betroffen [116,118]. Bild 4.36 zeigt eine Kante einer voroxidierten Probe der Legierung Co-17Re-30Cr nach 12,5-stündiger Glühung in Luft. Bei der gezeigten Kante wurde eine Umwandlung von Cr₂O₃ zu CoO beobachtet. Es ist ersichtlich, dass die Schädigung der Cr₂O₃-Schicht durch die Umwandlung von Cr₂O₃ zu CoO und anschließender Riss- und Porenbildung von den Kanten aus beginnt und in das Probeninnere fortschreitet. Dabei spielen offensichtlich sowohl Gitterdiffusion als auch Korngrenzendiffusion von Co eine gewisse Rolle. Die Sauerstoffdiffusion über die Risse trägt ebenfalls dazu bei. Grundsätzlich erfolgt die Schädigung der Cr₂O₃-Schicht nicht wie im Fall der Legierung Co-17Re-23Cr durch die Gitter- und Korngrenzendiffusion, sondern durch die Ausbildung von Mikrorissen und Mikroporen in der Cr₂O₃-Schicht, die die Verdampfung von Re-Oxiden

erlauben. Bild 4.37 fasst schematisch den Schädigungsmechanismus der Cr_2O_3 -Schicht in der Legierung Co-17Re-30Cr zusammen.

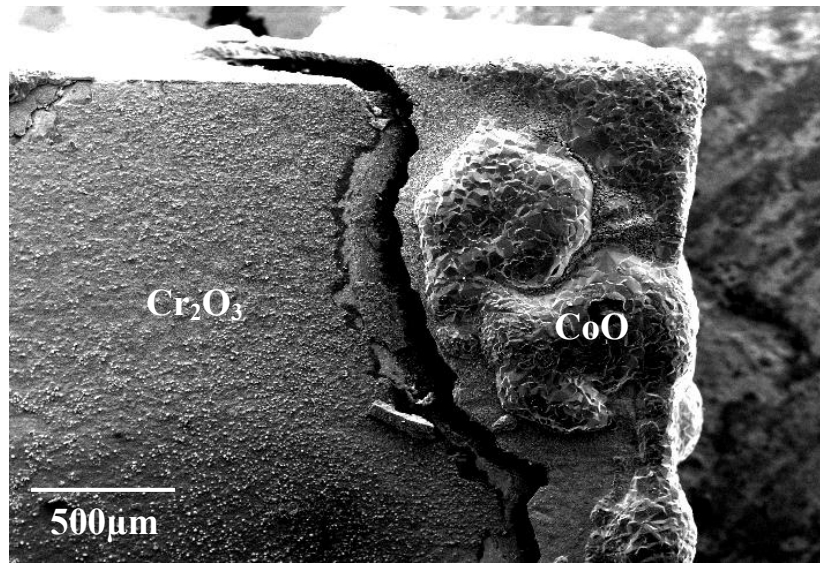


Bild 4.36: Die Umwandlung von Cr_2O_3 zu CoO beginnt an den Ecken der Probe der Legierung Co-17Re-30Cr

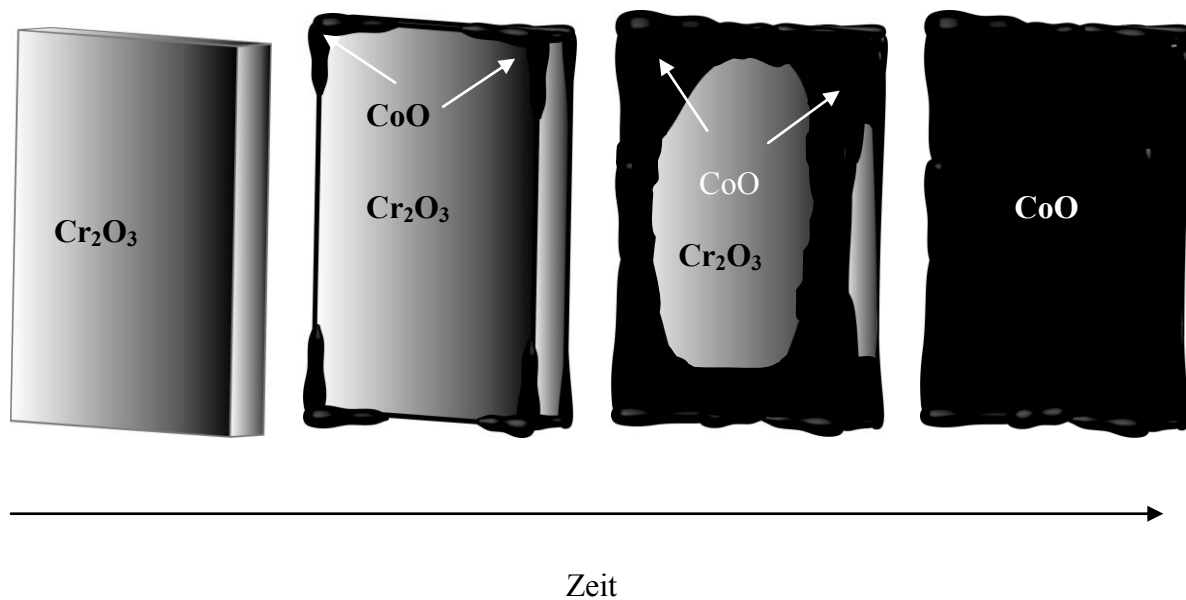
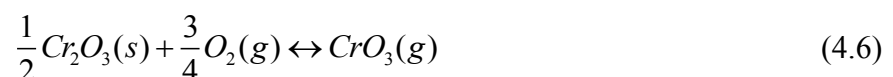


Bild 4.37: Schematische Darstellung des Schädigungsmechanismus der Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung Co-17Re-30Cr

4.6. Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen mit Si-Anteilen

Die im vorigen Kapitel dargelegten Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf die Steigerung der Oxidationsresistenz von Co-Re-Modelllegierungen durch Voroxidation zeigen, dass diese Methode nur bedingt erfolgreich umsetzbar ist, da die während der Vorbehandlung ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht bei hohen Sauerstoffaktivitäten nicht anhaltend schützend ist. Aus diesem Grund führten die weiteren Überlegungen zu einer Abänderung der Entwicklungsstrategie von einer Vorbehandlung zu legierungstechnischen Maßnahmen in Form einer Si-Zugabe. Als Arbeitsprozess wurde die Verbesserung der Oxidationsresistenz der Co-Re-Modelllegierungen durch eine synergetische Wirkung von Cr und Si zugrunde gelegt, die die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Schicht zur Folge haben sollte. Es ist allgemein bekannt, dass legierungstechnische Maßnahmen der Zugabe von Silizium zu einer deutlichen Verbesserung der Oxidationsresistenz sowohl bei Ni- als auch bei Co-Basislegierungen führen [102]. Chrom und Silizium wirken synergetisch, so dass die Bildung einer SiO_2 -Schicht bereits bei niedrigen Si-Konzentrationen erfolgen kann, wenn die Legierung Chrom enthält.

Es gilt anzumerken, dass die schützenden Eigenschaften einer Cr_2O_3 -Schicht bei sehr hohen Temperaturen nach längerer Oxidationszeit deutlich nachlassen, da es bei Temperaturen ab etwa 1000°C zur Verdampfung von Cr_2O_3 entsprechend der Reaktion



kommt [110,119]. Yamauchi et al. [120] berichteten, dass erst ab einer Temperatur von 1373K ein messbarer Masseverlust von Cr_2O_3 detektiert wurde. Mit steigender Temperatur nimmt die Abdampftrate von Cr_2O_3 signifikant zu [111]. SiO_2 bleibt dagegen bei sehr hohen Temperaturen thermodynamisch stabil. Bild 4.38 vergleicht die Partialdrücke von Cr_2O_3 und SiO_2 als Funktion der Temperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar. Es ist ersichtlich, dass im Gegensatz zu Cr_2O_3 der Partialdruck von SiO_2 in dem für die Co-Re-Basislegierungen relevanten Temperaturbereich bis zu 1200°C vernachlässigbar klein ist.

Generell existiert kein Konsens bezüglich der Ursachen des positiven Einflusses der Si-Zugabe auf das Oxidationsverhalten von Hochtemperaturwerkstoffen. Das Ergebnis der

Auswertung zahlreicher Studien zu Untersuchungen des Si-Effekts kann folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Innere Ausscheidungen von SiO_2 beeinflussen die Wachstumskinetik anderer Deckschichten positiv, z.B. bei der Cr_2O_3 -Schicht durch Behinderung der Auswärtsdiffusion von Cr [102,121,122]
- Hohe Si-Konzentrationen erlauben bei einigen Hochtemperaturlegierungen die Ausbildung einer höchst schützenden SiO_2 -Deckschicht [34,68]
- Si unterstützt die Keimbildung anderer Oxide im anfänglichen Stadium der Oxidation und ermöglicht die schnelle Ausbildung einer kompakten Deckschicht [101,123]

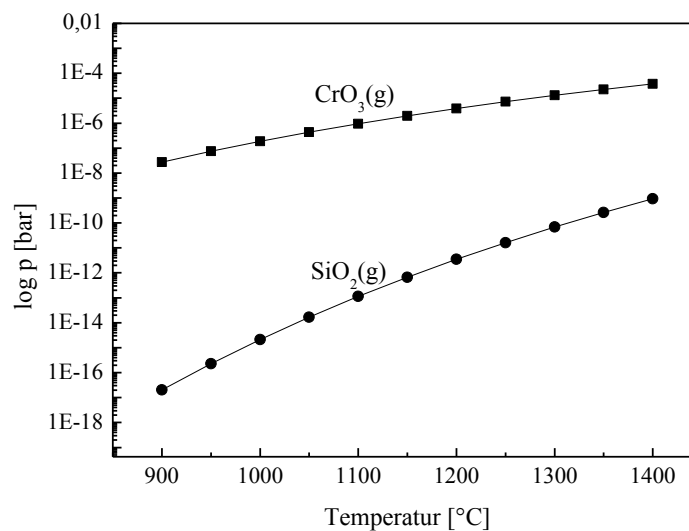


Bild 4.38: Partialdrücke von $\text{CrO}_3(\text{g})$ und $\text{SiO}_2(\text{g})$ in Abhängigkeit von Temperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar

Gegen hohe Si-Gehalte in Hochtemperaturlegierungen sprechen allerdings vorwiegend zwei Gründe. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen bilden sich flüchtige Si-Oxide, so dass katastrophale Oxidation einsetzt. Weiterhin sind höhere Si-Konzentration in den Werkstoffen nicht erlaubt, weil sich versprödende Phasen bilden und die Solidustemperatur stark reduziert wird [24]. Außerdem verringern hohe Si-Gehalte bei einigen Hochtemperaturlegierungen die Haftung der Oxideckschichten [124]. Aus diesen Gründen wurden der ternären Legierung Co-17Re-23Cr relativ geringe Si-Anteile von 1 At.%, 2 At.% und 3 At.% zulegiert. Dies soll Aufschluss geben, wie Si die Wachstumskinetik der Cr_2O_3 -Schicht beeinflusst und ob diese Si-Anteile die Ausbildung einer geschlossenen SiO_2 -Schicht

erlauben. Dazu wurden die Proben 7min, 15min, 1h, 7h und 48h diskontinuierlich in Hochtemperaturöfen an Laborluft bei 1100°C und kontinuierlich bei 1000°C geglüht. Die mikrostrukturellen Untersuchungen der Oberfläche sowie des Randbereiches von Querschliffen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie für jede der fünf untersuchten Zeiten sowie für jede der zwei Temperaturen durchgeführt.

Den experimentellen Untersuchungen der Co-Re-Modelllegierungen mit Si-Anteilen ging eine theoretische Abschätzung der zu erwartenden Phasen mittels thermodynamischer Berechnungen voraus, deren Ausführung erst durch eine Ergänzung des vorhandenen thermodynamischen Datensatzes Co-Re-Cr-C-O um das Element Si möglich wurde. Die optimierten thermochemischen Daten wurden aus Shao [125] entnommen. Bild 4.39 zeigt die Phasenverteilung in der Legierung Co-17Re-23Cr-Si in Abhängigkeit vom Si-Gehalt. Das Gefüge dieser Legierung besteht bei 1000°C aus drei Phasen: der hdp-Phase, der kfz-Phase und der σ -Phase. Wie aus dem Bild 4.39 hervorgeht, wird die kfz-Phase mit steigendem Si-Gehalt stabilisiert, die bei den Hochtemperaturwerkstoffen wegen ihrer günstigen mechanischen Eigenschaften bevorzugt wird.

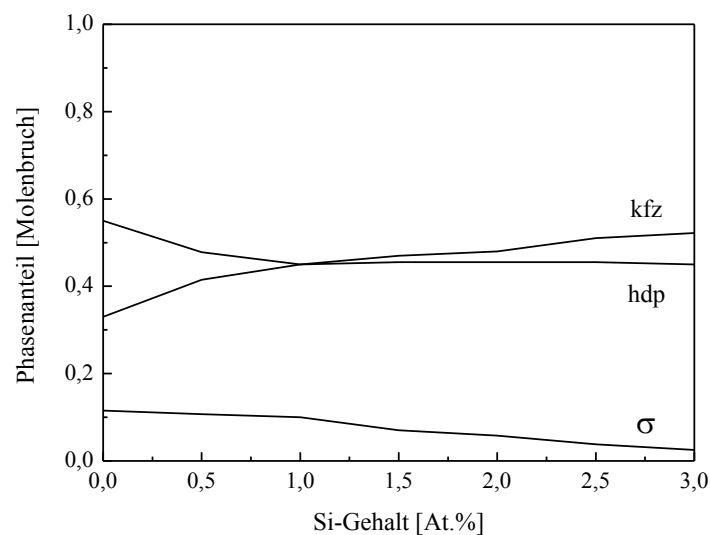


Bild 4.39: Anteil der Phasen in Abhängigkeit vom Si-Gehalt für das quaternäre System Co-17Re-23Cr-Si bei 1000°C

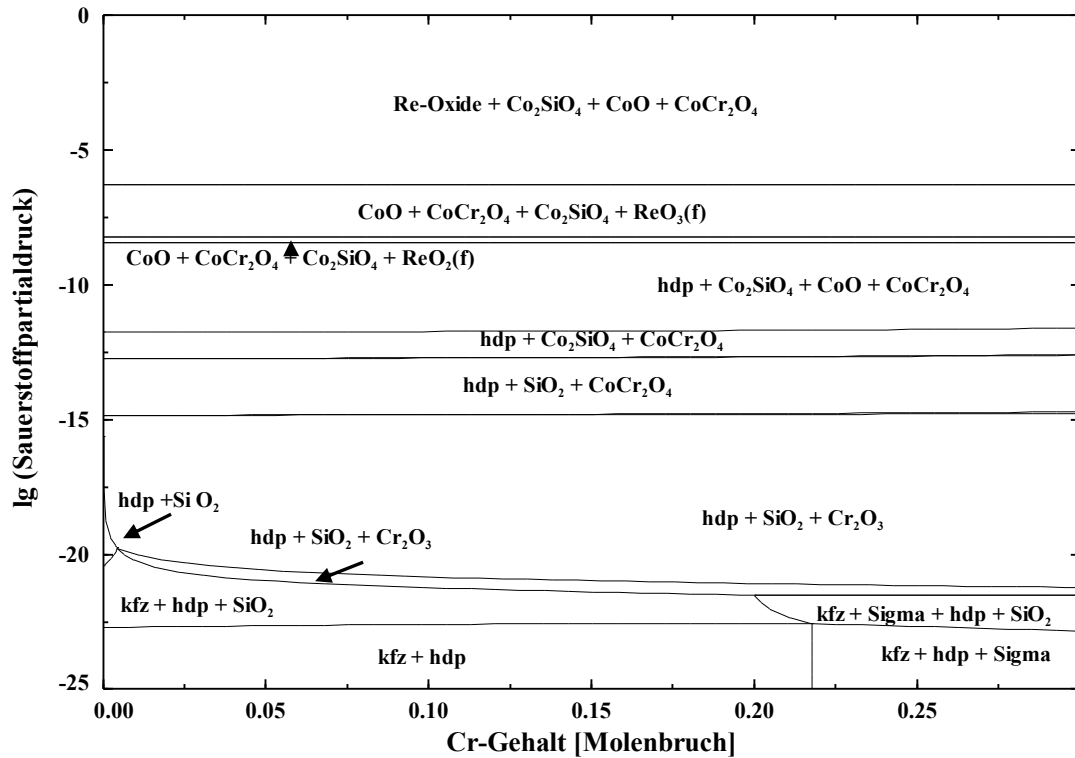
Bild 4.40 (a) zeigt das thermodynamische Gleichgewicht im System Co-17Re-Cr-2Si-O bei 1000°C. Bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten bilden sich die Oxide SiO₂ und Cr₂O₃, wobei SiO₂ das stabilere Oxid in diesem System darstellt. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck

werden die Mischoxide Co_2SiO_4 und CoCr_2O_4 sowie CoO stabil. Wenn der Sauerstoffpartialdruck im System den Wert 10^{-6} bar überschreitet, bilden sich flüchtige Re-Oxide, die bis hin zu atmosphärischen Sauerstoffaktivitäten stabil bleiben.

