

Gefüge und Oxidationsbeständigkeit einphasiger und mehrphasiger Cr-Mo-Si-Legierungen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Frauke Hinrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2024

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

Korreferent: P.D. Dr.-Ing. Mathias C. Galetz

Kurzfassung

Mo-Si- und Cr-Si-Basislegierungen werden als potenzielle, neue Hochtemperaturwerkstoffe untersucht, da sie jeweils bestimmte Eigenschaften aufweisen, die über die Grenzen moderner Superlegierungen hinausgehen. Beide Legierungssysteme erfüllen mit ihren hohen Solidustemperaturen eine Grundvoraussetzung für verbesserte Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit. Mo-Si-Legierungen bestehen in der Regel aus einem Mo-reichen Mischkristall und intermetallischen Phasen. Die erforderlichen Phasen und deren Verteilung führen jedoch entweder zu sprödem Werkstoffverhalten, wenn Oxidationsbeständigkeit erreicht werden soll, oder es kommt in bestimmten Temperaturbereichen zu katastrophaler Oxidation, wenn sie zäh oder duktil eingestellt werden. Im Gegensatz zu Mo-Si-Legierungen können Cr-Si-Legierungen bis 1000 °C schützende Oxidschichten, in dem Fall aus Cr₂O₃, ausbilden. Oberhalb von 1000 °C ist die Oxidationsbeständigkeit jedoch begrenzt, da CrO₃ von der Oberfläche abdampft. Darüber hinaus sind die größten Herausforderungen für Cr₂O₃-bildende Legierungen Oxidschichtabplatzung und die Bildung spröder Cr₂N-Schichten unter dem Oxid. Es wurde jedoch in der Vergangenheit gezeigt, dass Mo-Zusätze die Bildung von Cr₂N verringern und die Schichthaftung verbessern können. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals die positiven Auswirkungen einer Kombination aus hohen Cr- und Mo-Gehalten mit unterschiedlich großen Si-Anteilen auf die Oxidationsbeständigkeit nachgewiesen; sowohl in einer zweiphasig, metallisch-intermetallischen Legierung als auch in einphasigen Mischkristallen. Es wird gezeigt, dass Cr-32,2Mo-13,5Si (immer in At.%) als monolithische σ -Phase aus der Schmelze erstarrt. Durch eine Wärmebehandlung bei 1200 °C wandelt die σ -Phase in ein feinlamellares Gefüge aus Mischkristall und Silizid um. Zyklische Oxidationsversuche zeigen, dass Cr-32,2Mo-13,5Si zwischen 800 °C und 1200 °C langsam wachsende Cr₂O₃-Schichten bildet. Unter der Oxidschicht bildet sich ein Mo-reicher Bereich, der als