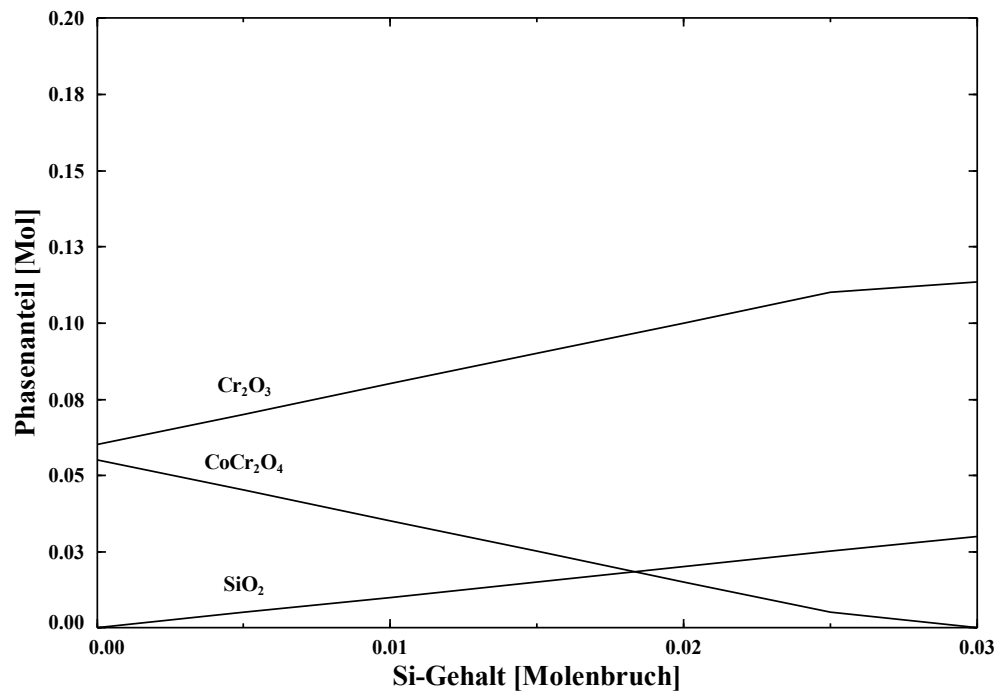
Es ist zu beachten, dass der steigende Si-Gehalt den Anteil der schützenden Oxide SiO_2 und Cr_2O_3 anhebt, während der Anteil des porösen Mischoxides CoCr_2O_4 dagegen sinkt (Bild 4.40 (b)). Aus thermodynamischer Sicht bietet ein höherer Si-Gehalt daher einen besseren Korrosionsschutz, jedoch kann über das thermodynamische Gleichgewicht allein das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen nicht bewertet werden. Es müssen zusätzliche Faktoren wie die Diffusion von Legierungselementen mitberücksichtigt werden.

Die tendenziell positive Wirkung der Siliziumzugabe zu der Modelllegierung Co-17Re-23Cr zeigt Bild 4.41. Die Zugabe von 1 At.% Si verringert die Abdampfrate um den Faktor 3, während eine weitere Steigerung der Si-Konzentration auf 2 bzw. 3 At.% eine weitere Abnahme der Abdampfrate um den Faktor 1,5 für die Legierung Co-17Re-23Cr-2Si und um den Faktor 7,8 für die Legierung Co-17Re-23Cr-3Si hervorruft. Dies lässt auf einen klaren positiven Effekt von Si auf die Oxidationskinetik von Co-Re-Modelllegierungen schließen.

Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen der drei Co-Re-Modelllegierungen mit Si-Anteilen nach der 7-stündigen Glühbehandlung bei 1100°C in Luft sind in Bild 4.42 zusammengestellt. Die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den ausgebildeten Oxidschichten auf der Oberfläche der drei Si-haltigen Legierungen sind insbesondere nach dieser 7-stündigen Auslagerung an Luft deutlich zu erkennen. Nach kurzen Auslagerungszeiten sind Unterschiede im Oxidschichtaufbau der Co-Re-Legierungen mit verschiedenen Si-Gehalten zwar ansatzweise vorhanden, lassen sich aber quantitativ schwer erfassen. Nach langen Auslagerungszeiten nimmt die positive Wirkung von Si auf die Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen ab.



(a)



(b)

Bild 4.40: Thermodynamische Berechnungen für das System Co-Re-Cr-Si-O bei 1000°C: (a) Phasendiagramm für das System Co-17Re-Cr-2Si und (b) Phasenanteil der Oxide in der Legierung Co-17Re-23Cr-Si

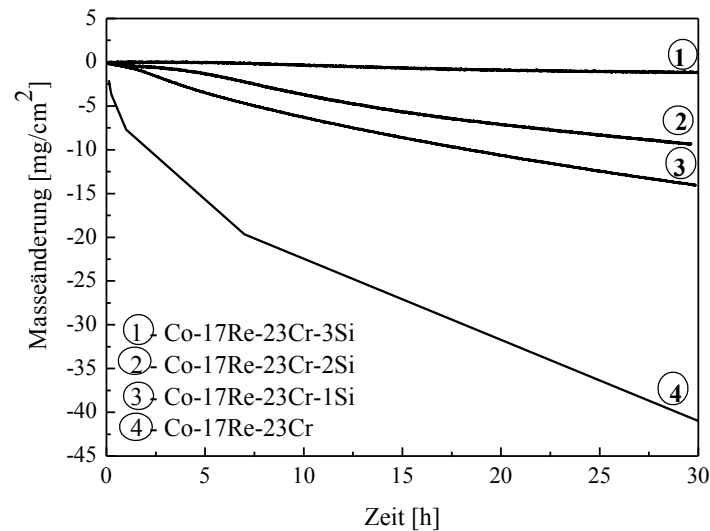
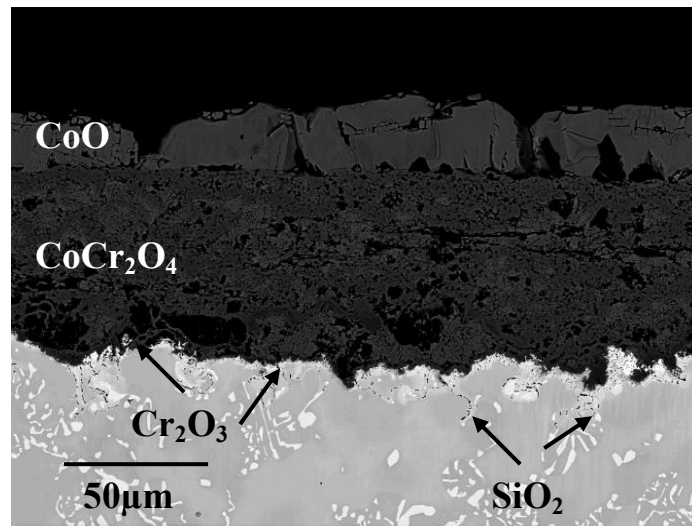
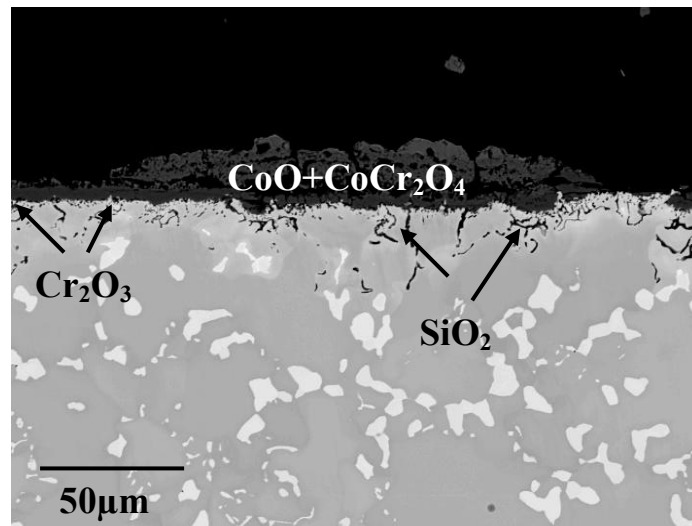


Bild 4.41: Masseänderung der Modelllegierungen Co-17Re-23Cr-xSi während der isothermen Auslagerung in Laborluft bei 1000°C

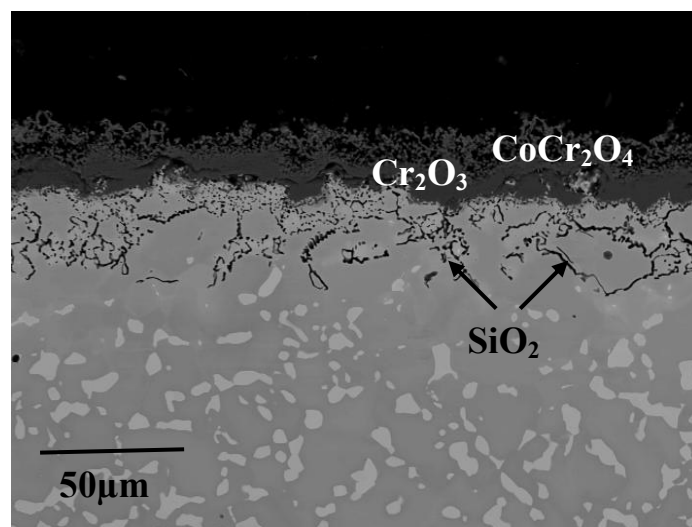
Bei der Legierung Co-17Re-23Cr-1Si wurde eine äußere CoO-Schicht detektiert, gefolgt von einer porösen Mischoxidschicht des Typs CoCr_2O_4 , während an der Phasengrenze Oxid/Metallsubstrat eine diskontinuierliche Schicht aus Chromoxid vorliegt. Ein ähnlicher Oxidschichtaufbau wurde bei den ternären und C-haltigen quaternären Co-Re-Modelllegierungen während der Auslagerung in Luft beobachtet und in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 diskutiert. Unter der diskontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht wurden einzelne Ausscheidungen von Siliziumoxid festgestellt. Zwar wurde ein starker positiver Effekt der Si-Zugabe durch eine drastische Verringerung der Abdampfrate nachgewiesen (siehe Bild 4.41), jedoch können keine generellen Unterschiede in der Oxidstruktur und dementsprechend im Hochtemperaturoxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-23Cr-1Si zu der jeweiligen ternären Legierung Co-17Re-23Cr ausgemacht werden.



(a)



(b)



(c)

Bild 4.42: Oxidationsverhalten der Co-17Re-23Cr-Modelllegierungen mit Si-Anteilen ($T=1100^\circ\text{C}$, $t=7\text{h}$, Laborluft): (a) 1 At.% Si, (b) 2 At.% Si und (c) 3 At.% Si

Die Oxidschicht, die auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr-2Si ausgebildet ist, zeigt deutliche Unterschiede zu der Legierung mit einem Si-Gehalt von 1 At.%. Neben den Bereichen mit dem für die Legierung Co-17Re-23Cr-1Si typischen mehrschichtigen Oxidschichtaufbau wurden ausgedehnte Bereiche mit einer dünnen und kompakten Cr₂O₃-Schicht beobachtet. Darüber hinaus wurde eine Zone innerer Ausscheidungen von Si-Oxid detektiert.

Vergleicht man den Oxidschichtaufbau der Legierung Co-17Re-23Cr-3Si mit dem jeweiligen der Legierung mit 1 At.% Si, können offensichtliche Unterschiede festgestellt werden. Eine Erhöhung des Si-Gehaltes auf 3 At.% bewirkt eine prinzipielle Änderung in der Oxidstruktur, indem sich statt dicker Oxidschichten komplexer Natur, die im technischen Sinne nur einen geringen Oxidationsschutz bieten, eine kontinuierliche und dichte Cr₂O₃-Schicht auf der Oberfläche des Metallsubstrates bildet.

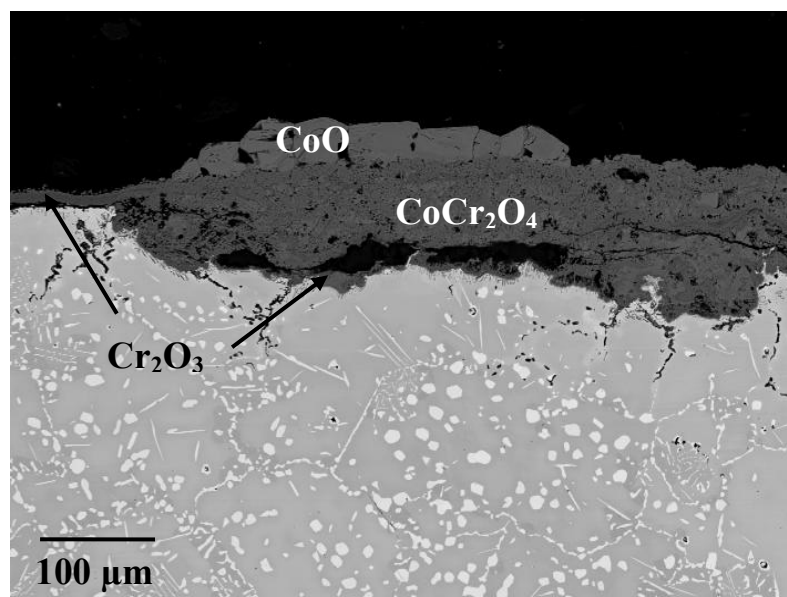
Bei der Probe der Legierung Co-17Re-23Cr-3Si konnte neben einer gleichmäßig aufgewachsenen Oxidschicht eine 30 µm dicke Zone innerer Ausscheidungen festgestellt werden. Die EDX-Analyse zeigte, dass es sich um Si-Oxid handelt. Die inneren Ausscheidungen von Si-Oxid sind annähernd gleichmäßig verteilt, zeigen in der Morphologie kompakte punktförmige bis ausgedehnte längliche Partikel und stellen ein nahezu geschlossenes Netz dar. Das entstandene Netz unterstützt das Schutzvermögen der ausgebildeten Cr₂O₃-Schicht, indem die Diffusion von Metallatomen an den inneren Ausscheidungen zusätzlich behindert wird.

Um den möglichen Effekt der inneren Ausscheidungen qualitativ zu erfassen, wurde die so genannte lineare Anzahldichte der ausgebildeten inneren Ausscheidungen in den drei Co-Re-Cr-Modelllegierungen mit Si-Anteilen berechnet [126]. Die lineare Anzahldichte N_1 stellt die Zahl der von der Messlinie geschnittenen Gefügebestandteile pro Längeneinheit. Die Ergebnisse dieser Kalkulation sind in Tabelle 4.2 gegenübergestellt. Die lineare Anzahldichte der inneren Ausscheidungen steigt mit zunehmendem Si-Gehalt deutlich. Zwar ist es ungewiss, in welchem Maße die inneren Ausscheidungen die Auswärtsdiffusion von Metallatomen behindern, sie beeinflussen jedoch die Wachstumskinetik der Cr₂O₃-Schicht eindeutig positiv.

Tabelle 4.2: Anzahldichte der inneren Ausscheidungen in Co-Re-Cr-Modelllegierungen mit Si-Anteilen

Legierung	Co-17Re-23Cr-1Si	Co-17Re-23Cr-2Si	Co-17Re-23Cr-3Si
Anzahldichte N_1 [μm^{-1}]	0,025	0,07	0,2

Obwohl eine kompakte Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-23Cr-3Si nach der 7-stündigen Glühung in Luft bei 1100°C ausgebildet wurde, bleibt die Frage offen, wie nachhaltig die schützenden Eigenschaften dieser Schicht sind. Bild 4.43 zeigt die Oxidschicht am Randbereich der Legierung Co-17Re-23Cr-3Si nach der 48-stündigen Glühbehandlung in Luft bei 1100°C . Beim Vergleich des Bildes 4.42 (c) (Co-17Re-23Cr-3Si, 7-stündige Glühung bei 1100°C in Luft) mit Bild 4.43 (Co-17Re-23Cr-3Si, 48-stündige Glühung bei 1100°C in Luft) können deutliche Unterschiede im Oxidschichtaufbau festgestellt werden. Während in einigen Bereichen die Cr_2O_3 -Schicht auch nach der 48-stündigen Glühung erhalten ist (Bild 4.43 links), zeigen andere Bereiche eine komplexe dreischichtige Struktur, die typisch für die jeweilige Legierung ohne Si-Anteil ist (Bild 4.43 Mitte und rechts). Die Umwandlung der während der kurzen Auslagerungszeiten ausgebildeten Cr_2O_3 -Schicht zur komplexen Schicht nach längeren Glühzeiten, bestehend aus drei verschiedenen Oxiden, erklärt sich über den Schädigungsmechanismus einer bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ausgebildeten Cr_2O_3 -Schicht (siehe Kapitel 4.5).

Bild 4.43: Inhomogenität in der Oxidschicht der Legierung Co-17Re-23Cr-3Si ($T=1100^\circ\text{C}$, $t=48\text{h}$, Laborluft)

Zwar ist mit steigendem Si-Anteil ein deutlich positiver Effekt auf das Oxidationsverhalten der Co-Re-Cr-Legierungen erkennbar, jedoch konnte die Bildung einer schützenden SiO_2 - bzw. Cr_2O_3 -Schicht, die die Verdampfung von Re-Oxiden nachhaltig verhindert, nicht sichergestellt werden. Aus diesem Grund führten die weiteren Überlegungen zu einer weiteren Erhöhung der Chromkonzentration, um die positive Wirkung von Silizium zu unterstützen.

In Bild 4.44 sind die thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen zusammengestellt, die sich bei Proben der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si während 100-stündiger Glühbehandlung bei 1000°C und 1100°C in Luft ergaben. Diese Legierung stellt die erste Co-Re-Basislegierung dar, bei der eine Massezunahme detektiert wurde. Die für die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si gemessenen relativ niedrigen Oxidationsraten sind auf eine dünne, schützende Oxidschicht zurückzuführen.

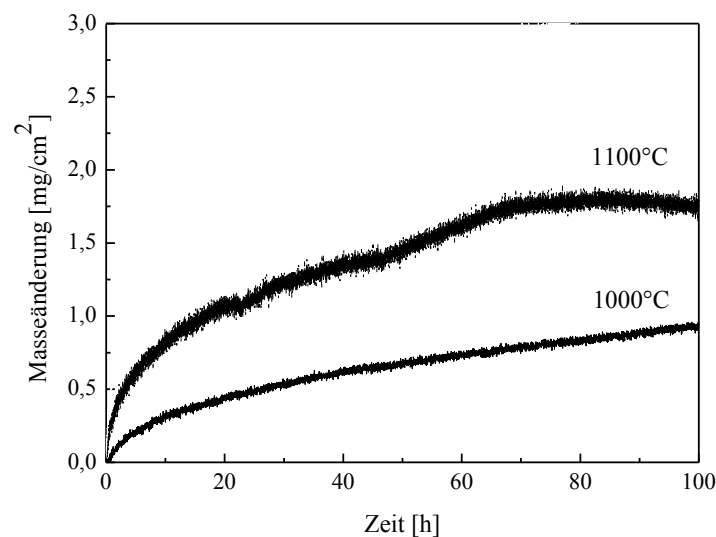


Bild 4.44: Masseänderung der Modelllegierung Co-17Re-30Cr-2Si während der Auslagerung in Laborluft bei 1000°C und 1100°C

Um die relevanten Oxidationsmechanismen aufzuklären, wurden die auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si ausgebildeten Phasen nach unterschiedlich langen Glühzeiten identifiziert. Bild 4.45 zeigt exemplarisch die Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si nach 15-minütiger Auslagerung in Luft bei 1100°C. Die inhomogen oxidierte Oberfläche deutet auf die Ausbildung verschiedener Oxide hin, die mittels röntgendiffraktografischer Analyse bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

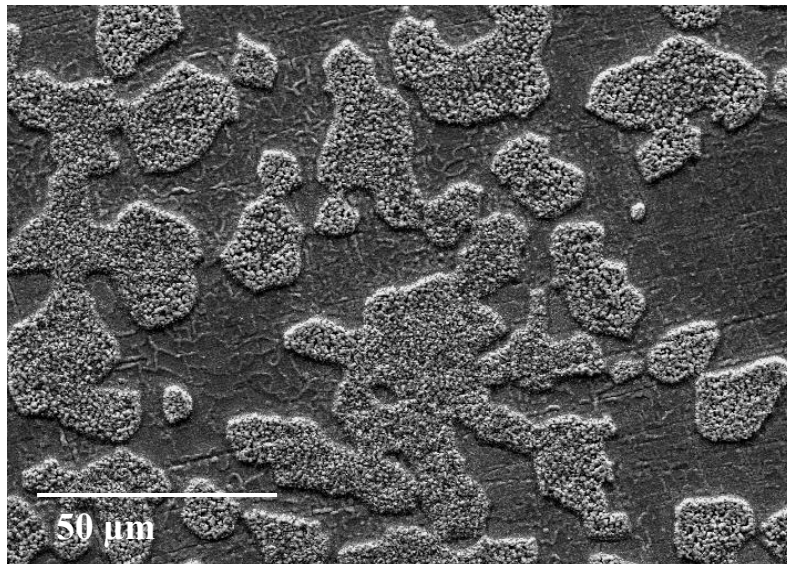


Bild 4.45: Oberfläche der Modelllegierung Co-17Re-30Cr-2Si ($T=1100^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$, Laborluft)

Die Phasenanalyse der Probenoberflächen nach kurzen Auslagerungszeiten (bis 30min) zeigt, dass sich vier verschiedene Oxide (CoO , Co_3O_4 , CoCr_2O_4 , Cr_2O_3) auf der Oberfläche bilden. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass das Oxid Co_3O_4 bei 1000°C nicht stabil ist (siehe Bild 4.32 (a)). Co_3O_4 bildet sich lediglich im Temperaturintervall von 400 bis 900°C [17]. Die Ausbildung des Oxids Co_3O_4 auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si während der Auslagerung in Luft bei 1000°C lässt sich durch das kurzzeitige Absinken der Temperatur infolge des Öffnens der Ofentür in der Aufheizphase und der Trägheit des Ofenheizelements beim Nachregeln der Temperatur erklären. Lange Auslagerungszeiten (48h) sind dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht aus zwei Oxiden, CoCr_2O_4 und Cr_2O_3 , besteht. Das während kurzer Auslagerungszeiten ausgebildete Oxid CoO reagiert mit Cr_2O_3 zu CoCr_2O_4 nach der im Kapitel 4.5 vorgeschlagenen Gleichung (4.5).

Untersuchungen von Probenquerschliffen der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si bestätigen die Ausbildung der gemischten Oxidschicht, die aus zwei verschiedenen Oxiden besteht. Die Schicht und die inneren Ausscheidungen, die als Si-Oxid mittels EDX-Analyse identifiziert wurden, sind in Bild 4.46 dargestellt.

Tabelle 4.3: Ausgebildete Oxide auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si

Auslagerungszeit	Ausgebildete Phasen
7min	CoO, Co ₃ O ₄ , CoCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃
15min	CoO, Co ₃ O ₄ , CoCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃
30min	CoO, Co ₃ O ₄ , CoCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃
48h	CoCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃

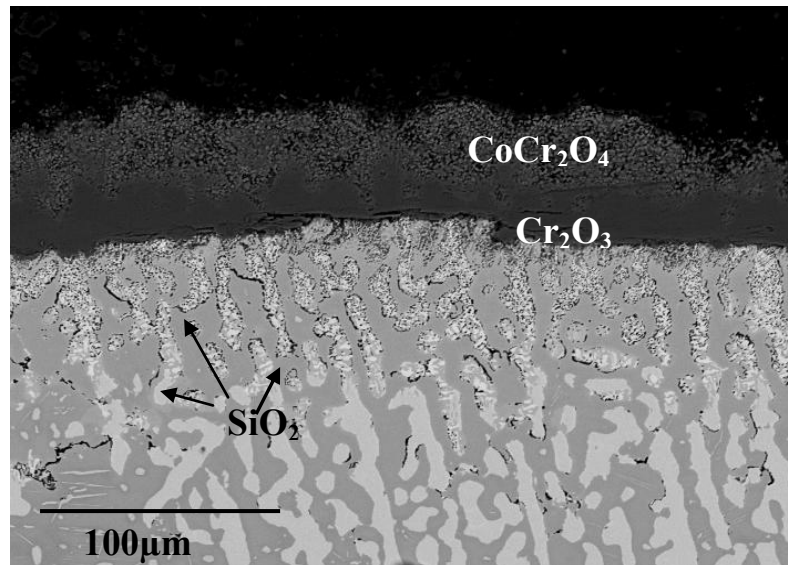


Bild 4.46: REM-Querschliffaufnahme der Modelllegierung Co-17Re-30Cr-2Si (T=1000°C, t=72h, Laborluft)

Zusätzlich erfolgten transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Identifizierung der während der Auslagerung in Luft entstandenen inneren Ausscheidungen der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si. Diese wurden an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Mittels FIB wurde für die transmissionselektronen-mikroskopischen Untersuchungen eine Lamelle aus dem Bereich an der Phasengrenze Oxid/Substrat mit den zu identifizierenden inneren Ausscheidungen herausgeschnitten. Bild 4.47 (a) zeigt den für diese Untersuchungen ausgewählten Bereich, während Bild 4.47 (b) die Lamelle während der Präparation zeigt. Zwei Zonen in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze Oxid/Substrat der fertig gestellten Lamelle wurden für die EDX-Analysen ausgewählt (siehe Bild 4.47 (c)).

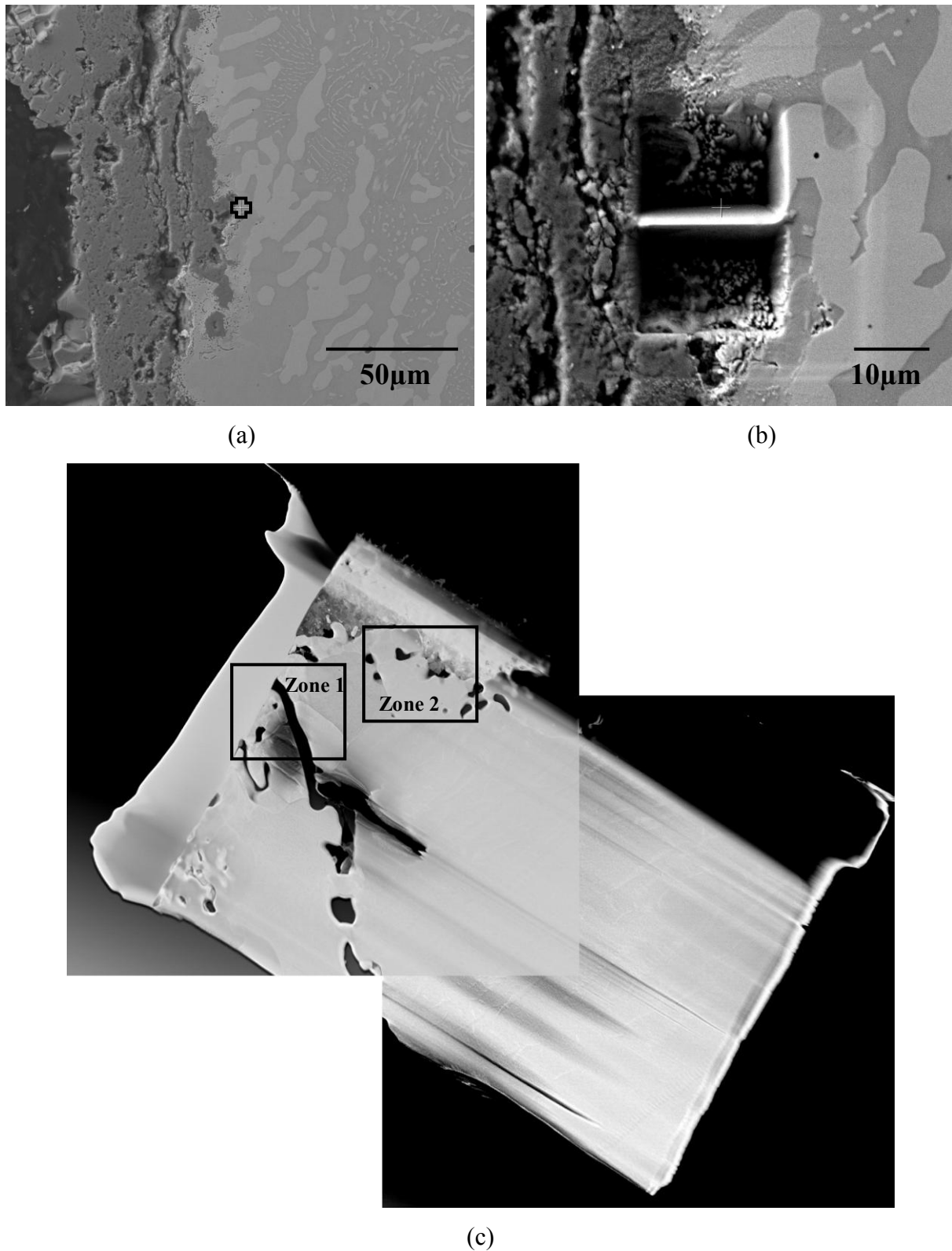


Bild 4.47: Lamellenpräparation an der Phasengrenze Oxid/Substrat der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si nach der Auslagerung in Luft bei 1000°C für 30h; (a) Lamellenposition, (b) Schneiden der Lamelle, (c) Positionen der zu untersuchenden Zonen

Die Ergebnisse der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, die in den Bildern 4.48 (a) bis (e) und 4.49 (a) bis (e) dargestellt sind, zeigten, dass sich unterhalb einer dichten Cr_2O_3 -Oxidschicht eine Zone von SiO_2 -Ausscheidungen ausbildet. Dies ergaben die Analysen für die Punkte 1 und 2 in Bild 4.48 (a) und für die Punkte 1 und 2 in Bild 4.49 (a) (siehe Bild 4.48 (b) und (c) sowie Bild 4.49 (b) und (c)). Das ausgebildete Siliziumoxid variiert in seiner Morphologie von relativ kleinen blockigen bis etwas länglichen nadelförmigen Ausscheidungen. Die chemischen Analysen der Punkte 3 und 4 in Bild 4.48 (a) und des Punkte 3 in Bild 4.49 (a) ergeben, dass es sich um Co-Re-Cr-Matrix handelt (siehe Bild 4.48 (d) und (e) sowie Bild 4.49 (d)). Die chemische Analyse von Punkt 4 der feinkörnigen Phase in Bild 4.49 (a) deutet auf Cr_2O_3 hin (siehe Bild 4.49 (e)), was durch die röntgenographischen Messungen zur Phasenidentifizierung der äußeren Oxidschicht bestätigt wird.

Die Anwendung der im vorigen Unterkapitel beschriebenen Voroxidationsmethode erschien bei der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si ebenso zweckmäßig, wie Bild 4.50 verdeutlicht. Nach einer nach der Voroxidation bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck folgenden 100-stündigen Auslagerung in Luft konnte keine Masseabnahme detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die während der Voroxidation ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht auch bei hohen Sauerstoffaktivitäten stabil bleibt.

Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten ebenso keine Schädigung der kompakten und dichten Cr_2O_3 -Schicht; allerdings wurde eine ausgeprägte Zone der inneren Oxidation von Si beobachtet (s. Bild 4.51). Der im linken Teil des Bildes zu sehende Riss entlang der σ -Phase kann, wie in Kapiteln 4.4 und 4.5 gezeigt wurde, die Stabilität der Cr_2O_3 -Schicht beeinträchtigen. Die Ausbildung von Rissen in Co-Re-Legierungen mit hohem Cr-Gehalt stellt ein Problem sowohl für die Oxidationsbeständigkeit als auch für die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungsklasse dar, das in Zukunft zu lösen ist.

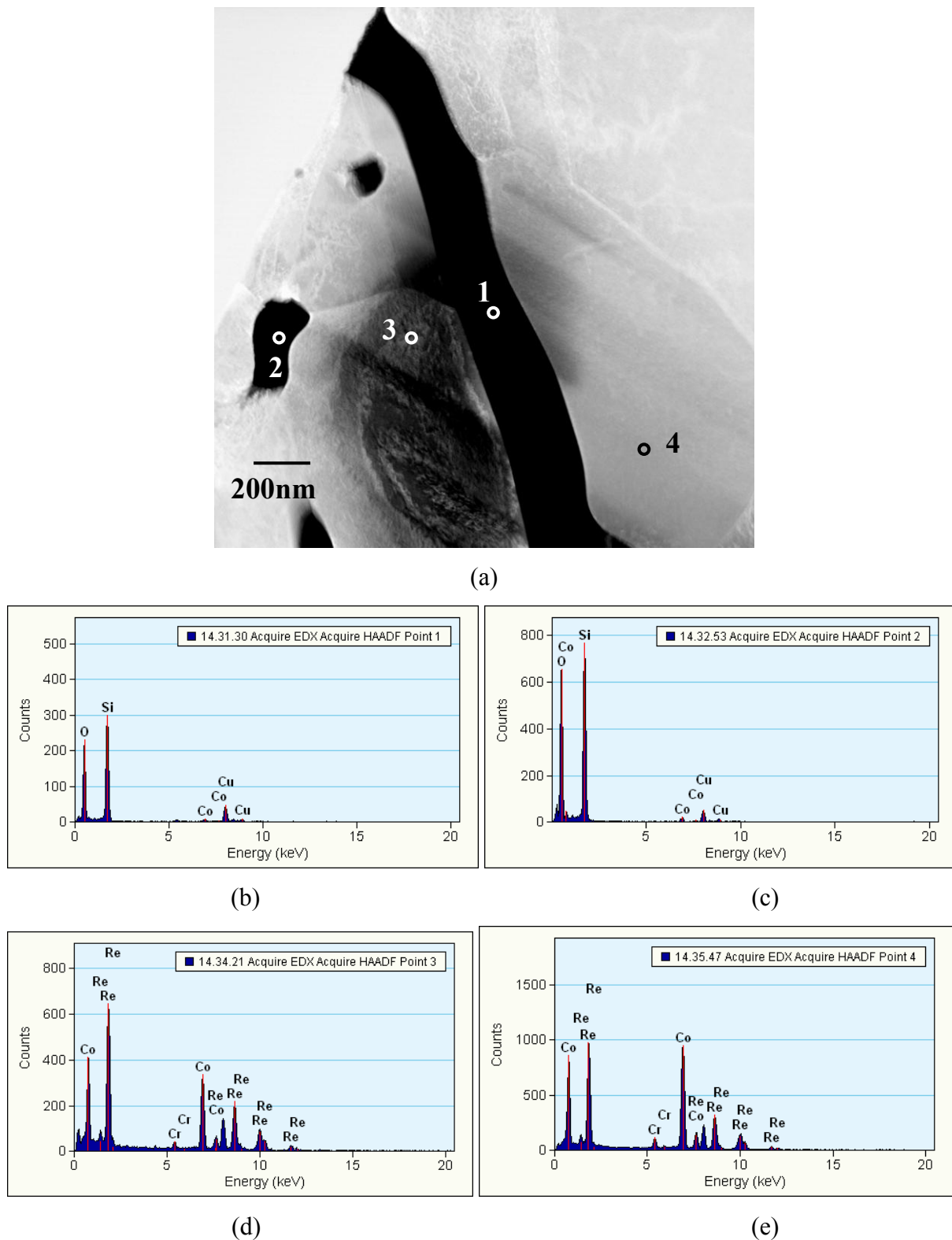
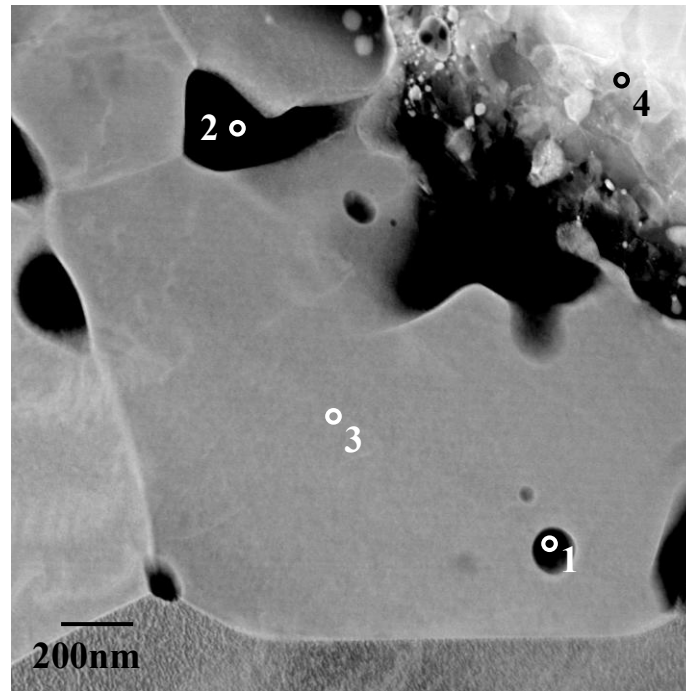
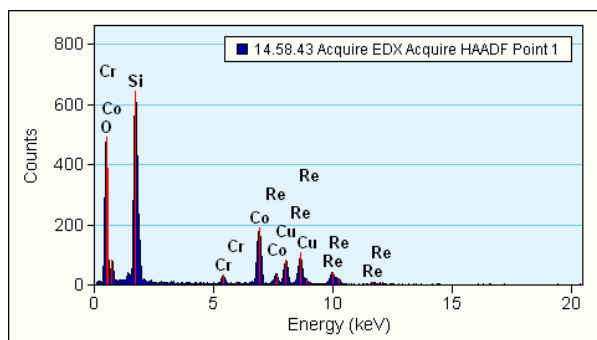


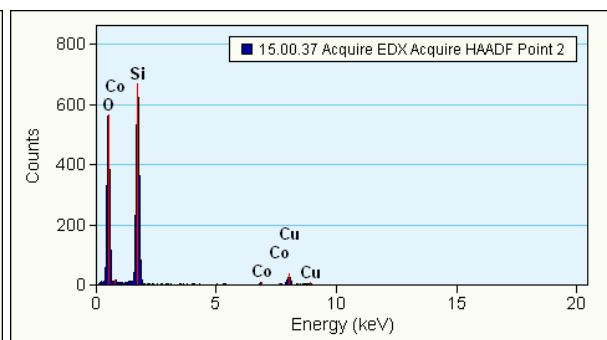
Bild 4.48: TEM-Untersuchungen der Zone 1 der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si nach der Auslagerung in Luft bei 1000°C für 30h; (a) TEM-Aufnahme, (b) chemische Analyse von Punkt 1, (c) Punkt 2, (d) Punkt 3 und (e) Punkt 4



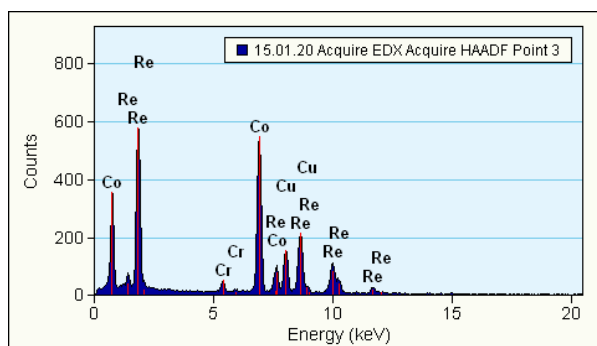
(a)



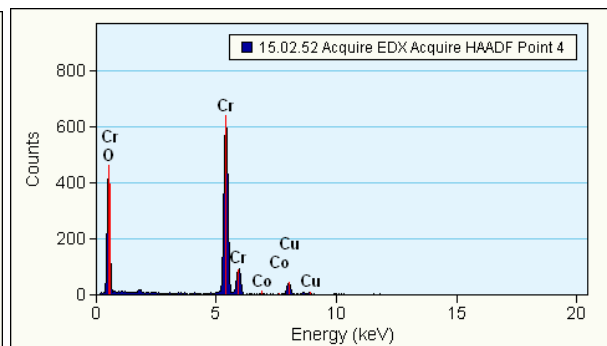
(b)



(c)



(d)



(e)

Bild 4.49: TEM-Untersuchungen der Zone 2 der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si nach der Auslagerung in Luft bei 1000°C für 30h; (a) TEM-Aufnahme, (b) chemische Analyse vom Punkt 1, (c) Punkt 2, (d) Punkt 3 und (e) Punkt 4

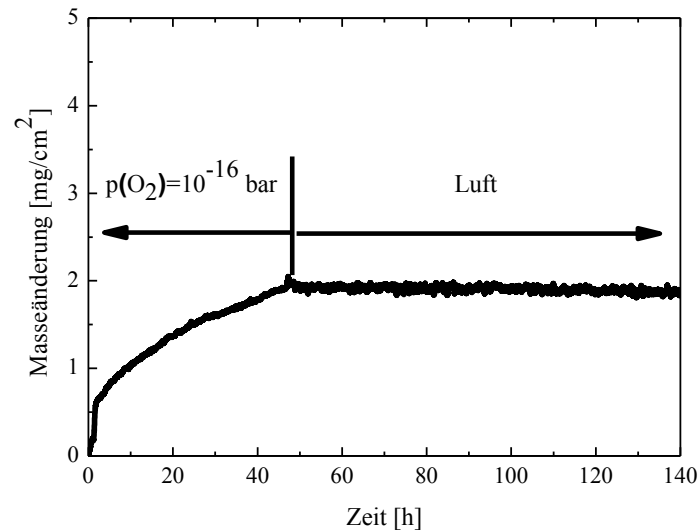


Bild 4.50: Masseänderung der Modelllegierung Co-17Re-30Cr-2Si während der Voroxidation bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck mit nachfolgender isothermer Oxidation in Laborluft bei 1000°C

Die durchgeführten Untersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen mit Si-Anteilen und die anschließende Auswertung der Ergebnisse zeigen, dass sich eine Cr_2O_3 -Schicht mit nachhaltigen schützenden Eigenschaften auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si während der Auslagerung in Luft bei hohen Temperaturen ausbildet, während die Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierungen mit 23 At.% Cr und Si-Gehalten von 1 bis 3 At.% keinen andauernden Schutz bietet. Die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si, deren guter Oxidationswiderstand durch die Hochtemperaturoxidationsversuche in Luft bei 1000°C und 1100°C bestätigt wurde, stellt somit von Seiten der Oxidationsresistenz eine Basis für die Festlegung der chemischen Zusammensetzung der technischen Co-Re-Legierung der ersten Generation dar.

Aus den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Kombination der beiden Oxide Cr_2O_3 und SiO_2 durch Festlegen der geeigneten Cr- und Si-Konzentrationen in der Legierung, deren Werte in weiteren Arbeiten genau bestimmt werden sollten, eine wirksame Barriere ergibt, die die Verdampfung von Re-Oxiden unterbindet und demzufolge eine Schädigung vom metallischen Substrat verhindert.

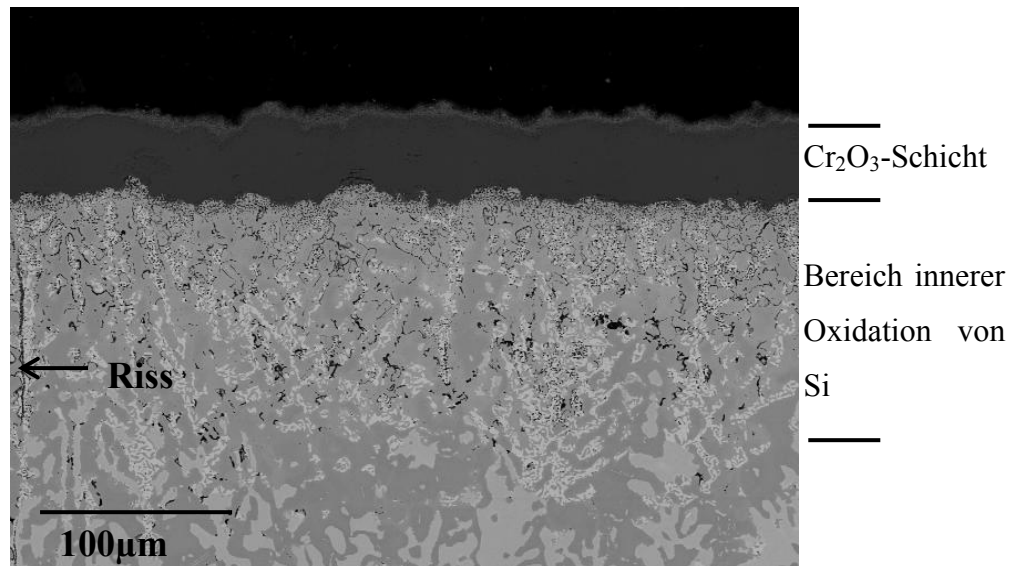


Bild 4.51: REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si nach Auslagerung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und 1000°C für 50h und anschließender Oxidation in Luft bei 1000°C für 100h

5. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

5.1. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel werden die gewonnenen Erkenntnisse über das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen gegenübergestellt und zusammenfassend bewertet. Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten wird vor allem der Einfluss von einzelnen Legierungselementen sowie der Umgebungsbedingungen auf das Oxidationsverhalten der zu untersuchenden Legierungen diskutiert.

5.1.1. Re-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Cr-Modelllegierungen

Die durchgeführten Experimente an Co-Cr- und Co-Re-Cr-Modelllegierungen haben gezeigt, dass sich eine Re-Zugabe von 17 At.% in eine binäre Legierung Co-23Cr auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten negativ auswirkt. Sowohl bei der Legierung Co-23Cr als auch bei der Legierung Co-17Re-23Cr konnte keine kompakte Cr_2O_3 -Schicht festgestellt werden. Der Oxidationsprozess bei der Legierung Co-23Cr äußerte sich in der Ausbildung nicht schützender Oxidschichten (dicker CoO-, poröser CoCr_2O_4 - und diskontinuierlicher Cr_2O_3 -Schichten), während die Ausbildung einer dicken und porösen CoO-Schicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr dazu führte, dass die Verdampfung der während der Oxidation gebildeten Re-Oxide nicht unterbindet werden konnte (siehe Bild 5.1 (Auszug aus Bild 4.10 (b) und 4.5)). Die Unterschiede in den Oxidationsmechanismen der Legierung Co-23Cr und der Legierung Co-17Re-23Cr-Legierung sind in Bild 5.2 schematisch dargestellt.

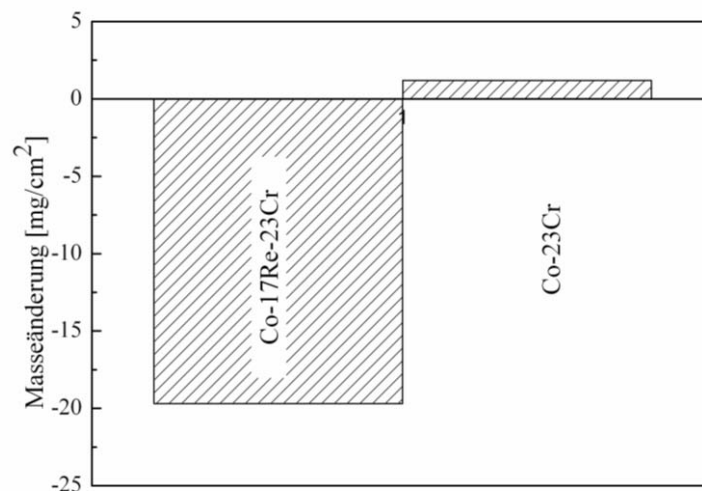


Bild 5.1: Re-Effekt bei gleich bleibendem Cr-Gehalt auf die Masseänderung während isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C nach 7h

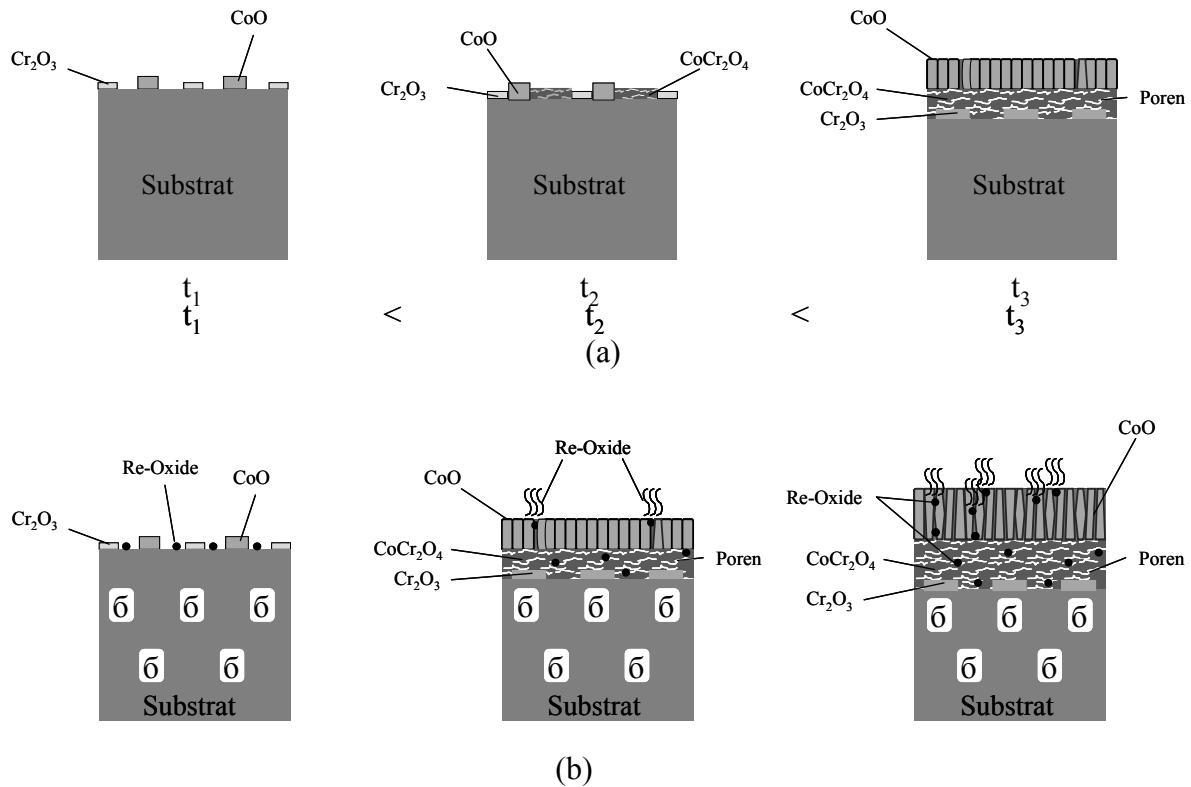


Bild 5.2: Oxidationsschemen der Co-Re-Modelllegierungen: (a) Legierung Co-23Cr und (b) Legierung Co-17Re-23Cr

5.1.2. Cr-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen

Die Untersuchungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen haben gezeigt, dass mit zunehmendem Cr-Gehalt die Abdampftrate von Re-Oxiden abnimmt. Die Zusammenstellung der Masseverluste der Legierungen Co-17Re, Co-17Re-23Cr und Co-17Re-30Cr nach einer 72-stündigen Glühung in Luft zeigt dies deutlich in Bild 5.3 (Auszug aus Bild 4.9 (c)).

Die Zugabe von 23 At.% Cr zur binären Co-17Re-Legierung ist mit einem prinzipiell geänderten Aufbau der Oxiddeckschicht verbunden. Die Unterschiede in den Oxidationsmechanismen der binären Co-17Re-Legierung und der ternären Co-Re-Cr-Legierung sind in Bild 5.4 schematisch dargestellt. Während auf der Oberfläche der Co-17Re-Legierung eine dicke und poröse CoO-Schicht vorliegt, bildet sich unter einer CoO-Schicht und darunterliegender CoCr_2O_4 auf der Grenzfläche zum Substrat der chromhaltigen Legierungen eine Cr_2O_3 -Schicht. Die Cr_2O_3 -Schicht ist bei einem höheren Chromgehalt von 30 At.% zwar kontinuierlicher, aber nicht vollständig dicht und bietet somit keinen Schutz gegen Hochtemperaturoxidation.

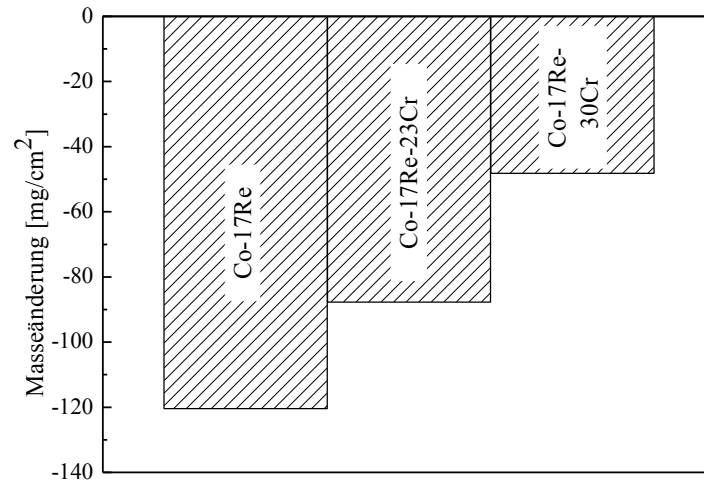


Bild 5.3: Cr-Effekt bei den Co-Re-Modelllegierungen während isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C nach 72h

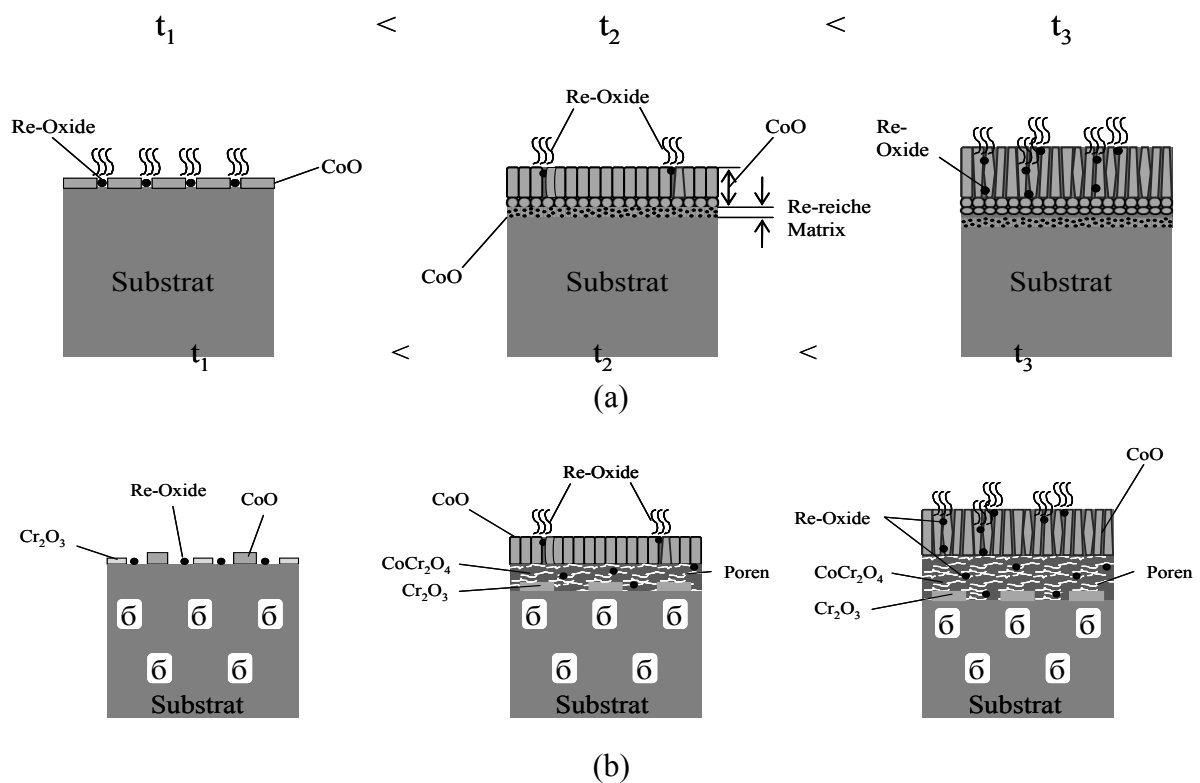


Bild 5.4: Oxidationsschemen der Co-Re-Modelllegierungen: (a) binäre Legierung Co-17Re und (b) ternäre Legierung Co-17Re-23/30Cr

5.1.3. C-Effekt auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen

Einer der angestrebten Verfestigungsmechanismen in Co-Re-Cr-Modelllegierungen stellt die Teilchenhärtung durch Karbide dar. Die Ausbildung der Karbide vom Typ Cr_{23}C_6 wird durch die Zugabe von Kohlenstoff zu den drei ternären Co-Re-Cr-Legierungen erreicht. In Bild 5.5 (Auszug aus Bild 4.9 (c)) sind die Masseänderungen der zwei C-freien ternären Legierungen und zwei C-haltigen quaternären Legierungen, jeweils mit zwei verschiedenen Cr-Gehalten, nach einer isothermen 72-stündigen Glühung in Luft gegenübergestellt. Der Vergleich der jeweiligen Werte des Gewichtsverlustes zeigt keinen signifikanten Unterschied im Oxidationsverhalten der C-freien und C-haltigen Co-Re-Cr-Modelllegierungen nach 72-stündiger Auslagerung in Luft. Der nach kurzen Auslagerungszeiten beobachtete leichte, positive Effekt der C-Zugabe zu den Co-Re-Cr-Legierungen, der im Kapitel 4.3.3 diskutiert wurde, verliert für lange Glühzeiten an Bedeutung und kann demzufolge im Hinblick auf die Oxidationsresistenz der Co-Re-Modelllegierung vernachlässigt werden.

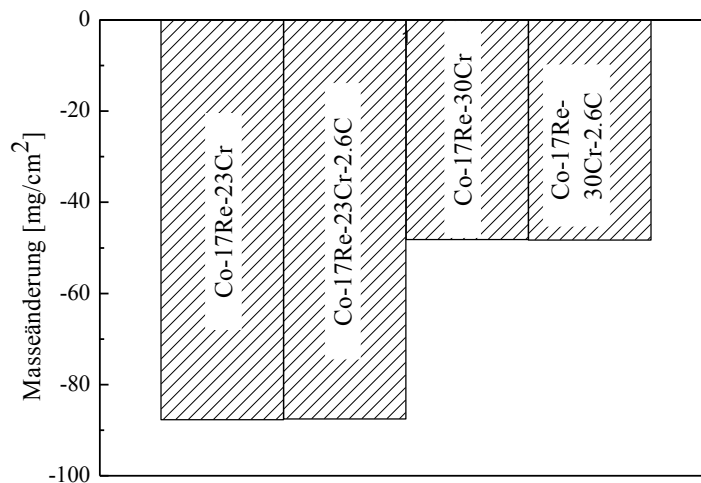


Bild 5.5: C-Effekt bei den Co-Re-Modelllegierungen während der isothermen Auslagerung in Laborluft bei 1000°C nach 72h

5.1.4. Oxidationsverhalten von Co-Re-Modelllegierungen mit variiertem Cr/Si-Verhältnis

Die Hochtemperaturoxidationsuntersuchungen an ternären Co-Re-Cr-Modelllegierungen haben gezeigt, dass die ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht selbst bei hohen Chromgehalten nicht vollständig dicht und dementsprechend nicht schützend ist. Eine signifikante Verbesserung der Oxidationsresistenz der Co-Re-Modelllegierungen wurde durch die synergetische Wirkung von

Chrom und Silizium erzielt. Die kontinuierliche positive Wirkung der Si-Zugabe zu der Modelllegierung Co-17Re-23Cr zeigt Bild 5.6 (Auszug aus Bild 4.41).

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen erlauben die Aussage, dass Si die Keimbildung von Cr_2O_3 im reaktionskontrollierten Übergangstadium der Oxidation unterstützt und die schnelle Ausbildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schicht ermöglicht, die das Abdampfen von Re-Oxiden verhindert. Zwar wurde ein deutlich positiver Effekt mit steigendem Si-Anteil für das Oxidationsverhalten der Co-Re-Modelllegierungen mit einem konstanten Cr-Gehalt von 23 At.% nachgewiesen, jedoch konnte die Bildung einer nachhaltig schützenden SiO_2 - bzw. Cr_2O_3 -Schicht für diese Legierungen nicht sicher gestellt werden. Die mikrostrukturellen Untersuchungen zeigten, dass selbst die ausgebildete Cr_2O_3 -Schicht bei der Legierung mit einem hohen Si-Gehalt von 3 At.% nicht nachhaltig stabil bleibt.

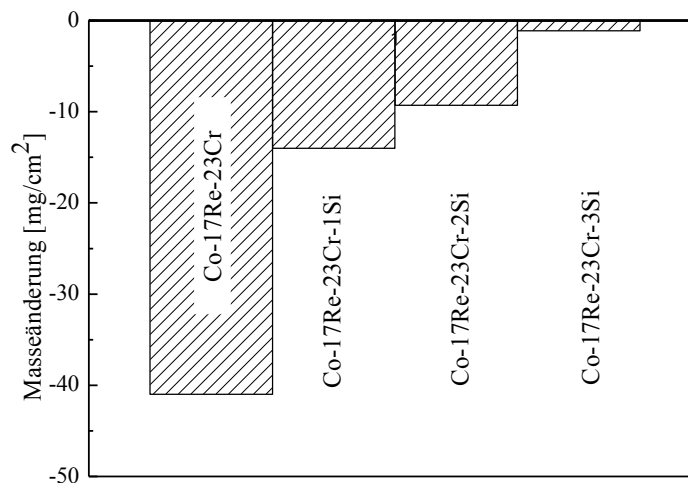


Bild 5.6: Si-Effekt bei gleich bleibendem Cr-Gehalt der Co-Re-Modelllegierungen nach der isothermen Auslagerung in Laborluft bei 1000°C für 30h

Eine Erhöhung der Cr-Konzentration auf 30 At.% für die Unterstützung der positiven Wirkung von Si in der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si resultierte in der Ausbildung einer nachhaltig schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Der entscheidende positive Effekt der Erhöhung des Cr-Gehalts von 23 At.% auf 30 At.% bei konstant gehaltenem Si-Gehalt von 2 At.% verdeutlicht Bild 5.7 (Auszug aus Bild 4.41 und 4.44). Die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si stellt die erste Co-Re-Basislegierung dar, bei der dank der Ausbildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schicht eine Massezunahme nach dem parabolischen Zeitgesetz festgestellt wurde (siehe auch Bild 4.44).

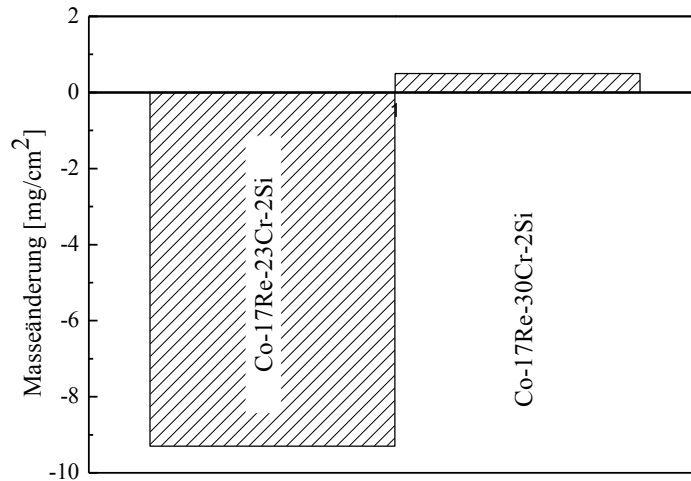


Bild 5.7: Effekt der weiteren Erhöhung des Cr-Gehalts bei gleich bleibendem Si-Gehalt der Co-Re-Modelllegierungen auf die Masseänderung nach der isothermen Auslagerung in Laborluft bei 1000°C für 30h

Die entscheidenden Unterschiede im Oxidationsverhalten der Legierungen Co-17Re-23Cr-(1...3)Si und der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si zeigen sich nicht nur in den während der Oxidation gemessenen Masseänderung sondern auch in den mikrostrukturellen Unterschieden, die in den in Bild 5.6 dargestellten Oxidationsschemen illustriert sind.

Ogleich für die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si während der Auslagerung in Luft eine parabolische Massezunahme detektiert wurde, bleibt die Frage offen, ob diese Legierung hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit mit den heutzutage eingesetzten Ni-Basislegierungen konkurrenzfähig ist. Um diese Frage aufzuklären wurden die thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si und zweier Ni-Basislegierungen in Bild 5.9 gegenübergestellt. Eine niedrige Rate der Massezunahme nach dem parabolischen Zeitgesetz, die auf die Ausbildung einer kompakten Oxiddeckschicht hinweist, wird hier als Maß für den Oxidationswiderstand angesehen.

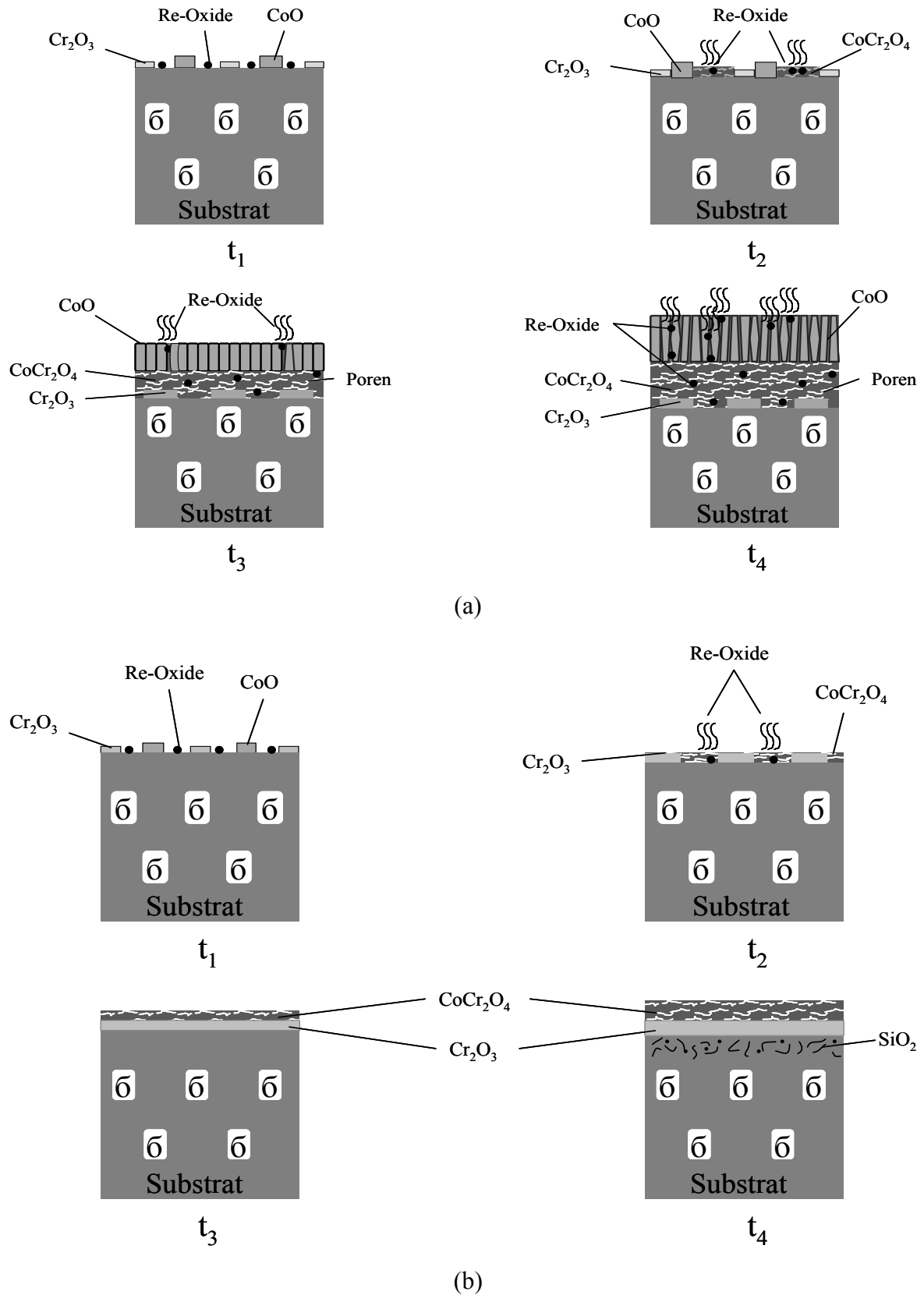


Bild 5.8: Oxidationsschemen der Co-Re-Modelllegierungen mit variiertem Cr/Si-Verhältniss: (a) Co-17Re-23Cr-(1...3)Si-Legierungen und (b) Legierung Co-17Re-30Cr-2Si

Wie aus Bild 5.9 hervorgeht, ist der Massezuwachs der Ni-Basislegierung ET 50N im Vergleich zur Legierung Co-17Re-30Cr-2Si wesentlich höher. Die gemessenen Gewichtsänderungen der zu vergleichenden Legierungen werden durch die Bildung der Oxiddeckschichten und die gleichzeitige innere Oxidation hervorgerufen. Aus der signifikant höheren Massezunahme der Legierung ET 50N lässt sich schließen, dass der aus der Gasphase aufgenommene Sauerstoff zum Aufbau des Oberflächenoxides sowie der inneren Ausscheidungen verbraucht wird. Sowohl eine dicke Oxiddeckschicht, als auch der große Anteil an inneren Ausscheidungen deutet auf eine mäßige Oxidationsresistenz der Legierung ET 50N hin.

Die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si zeigt dagegen eine wesentlich geringere Massezunahme und demzufolge eine bessere Oxidationsresistenz während der isothermen Auslagerung in Luft bei 1000°C. Eine grundsätzliche Aussage über das bessere Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si wäre an dieser Stelle aber voreilig, da isotherme Langzeitversuche sowie thermozyklische Untersuchungen nicht durchgeführt wurden.

Der Verlauf der beiden Kurven, die während der Oxidationsversuche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si und der Ni-Basislegierung CMSX-4 bei 1000°C in Luft aufgenommen wurden, gehorcht dem parabolischen Zeitgesetz. Ein direkter Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeiten der beiden Legierungen wäre nicht völlig korrekt, da die einkristalline Ni-Basislegierung zur Klasse der Aluminiumoxid-Deckschichtbildner gehört, während die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si die Chromoxid-Deckschichtbildner vertritt. Unterschiede hinsichtlich Korrosionsprodukte und Morphologie der äußeren Oxidschicht sowie innerer Ausscheidungen sind ebenso signifikant.

Ungeachtet dessen kann aus dem direkten Vergleich der Oxidationskurven der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si und der Ni-Basislegierung CMSX-4 geschlossen werden, dass die Oxidationsresistenz von beiden Legierungen für das untersuchte Zeitintervall und die betrachtete Temperatur von gleicher Größenordnung ist. Wie bereits oben erwähnt wurde, sollten jedoch isotherme Langzeitversuche sowie zyklische Experimente durchgeführt werden, um die Stabilität der auf der Oberfläche der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si ausgebildeten Deckschicht zu überprüfen.

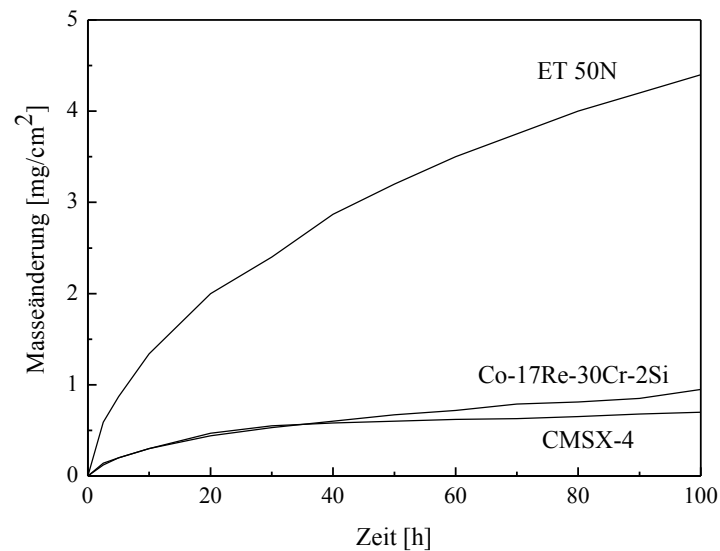


Bild 5.9: Vergleich der Legierung Co-17Re-30Cr-2Si mit zwei Ni-Basislegierungen bei isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1000°C (Daten für die Legierung CMSX-4 wurden aus [127] entnommen)

5.1.5. Oxidationsverhalten in einer sauerstoffarmen Atmosphäre

Ogleich die neuen Co-Re-Legierungen für einen Einsatz bei Temperaturen oberhalb des Anwendungsbereichs der bisher im Hochtemperaturbereich vorwiegend verwendeten Ni-Basissuperlegierungen in sauerstoffreichen Atmosphären, wie z.B. in Luft, entwickelt werden, war es von Interesse, das Oxidationsverhalten in Umgebungsbedingungen mit niedrigen Sauerstoffaktivitäten zu untersuchen, da derartige Bedingungen in technischen Einrichtungen (wie beispielweise Hochtemperaturreaktoren) vorkommen können. In Bild 5.10 sind die thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C und der Ni-Basislegierung IN 617 während der Auslagerung bei 1000°C in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-16} bar zusammengestellt.

Die Oxidationskurven der beiden untersuchten Legierungen zeigen einen Verlauf, der für die Oxidation mit Ausbildung einer deckenden Oxidschicht typisch ist. Die Legierung IN 617 sowie die Legierung Co-17Re-23Cr-2,6C gehören zur Klasse der Chromoxid-Deckschichtbildner. Die Cr_2O_3 -Deckschichten beider Legierungen wachsen vermutlich hauptsächlich durch die Diffusion von Cr-Zwischengitterkationen von der Grenzfläche Substrat/Oxid zur Phasengrenze Oxid/Gas. Daneben wird Sauerstoff mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit über Anionenleerstellen transportiert. Somit ist der Transport durch die Oxidschicht für die Kinetik des Wachstums geschwindigkeitsbestimmend. Die für die

Legierung IN 617 etwas höhere Gewichtszunahme wird durch die Oxidation des in der Legierung IN 617 vorhandenen, hochreaktiven Elements Al erklärt. Die Folge sind Ausscheidungen von Al_2O_3 -Partikeln in der Matrix. Nähere Beschreibung der Oxidationskinetik der Legierung IN 617 bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck sowie der Reaktionsprodukte und Morphologie der Oxidschichten findet sich in der entsprechenden Arbeit [112]. Details des Oxidationsmechanismus der Legierung Co-17Re-23Cr-2.6C in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei 1000°C wurden in Kapitel 4.4 diskutiert. Bild 5.11 zeigt schematisch das Oxidationsverhalten von ternären und quaternären Co-Re-Cr-(C)-Legierungen in sauerstoffarmer Atmosphäre.

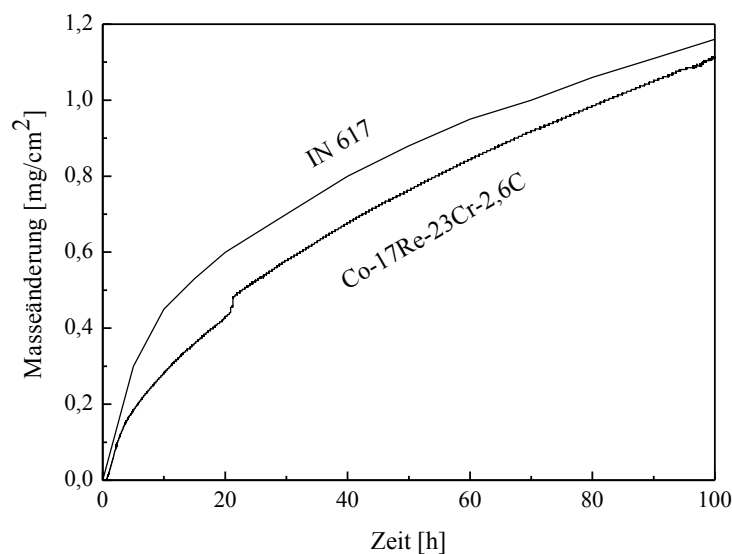


Bild 5.10: Vergleich der Legierung Co-17Re-23Cr-2,6C mit der Ni-Basislegierung IN 617 bei isothermer Auslagerung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei 1000°C (Daten für die Legierung IN 617 wurden aus [112] entnommen)

Die für die Legierungen IN 617 und Co-17Re-23Cr-2,6C identifizierten Oxidationsmechanismen sind sehr ähnlich. Der vorwiegende Cr-Transport aus der σ -Phase bei der Legierung Co-17Re-23Cr-2,6C (siehe Kapitel 4.4) und die inneren Ausscheidungen von Al_2O_3 -Partikeln bei der Legierung IN 617 scheinen die wesentlichen Unterschiede bei der stationären Oxidation in einer sauerstoffarmen Atmosphäre zu sein. Im Hinblick auf die Oxidationskinetik zeigt demzufolge ein Vertreter der neu entwickelten Co-Re-Basislegierungen (die Legierung Co-17Re-23Cr-2,6C) im Vergleich zu einer gängigen Ni-Basislegierung sogar etwas bessere Oxidationsresistenz in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei 1000°C .

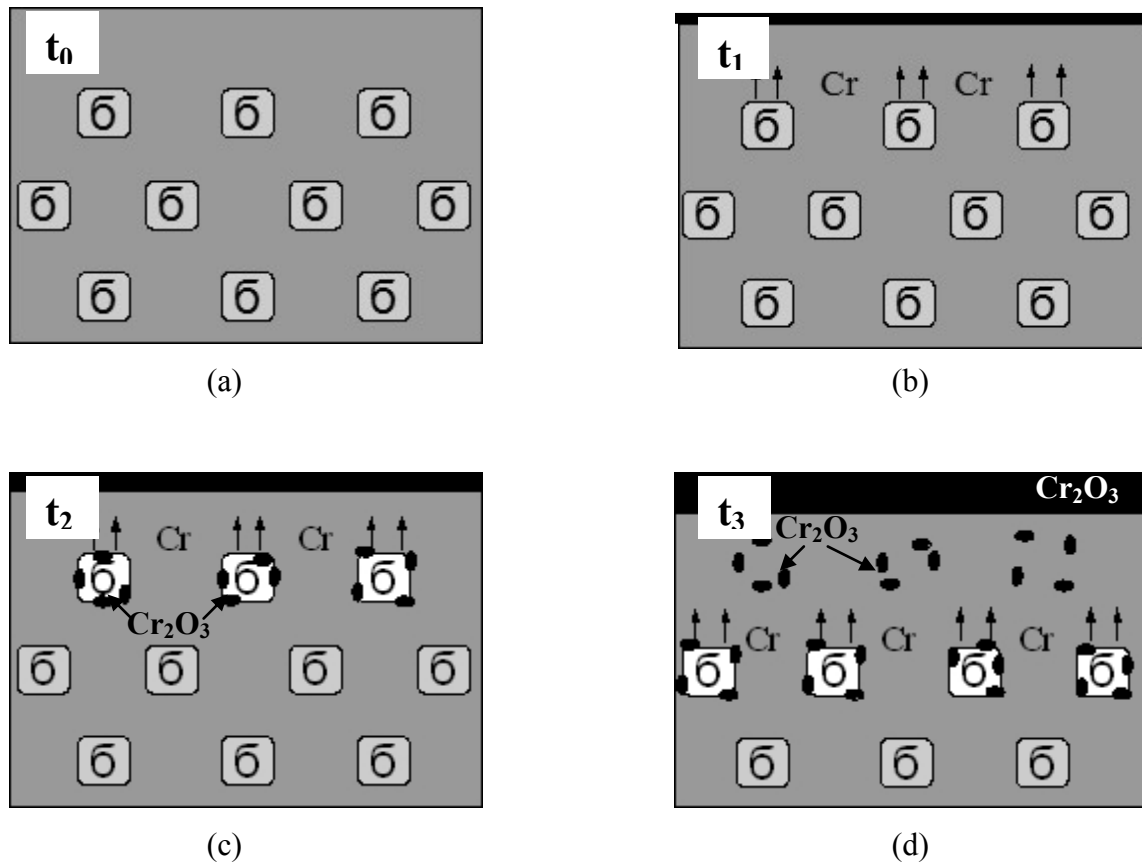


Bild 5.11: Schematische Darstellung der Oxidation von ternären und quaternären Co-Re-Cr(C)-Legierungen in einer sauerstoffarmen Atmosphäre ($t_0 < t_1 < t_2 < t_3$)

5.2. Ausblick

In diesem Abschnitt werden die Schwerpunkte der weiteren Entwicklung von Co-Re-Basislegierungen hinsichtlich der weiteren Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit zusammengefasst.

Ergebnisse der Oxidationsuntersuchungen an den Legierungssystemen Co-Re, Co-Re-Cr und Co-Re-Cr-C zeigten schwache Oxidationsbeständigkeit in Luft bei hohen Temperaturen in Form von massivem Masseverlust infolge der Abdampfung von Re-Oxiden. Die Literatur bietet umfassende Informationen zu Methoden zur Steigerung der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit, die für viele Hochtemperaturwerkstoffe erfolgreich umgesetzt wurden und deren Anwendung beim System Co-Re zukunftsweisend sein kann.

Es ist allgemein bekannt, dass Si in Konzentration von etwa 0,5...3 Masse-% sowohl das isotherme als auch das zyklische Oxidationsverhalten der Superlegierungen verbessert. Dies wird oft mit der Bildung einer SiO₂-Schicht erklärt, was offenbar nicht die einzige Ursache für den Si-Effekt darstellt. In Kapitel 4.6 wurden die in der Literatur für diesen Effekt vorgeschlagenen verschiedenen Mechanismen diskutiert, deren relative Bedeutung je nach Werkstoff und Bedingung variieren kann. Die Untersuchungsergebnisse des Si-Effekts bezogen auf die Oxidationsresistenz einer Co-Re-Cr-Legierung erwiesen sich ebenso als deutlich positiv (siehe Kapitel 4.6), jedoch besteht ein Bedarf an weiteren Untersuchungen zur Optimierung des Verhältnisses Cr/Si, was eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit für eine Co-Re-Legierung der ersten Generation gewährleisten würde.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beruht auf dem Zulegieren von Al. Al₂O₃ zählt zu den für die Ausbildung einer schützenden Schicht besonders wichtigen Oxiden. Dank des günstigen PBW-Werts zeichnet sich Al₂O₃ durch eine sehr hohe Schutzwirkung aus. Darüber hinaus weist dieses Oxid nur eine sehr geringe Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung auf; die Diffusionsraten in Al₂O₃-Schichten sind daher gering. Es ist allgemein bekannt, dass Cr und Al (ebenso wie Cr und Si) synergistisch wirken, sodass die Bildung einer Al₂O₃-Schicht, wenn die Legierung Cr enthält, bereits bei niedrigen Al-Konzentrationen erfolgen kann. Hierbei gilt anzumerken, dass eine Al₂O₃-Schicht ihre schützende Eigenschaften ebenfalls bei extrem hohen Temperaturen aufrechterhält, was für eine Anwendung der neuen Hochtemperaturwerkstoffe bei Temperaturen bis zu 1200°C von besonderer Bedeutung ist [88]. Eine der Herausforderungen zur Planung der Untersuchungen von Al-haltigen Co-Re-Basislegierungen stellt das Einfügen des Elements Al in die thermodynamische Datenbank dar, da sich nur wenige Arbeiten zum Erstellen des binären Re-Al Zustandsdiagramms finden [128,129].

In zukünftigen Arbeiten soll ein weiteres Konzept verfolgt werden, bei dem eine Übertragung der im Mo-Si-B-System wirksamen Mechanismen stattfinden soll. Flüssige Oxide bilden sich bei Mo bereits bei mittleren Temperaturen. Ab etwa 750°C verdampfen die MoO₃-Kristalle und hinterlassen Poren/Hohlräume in der an der Oberfläche gebildeten SiO₂-Schicht. Ob sich die Schicht zu einer Passivschicht schließen kann, hängt maßgeblich von ihrer Viskosität ab, welche ihrerseits vom B/Si-Verhältnis bestimmt wird, da Bor die Viskosität reduziert. Schließt sich die Borosilikatschicht, dann bestimmt der Sauerstofftransport durch die Schicht die weitere

Oxidation. Die grundlegenden Oxidationsmechanismen im System Mo-Si-B wurden von Burk ausführlich diskutiert [34].

Eine der kritischsten Betriebsbedingungen stellen temperaturzyklische Beanspruchungen dar, die in Zukunft ebenfalls eingehend untersucht werden sollten. Bei temperaturzyklischer Hochtemperaturoxidation kann es durch die Schichtabplatzung zu ähnlich katastrophalem Materialabtrag kommen wie im Falle flüchtiger Oxidbildung. Die Schutzschichthaftung lässt sich durch die Zugabe so genannter Aktivelemente (Y, Ce, Zr) verbessern. Über die Mechanismen dieses Effektes gibt es zahlreiche Theorien, die von vielen Autoren für verschiedene Legierungssysteme ausführlich diskutiert wurden [130,131].

Die Eingrenzung sinnvoller Legierungsgehalte wird, wie in der Vergangenheit, durch thermodynamische Berechnungen unterstützt, die bereits im Vorfeld Aussagen zur Phasenentwicklung in Abhängigkeit von den hier zu untersuchenden Legierungselementen und Versuchsbedingungen zulassen. Die erzielten thermodynamischen und kinetischen Daten bilden zusammen mit den Erkenntnissen aus der detaillierten Analyse des Aufbaus der oxidationsbeeinflussten Randzone die Grundlage für eine computergestützte, realitätsnahe Simulation des Reaktionsgeschehens. Die Kombination aus experimentellen Ergebnissen und numerischen Parameterstudien soll Verbesserungsmöglichkeiten hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Mikrostruktur der Legierungen auf Co-Re-Basis aufzeigen und letztlich zu verbesserten Entwicklungsstufen der neuen Hochtemperaturwerkstoffe führen, auf deren Grundlage erste für technische Anwendungen interessante Legierungs-Prototypen abgeleitet werden können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Maßnahmen zur Sicherstellung einer guten Oxidationsbeständigkeit können natürlich nicht losgelöst vom mechanischen Verhalten gesehen werden. Deswegen kommt der mikrostrukturellen Charakterisierung eine große Bedeutung zu, und es ist deshalb auch eine zentrale Aufgabe, kritisch zu bewerten, ob auf Grund der sich einstellenden Mikrostruktur mit günstigen mechanischen Eigenschaften zu rechnen ist, bzw. welche Grenzen hinsichtlich des zulässigen Legierungsgehaltes gegebenenfalls einzuhalten sind. Dabei wird es maßgeblich darum gehen, inwiefern die Gefügestabilität und das Hochtemperaturverformungsverhalten durch die für den Oxidationsschutz benötigten Elemente beeinflusst werden. Mit Hilfe dieser Ergebnisse soll eine Aussage getroffen werden, welcher Oxidationsschutzmechanismus sich am besten für Co-Re-Basislegierungen eignet.

Bild 5.12 fasst die Entwicklung einer technischen Co-Re-Basislegierung der ersten Generation anhand der bereits untersuchten sowie der in Zukunft zu entwickelnden Legierungen zusammen. Der aufgezeigte Entwicklungstrend verdeutlicht eine stetige positive Steigerung der Oxidationsbeständigkeit der neuen Co-Re-Basislegierungen, die die Tür zum Markt der Hochtemperaturlegierungen öffnen sollten, um dort etablierte Werkstoffe auf Nickelbasis zu ersetzen.

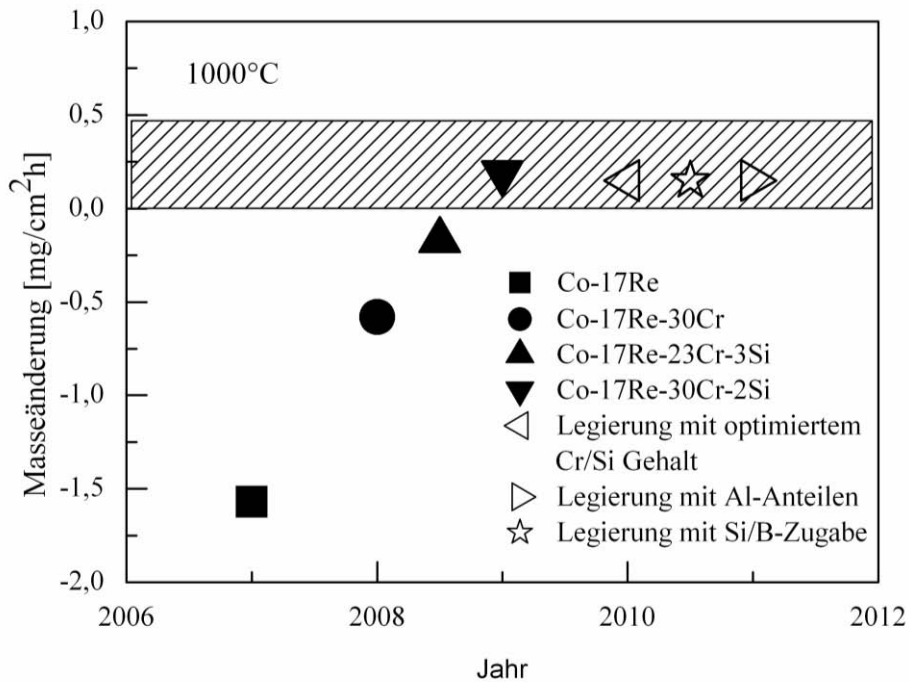


Bild 5.12: Entwicklung einer technischen Co-Re-Basislegierungen der ersten Generation (gefüllte Symbole stehen für die bereits untersuchten Legierungen, leere Symbole stehen für die künftigen Legierungen; der schraffierte Bereich bedeutet die sehr gute Oxidationsbeständigkeit)

6. Zusammenfassung

Nickelbasissuperlegierungen werden in stationären und fliegenden Anwendungen der Gasturbine bei sehr hohen homologen Temperaturen T/T_M betrieben. Die Betriebstemperaturen sind jedoch wegen des gegebenen Schmelzpunktes von Ni-Basislegierungen nur noch in inkrementellen Schritten evolutionär, z.B. durch den Einsatz von Superlegierungen der vierten Generation oder aktiver Kühlung, steigerbar. Um den Wirkungsgrad solcher Aggregate signifikant zu steigern, gilt es daher, Werkstoffe zu entwickeln bzw. für einen Einsatz zu ertüchtigen, die bei sonst gleichem Eigenschaftsprofil hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit und mechanischen Eigenschaften deutlich höhere Oberflächentemperaturen zulassen. Eine neue Legierungsklasse auf Co-Re-Basis wurde für einen Einsatz jenseits von 1200°C für hochbeanspruchte Bauteile, wie Gasturbinen-laufschaufeln, entwickelt. Als Teilprojekt der DFG-Forschergruppe „Beyond Ni-Base Superalloys“ verfolgte die vorliegende Arbeit das Ziel, das Hochtemperatur-oxidationsverhalten von Legierungen auf Co-Re-Basis quantitativ zu charakterisieren, physikalisch begründet modellmäßig zu beschreiben und die gewonnenen Erkenntnisse für die weitere Verbesserung der Oxidationseigenschaften durch legierungstechnische Maßnahmen zu verwenden.

Die experimentellen Untersuchungen fokussierten sich auf die Entwicklung eines Grundverständnisses der Oxidationsmechanismen des Co-Re-Legierungssystems anhand kinetischer sowie mikrostruktureller Analysen. Die experimentelle Charakterisierung des Hochtemperaturoxidationsverhaltens vom Co-Re-Legierungssystem wurde durch Glühen in Luft in einem Temperaturbereich von ca. $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ und in sauerstoffreduzierter Atmosphäre bei 1000°C bei sowohl diskontinuierlicher als auch kontinuierlicher Aufzeichnung der Gewichtsänderung durchgeführt. Darüber hinaus erfolgte eine detaillierte Analyse des Aufbaus der oxidationsbeeinflussten Randzone. Zur Unterstützung der experimentellen Seite wurden mit dem Programm FactSage thermodynamische Berechnungen zur Abschätzung der zu erwartenden Phasen in den Legierungen durchgeführt.

Die Legierungen der Systeme Co-Re, Co-Re-Cr und Co-Re-Cr-C zeigten schwache Oxidationsbeständigkeit in Luft bei hohen Temperaturen in Form von massivem Masseverlust infolge der Abdampfung von Re-Oxiden. Die schnell wachsenden, porösen Oxidschichten, die sich auf den Oberflächen ausbilden, wiesen keine schützenden Eigenschaften auf. Die relevanten, die Kinetik der Hochtemperaturoxidation bestimmenden Mechanismen wurden für

diese Legierungssysteme identifiziert. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Strategien zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Legierungen auf Co-Re-Basis entwickelt. Eine Voroxidation der Co-Re-Cr-Legierungen bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck führte zur Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht, die eine weitere massive Oxidation in Luft und insbesondere die Verdampfung von Re-Oxiden bei moderaten Temperaturen verhindern sollte. Zwar bildete sich auf der Oberfläche der Co-Re-Cr-(C)-Legierungen eine dichte Cr_2O_3 -Schicht, allerdings blieb sie bei hohen Sauerstoffaktivitäten nicht anhaltend stabil.

Ein entscheidender Durchbruch konnte durch das Zulegieren von Silizium erzielt werden. Zunächst wurde ein starker positiver Effekt der Si-Zugabe zu der Legierung Co-17Re-23Cr eindeutig nachgewiesen, dieser verlor aber nach langen Auslagerungszeiten an Einfluss. Erst die Steigerung der Cr-Konzentration von 23 At.% auf 30 At.% verstärkte die positive Wirkung von 2 At.% Silizium entscheidend. So zeigte die Legierung Co-17Re-30Cr-2Si sowohl in Luft als auch in einer sauerstoffarmen Atmosphäre eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit, welche sie der Ausbildung von Cr_2O_3 als Schutzschicht und SiO_2 -Ausscheidungen verdankt. Da sich die Kombination von Cr mit Si als extrem positiv für die Hochtemperaturoxidationsresistenz erwies, sollen die geeigneten Konzentrationen von Cr und Si als die Voraussetzung für die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Schicht in den weiteren Untersuchungen festgelegt werden.

Grundsätzlich bestehen drei Wege zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Co-Re-Basislegierungen. Ein Ansatz, das Zulegieren von Chrom in Verbindung mit Silizium, wurde grundlegend analysiert und praktisch erfolgreich umgesetzt. Es besteht aber ein Bedarf an weiteren Untersuchungen zur Optimierung der Cr- und Si-Konzentrationen, welche dann die Oxidationsbeständigkeit einer Co-Re-Basislegierung der ersten Generation gewährleistet. Die zwei anderen Vorgehensweisen, das Zulegieren von Aluminium bzw. von Silizium in Verbindung mit Bor („Mo-Si-B Mechanismus“), sollen in zukünftigen Arbeiten detailliert untersucht werden.

Zukünftig sollen die Entwicklungsbestrebungen von Co-Re-Basis Legierungen mit einem Einsatzpotential „Beyond Ni-Base Superalloys“ gezielt weitergeführt werden. Da die Grundlagenuntersuchungen bereits zur Identifikation eines Legierungssystems mit großem technischen Potential geführt haben, soll die Entwicklung einer technischen Legierung der

ersten Generation vorangetrieben werden und die genaue Legierungschemie festgelegt werden, sodass diese dann intensiv hinsichtlich ihres mechanischen Hochtemperatur-verhaltens und der Oxidationseigenschaften untersucht werden kann. Darüber hinaus sollen die Grundlagenuntersuchungen konsequent fortgeführt werden, um so die metallkundlichen Vorgänge in Co-Re-Basislegierungen noch genauer zu verstehen und darauf aufbauend noch weitergehende Legierungskonzepte entwickeln zu können.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Bräunling, W.J.G.: *Flugzeugtriebwerke*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2009
- [2] Pint, B.A.: High-Temperature Oxidation-Resistant Alloys: Recent Developments in Science and Applications, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **61** (2009) 42
- [3] Szilard, R., Planchon, P., Busby J.: The Case for Extended Nuclear Reactor Operation, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **61** (2009) 24
- [4] Deodeshmukh, V.P., Srivastava, S.K.: The Oxidation Performance of Modern High-Temperature Alloys, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **61** (2009) 56
- [5] Zhao, J-C., Westbrook, J.H.: Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines, *Materials Research Society*, **28** (2003) 622
- [6] Sato, A., Harada, H., Jokokawa, T., Murakumo, T., Koizumi, Y., Kobayashi, T., Imai, H.: The Effects of Ruthenium on the Phase Stability of Forth Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys, *Scripta Materialia*, **54** (2006) 1679
- [7] Razumovskii, I.M., Ruban, A.V., Rasumovsiy, V.I., Logunov, A.V., Larionov, V.N., Ospennikova, O.G., Poklad, V.A., Johansson, B.: New Generation of Ni-Based Superalloys Designed on the Basis of First-Principles Calculations, *Material Science and Engineering*, **497** (2008) 18
- [8] Koizumi, Y., Kobayashi, T., Jianxin, Z., Yokokawa, T., Harada, H., Aoki, Y., Arai, M.: Development of a Next-Generation Ni-base Single Crystal Superalloy, Proceedings of the International Gas Turbine Congress, Tokyo 2003

- [9] Sato, A., Harada, H., Kobayashi, T., Murakumo, T., Zhang, J., Yokokawa, T: A 5th Generation Ni-Base Single Crystal Superalloy Designed for the Combination of Excellent Oxidation Resistance and Creep Strength at Elevated Temperatures, *Journal of the Japan Institute of Metals*, **70** (2006) 196
- [10] Ashbrook, R.L., Hoffman, C., Sandrock, G.D., Dreshfield, L.: *Development of a Cobalt-Tungsten Ferromagnetic, High-Temperature, Structural Alloy*, NASA-Report NASA TN D-4338, NASA-Langley, 1968
- [11] Barranger, J.: *Investigation of Magnetically Soft, High-Temperature Cobalt-Iron Alloy*, NASA-Report NASA TN D-3693, NASA-Langley 1966
- [12] Barranger, J.: *Electical and Mechanical Properties of a Superior High-Temperature Cobalt-Iron Magnetic Material*, NASA-Report NASA TN D-4551, NASA-Langley 1968
- [13] Clauss, F.J., Weeton, J.W.: *Relation of Microstructure to High-Temperature Properties of a Wrought Cobalt-Base Alloy Stellite 21 (AMS 5385)*, NASA-Report NASA TN-3108, Ohio 1954
- [14] Kofstad, P.K., Hed, A.Z.: Oxidation of Co-10 w/o Cr Interrupted by Vacuum Annealing, *Oxidation of Metals*, **2** (1970) 101
- [15] Brooks, C.R.: *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, American Society for Metals, Ohio 1984
- [16] Sullivan, P.C., Donachie, M.J., Morral, F.R.: *Cobalt-Base Superalloy-1970*, Cobalt Monograph Series, Brussels 1970
- [17] Betteridge, W.: *Cobalt and its Alloys*, Ellis Horwood Ltd, Chichester 1982
- [18] Dreshfield, R.L., Freche, J.C., Sandrock, G.D., *Modification of High-Temperature Cobalt-Tungsten Alloys for Improved Stability*, Report NASA TN D-6147, Ohio 1971

- [19] Liu, P.S., Liang, K.M.: High-Temperature Oxidation Behaviour of the Co-Base Superalloy DZ40M in air, *Oxidation of Metals*, **53** (2000) 351
- [20] Liu, P.S., Liang, K.M., Zhou H.Y., Guan, H.R., Sun, X.F., Jin, T., Yang, K.N.: Oxidation Behaviour and Breakdown of an Aluminide Coating on DZ40M at High Temperature, *Oxidation of Metals*, **55** (2001) 543
- [21] Barradas, N.P., Wolters, H., Melo, A.A, Soares, J.C., da Silva, M.F., Rots, M., Leal, J.L., Melo, L.V., Freitas, P.P.: Stabilization of the Hexagonal Close-Packed Phase of Cobalt at High Temperature, *Journal of Applied Physics*, **76** (1994) 6537
- [22] Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K.: Cobalt-Base High-Temperature Alloys, *Science*, **312** (2006) 90
- [23] Hünecke, K.: *Flugtriebwerke*, Motorbuch Verlag, Stuttgart 1990
- [24] Bürgel, R.: *Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik*, Friedr. Vieweg &Soh Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig 1998
- [25] Braun, R., Fröhlich, M., Leyens, C., Rensch, D.: Oxidation Behaviour of TBC System on γ -TiAl Based Alloy Ti-45Al-Nb, *Oxidation of Metals*, **71** (2009) 295
- [26] Cheruvu, N.S., Wei, R., Govindaraju, M.R., Gandy, D.W.: Cyclic Oxidation Behaviour and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al Coating, *Oxidation of Metals*, **73** (2010) 493
- [27] Quadackers, W.J., Shemet, V., Sebold, D., Anton, R., Wessel, E., Singheiser L.: Oxidation Characteristics of a Platinized MCrAlY Bond Coat for TBC System During Cyclic Oxidation at 1000°C, *Surface and Coatings Technology*, **199** (2005) 77
- [28] Zhang, Z.G., Tend, X., Mao, Y.L., Cao, C.X., Wang, S.J., Wang, L.: Improvement of Oxidation of TiAl at 900 and 1000°C Through Hot-Dip Aluminizing, *Oxidation of Metals*, **73** (2010) 455

- [29] Vorberg, S., Wendroth, M., Fisher, B., Glatzel, U., Völkl, R.: Pt-Al-Cr-Ni Superalloys: Heat Treatment and Microstructure, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **56** (2004) 40
- [30] Yamabe-Mitarai, Y., Gu, Y., Huang, C., Völk, R., Harada, H.: Platinum-Group-Metal-Based Intermetallics as High-Temperature Structural Materials, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **56** (2004) 34
- [31] Cornish, L.A., Fisher, B., Völk, R.: Development of Platinum-Group-Metal Superalloys for High-Temperature Use, *Materials Research Society*, **28** (2003) 632
- [32] Naslan, R., Christin, F.: SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines, *Materials Research Society*, **28** (2003) 654
- [33] Bewlay, B.P., Jackson, M.R., Zhao, J.C., Subramanian, P.R., Mendiratta, M.G., Lewandowski, J.J.: Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites, *Materials Research Society*, **28** (2003) 646
- [34] Burk, S., Gorr, B., Trindade, V.B., Christ, H.-J.: Effect of Zr-Addition on the High-Temperature Oxidation Behaviour of Mo-Si-B Alloys, *Oxidation of Metals*, **73** (2010) 163
- [35] Dimiduk, D.M., Perepezko, J.H.: Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material, *Materials Research Society*, **28** (2003) 639
- [36] Liu, C.T., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu Z.Q.: Oxidation of the Single-Crystal Ni-Base Superalloy DD32 Containing Rhenium in Air at 900 and 1000°C, *Surface and Coatings Technology*, **197** (2005) 39
- [37] Huang, L., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu, Z.Q.: Effect of Rhenium Addition on Isothermal Oxidation Behaviour of Single-Crystal Ni-Based Superalloy, *Surface and Coatings Technology*, **200** (2006) 6863

- [38] Chou, T.C., Joshi, A., Packer, C.M.: Oxidation Behaviour of Rhenium at High Temperature, *Scripta Metallurgica*, **28** (1993) 1565
- [39] Bryskin, B.: Rhenium Alloys, *Advanced Materials and Processes*, **10** (1998) 83
- [40] Bryskin, B.: Rhenium, Rhenium Alloys Have Hot Prospects, *Heat Treating*, **6** (1993) 10
- [41] Gornostyrev, Y.N., Katsnelson, M.I., Trefilov, A.V., Sabiryanov, R.F.: On the Nature of Rhenium Effect. The Effect of Rhenium on the Stability of Carbides and Solubility of Interstitial Impurities in W-Re Alloys, *Theory of Metals*, **74** (1992) 421
- [42] Peacock, R.D.: *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966
- [43] Lebedev, K.B.: *The Chemistry of Rhenium*, Butterworths, London 1962
- [44] Duriez, C.: Rhenium Oxidation by Steam at High Temperatures, *Oxidation of Metals*, **61** (2004) 49
- [45] Murata, Y., Moniruzzaman, M., Morinaga, M., Hashizume, R., Yoshinari, A.: Double Bladed Effect of Re on High-Temperature Oxidation and Hot-Corrosion of Nickel-Based Superalloys, *Materials Science Forum*, 426-432 (2003) 4561, online at <http://www.scintific.net>
- [46] Phillips, M.A., Gleeson, B.: Beneficial Effects of Rhenium Additions on the Cyclic-Oxidation Resistance of β -NiAl+ α -Cr Alloys, *Oxidation of Metals*, **50** (1998) 399
- [47] Hausgrud, R.: High-Temperature Oxidation of Ni-20 wt.% Cu from 700 to 1100°C, *Oxidation of Metals*, **55** (2001) 571
- [48] Li, M.H., Sun, X.F., Jin, T., Guan, H.R., Hu, Z.Q.: Oxidation Behaviour of a Single-Crystal Ni-base Superalloy in Air-II: At 1000, 1100, and 1150°C, *Oxidation of Metals*, **60** (2003) 195

- [49] Huang, L., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu, Z.Q.: Oxidation Behaviour of the Single-Crystal Ni-Base Superalloy DD32 in Air at 900, 1000, and 1100°C, *Oxidation of Metals*, **65** (2006) 391
- [50] Tawancy, H.M.: High-Temperature Oxidation Behaviour of a Wrought Ni-Cr-W-Mn-Si-La Alloy, *Oxidation of Metals*, **45** (1996) 323
- [51] Wallwork, G.R., Hed, A.Z.: Selection of an Alloy Composition in the Ternary Co-Cr-Al System for Oxidation Resistance, *Oxidation of Metals*, **3** (1971) 243
- [52] Essuman, E., Meier, G.H., Zurek, J., Hänsel, M., Norby, T., Singheiser, L., Quadackers, W.J.: Protective and Non-Protective Scale Formation of NiCr Alloys in Water Vapour Containing High- and Low-pO₂ Gases, *Corrosion Science*, **50** (2008) 1753
- [53] Zurek, J., Young, D.J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H.J., Niewolak, L., Quadackers, W.J.: Growth and Adherence of Chromia Based Surface Scales on Ni-Base Alloys in High- and Low pO₂ gases, *Material Science and Engineering*, **477** (2008) 259
- [54] Christ, H.-J.: *Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion der Nickelbasislegierung Inconel 617 in Helium mit geringen Verunreinigungsgehalten*, Dissertation, Erlangen 1984
- [55] Quadackers, W.J., Schuster, H.: Corrosion of High-Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High-Temperature Gas Cooled Reactors.- Part I: Theoretical Background, *Werkstoffe und Korrosion*, **36** (1985) 141
- [56] Rouillard, F., Cabet, C., Wolski, K., Pijolat, M.: Oxide-Layer Formation and Stability on a Nickel-Base Alloy in Impure Helium at High-Temperature, *Oxidation of Metals*, **68** (2007) 133
- [57] Krupp, U., Christ, H.-J.: Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part I. Behavior of Binary and Ternary Alloys of the Ni-Cr-Al-Ti system, *Oxidation of Metals*, **52** (1999) 277

- [58] Krupp, U., Christ, H.-J.: Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part II. Behavior of Quaternary Ni-Cr-Al-Ti Alloys and Computer-Based Description, *Oxidation of Metals*, **52** (1999) 299
- [59] Brady, M.P., Yang, B., Wang, H., Turner, J.A., More, K.L., Wilson, M., Garzon, F.: The Formation of Protective Nitride Surfaces for PEM Fuel Cell Metallic Bipolar Plates, *JOM*, **58** (2006) 50
- [60] Gheno, T., Monceau, D., Oquab, D., Cadoret, Y.: Characterization of Sulfur Distribution in Ni-based Superalloy and Thermal Barrier Coatings after High-Temperature Oxidation: a SIMS Analysis, *Oxidation of Metals*, **73** (2010) 95
- [61] Kondentsov, A.A., Gülpen, J.H., Cserhati, C., Kivilathi, J.K., van Loo, F.J.J.: High-Temperature Nitridation of Ni-Cr Alloys, *Metallurgical and Material Transactions A*, **27A** (1996) 59
- [62] Brainard, W.A., Buckley, D.H.: *Preliminary Friction and Wear Studies of Cobalt-Rhenium Solid Solution Alloy in Air and in Vacuum*, NASA Report NASA-TN-D-6165, 1971
- [63] Sokolovskaya, E.M., Tuganbaev, M.L., Stepanova, G.I., Kasakova, E.F., Sokolova, I.G.: Interaction of Cobalt with Chromium and Rhenium, *Journal of the Less-Common Metals*, **124** (1986) L5
- [64] Shiring, R., Douglass, D.L.: Sulfidation Behaviour of Rhenium and Cobalt-Rhenium Alloys, *Oxidation of Metals*, **52** (1999) 353
- [65] Rösler, J., Mukherji, D., Baranski, T.: Co-Re-based alloys: A New Class of High Temperature Materials?, *Advanced Engineering Materials*, **9** (2007) 876
- [66] Mukherji, D., Klauke, M., Strunz, P., Zizak, I., Schumacher, G., Wiedenmann, A., Rösler, J.: High Temperature Stability of Cr-Carbides in an Experimental Co-Re-Based Alloy, *International Journal of Materials Research*, **101** (2010) 340

- [67] Heilmaier, M. (Sprecher der DFG Forschergruppe), Arbeitsbericht zur Forschergruppe 727 „Beyond Ni-Base Superalloys“, 2009
- [68] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Rösler, J., Mukherji, D., Glatzel, U., Völkl, R., Hüttner, R., Eggeler, G., Somson, C., Depka, T., Christ, H.-J., Gorr, B., Burk, S.: Metallic Materials for Structural Applications Beyond Nickel-based Superalloys, , *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **61** (2009) 61
- [69] Berthod, P.: Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy, *Oxidation of Metals*, **64** (2005) 235
- [70] Asteman, H., Svensson, J.-E. und Johansson, L.-G.: Evidence for Chromium Evaporation Influencing the Oxidation of 304L: The Effect of Temperature and Flow Rate, *Oxidation of Metals*, **57** (2002) 193
- [71] Yamauchi, A., Kurokawa, K., Takahashi, H.: Evaporation of Cr₂O₃ in Atmospheres Containing H₂O, *Oxidation of Metals*, **59** (2003) 517
- [72] Stolen, S., Grande, T., Allan, N.L.: *Chemical Thermodynamics of Materials*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2005
- [73] Rao, Y.K.: *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*, Cambridge University Press, Cambridge 1985
- [74] Lai, G.Y.: *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, ASM International, Ohio 1990
- [75] Müller, I.: *Thermodynamik mit Historischen Anmerkungen*, Springer-Verlag, Berlin 2001
- [76] DeHoff, R.: *Thermodynamics in Material Science*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2006
- [77] Saunders, N., Miodownik, A.P.: *CALPHAD-Calculation of Phase Diagrams- A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series, Pergamon, Guildford 1998

- [78] Lupis, C.H.P.: *Chemical Thermodynamics of Materials*, Elsevier Science Publishing Co, New York 1983
- [79] Weiland, R.: *Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O*, Dissertation, Universität Stuttgart 2002
- [80] Kubaschewski, O., Alcock, C.B., Spencer, P.J.: *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, New York 1993
- [81] Hildebrand, J.H.: Solubility. Regular Solutions, *Journal of the American Chemical Society*, **51** (1929) 66
- [82] Hillert, M., Staffansson, L.I.: The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts, *Acta Chemica Scandinavica* **24** (1970) 3618
- [83] Sundman, B., Ägren, J.: A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **42** (1981) 297
- [84] Frisk, K., Selleby, M.: The Compound Energy Formalism: Applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **320** (2001) 177
- [85] Andersson, J.O., Guillermet, A.F., Hillert, M., Jansson, B., Sundmann, B.: A Compound-Energy Model of Ordering in a Phase with Sites of Different Coordination Numbers, *Acta Metallurgica*, **34** (1985) 437
- [86] Pilling, N.B., Bedworth, R.E.: The Oxidation of Metals at High Temperatures, *Journal of the Institute of Metals*, **29** (1923) 529
- [87] Braz da Trindade Filho, V., Krupp, U., Gorr, B., Kaczorowski, D., Girardin, G., Christ, H.-J.: Experimental Analysis and Computer-Based Simulation of Nitridation of Ni-base Alloys – The Effect of a Pre-Oxidation Treatment, *Materials and Corrosion*, **59** (2008)
- [88] Young, D.: *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier, Oxford 2008

- [89] Callister, W.D.: *Material Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New-York 2000
- [90] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1975
- [91] Gegner, J.: *Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen*, Expert Verlag, Renningen 2007
- [92] Krupp, U.: *Innere Nitrierung von Nickelbasislegierungen*, Dissertation, Universität Siegen 1998
- [93] Bokshtein, B.S., Bokshtein, S.Z.: *Thermodynamics and Kinetics of Diffusion in Solids*, Metallurgiya Publishers, Moskow 1973
- [94] Bergmann W.: *Werkstofftechnik*, Carl Hanser Verlag, München 1989
- [95] Kofstad, P.: *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London 1988
- [96] Borovskii, I.B., Gurov, K.P., Marchukova, I.D., Ugaste Y.E.: *Interdiffusion in Alloys*, Nauka Publishers, Moskow 1973
- [97] Schwanke, D.: *Komponentendiffusion und Fehlordnung in Cr₂O₃*, Dissertation, Erlangen 1986
- [98] Braz da Trindade Filho, V.: *Hochtemperaturoxidation chromlegierter Stähle und von Nickelbasislegierungen: Experimentelle Untersuchung und Computersimulation*, Dissertation, Universität Siegen 2005
- [99] Bastow, B.D., Whittle, D.P., Wood, G.C.: Alloy Depletion Profiles Resulting from the Preferential Removal of the Less Noble Metal During Alloy Oxidation, *Oxidation of Metals*, **12** (1978) 413
- [100] Kim, C.K., Hobbs, W.: Identifikation of Diffusing Species and the Dynamic Nature of Diffusion Paths During Oxidation of a Dilute Ni-Cr Alloy, *Oxidation of Metals*, **47** (1997) 69

- [101] Durcham, R., Gleeson, B., Young, D.J.: Silicon Contamination Effects in the Oxidation of Carbide-Containing Cobalt-Chromium Alloys, *Materials and Corrosion*, **49** (1998) 855
- [102] Li, B., Gleeson, B.: Effect of Silicon on the Oxidation Behaviour of Ni-Base Chromia-Forming Alloys, *Oxidation of Metals*, **65** (2006) 101
- [103] Rubly, R.P., Douglass, D.L.: Internal Nitridation of Ni-Chromium Alloys, *Oxidation of Metals*, **35** (1991) 259
- [104] Adams, K.D., DuPont, J.N., Marder, A.R.: The Influence of Centerline Sigma (σ) Phase on the Through-Thickness Toughness and Tensile Properties of Alloy Al-6XN, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **16** (2007) 77
- [105] Levin, E.E., Pivnik, E.M., Libman P.M.: The Effect of Sigma Phase on the Mechanical Properties of Heat Resistant Steels, *Metallovedine I Term. Obrabotka*, **9** (1959) 17
- [106] Altin, O., Eser, S.: Pre-Oxidation of Inconel Alloys for Inhibition of Carbon Deposition from Heated Jet Fuel, *Oxidation of Metals*, **65** (2006) 75
- [107] Taniguchi, S., Andoh, A.: Improvement in the Oxidation Resistance of an Al-Deposited Fe-Cr-Al Foil by Preoxidation, *Oxidation of Metals*, **58** (2002) 545
- [108] Grabke, H.J., Best, K.J, Gala, A.: Sauerstoffübertragung aus CO₂-CO- und H₂O-H₂-Gemischen auf Metalle und Oxide, *Werkstoffe und Korrosion*, **11** (1970) 911
- [109] Quadackers, W.J.: Corrosion of High-Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High-Temperature Gas Cooled Reactors.- Part I: Experimental Results, *Werkstoffe und Korrosion*, **36** (1985) 335
- [110] Asteman, H., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G., Norell, M.: Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873K in the Presence of 10% Water Vapor, *Oxidation of Metals*, **52** (1999) 95

- [111] Young, D.Y., Pint, B.A.: Chromium Volatilization Rates from Cr₂O₃ Scales into Flowing Gases Containing Water Vapor, *Oxidation of Metals*, **66** (2006) 137
- [112] Christ, H.J., Berchtold, L., Sockel, H.G.: Oxidation of Ni-Base Alloys in Atmospheres with Widely Varying Oxygen Partial Pressures, *Oxidation of Metals*, **26** (1986) 45
- [113] Caplan, D., Sproule, G.I.: Effect of Oxide Grain Structure on the High-Temperature Oxidation of Cr, *Oxidation of Metals*, **9** (1975) 459
- [114] Lillerud, K.P., Kofstad, P.: Chromium Transport Through Cr₂O₃ Scales. II. Changes in Scale Morphology During High Vacuum Treatment of Oxidized Chromium Specimens, *Oxidation of Metals*, **17** (1982) 195
- [115] Kofstad, P., Lillerud, K.P.: Chromium Transport Through Cr₂O₃ Scales.I. On Lattice Diffusion of Chromium, *Oxidation of Metals*, **17** (1982) 177
- [116] Schütze, M.: *Die Korrosionsschutzwirkung oxidischer Deckschichten unter thermisch-chemisch-mechanischer Werkstoffbeanspruchung*, Borntraeger, Berlin 1991
- [117] Giggins, C.S., Pettit, S.: Corrosion of Metals and Alloys in Mixed Gas Environments at Elevated Temperatures, *Oxidation of Metals*, **14** (1980) 363
- [118] Manning, M.I.: Geometrical Effect on Oxide Scale Integrity, *Corrosion in Science*, **21** (1981) 301
- [119] Berthod, P.: Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy, *Oxidation of Metals*, **64** (2005) 235
- [120] Yamauchi, A., Kurokawa, K., Takahashi, H.: Evaporation of Cr₂O₃ in Atmospheres Containing H₂O, *Oxidation of Metals*, **59** (2003) 517
- [121] Liu, Y., Wei, W., Benum, L., Oballa, M., Gyorffy, M., Chen W.: Oxidation Behaviour of Ni-Cr-Fe-Based alloys: Effect of Alloy Microstructure and Silicon Content, *Oxidation of Metals*, **73** (2010) 207

- [122] Dunning, J.S., Alman, D.E., Rawers, J.C.: Influence of Silicon and Aluminium Additions on the Oxidation Resistance of a Lean-Chromium Stainless Steel, *Oxidation of Metals*, **57** (2002) 409
- [123] Wang, S., Wu, Y., Gesmundo, F., Niu, Y.: The Effect of Si Addition on the High-Temperature Oxidation of a Ternary Ni-10Cr-4Al Alloy in 1atm O₂ at 900-1000°C, *Oxidation of Metals*, **69** (2008) 299
- [124] Evans, H.E., Hilton, D.A., Holm, R.A., Webster, S.J.: Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel, *Oxidation of Metals*, **19** (1983) 1
- [125] Shao, G.: Thermodynamic Analysis of the Re-Si System, *Intermetallics*, **9** (2001) 1063
- [126] Exner, H.E., Hougardy, H.P.: *Einführung in die Gefügeanalyse*, Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel 1986
- [127] Orosz, R.: *Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasis-Superlegierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus mechanischer und thermozyklischer Beanspruchung*, Dissertation, Universität Siegen 2008
- [128] Cornish L.A., Witcomb M.J.: An Investigation of the Al-Re Phase Diagram, *Journal of Alloys and Compounds*, **291** (1999) 117
- [129] Schuster, J.C., Perring, L., Richter, K.W., Ipser, H., Grin, J., Weitzer, F.: The Binary System Re-Al, *Journal of Alloys and Compounds*, **320** (2001) 224
- [130] Wu, Y., Umakoshi, Y., Li, X.W., Narita, T.: Isothermal Oxidation Behaviour of Ti-50Al Alloy with Y Addition at 800 and 900°C, *Oxidation of Metals*, **66** (2006) 321
- [131] Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Feliu, S.: Effect of La Surface Coatings on Oxidation Behaviour of Aluminium Alloy/SiCp Composites, *Oxidation of Metals*, **67** (2007) 67

8. Anhang

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Ni-Basislegierungen¹⁾ (Angaben in Gew.%)

Legierung	Ni	Cr	Fe	W	Si	Nb
G 4879	48	28	15	5	1.5	---
ET 50N	48.2	48.5	0.95	0.16	0.27	0.42

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Co-Basislegierung X-40 (Angaben in At.%)

Cr	C	Si	Ni	Mn	Fe	W	Co
28.5	2.4	2.1	9.9	1.1	2.1	2.4	Rest

¹⁾ Die Ni-Basislegierungen wurden von Fa. Schmidt & Clemens GmbH & Co.KG zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.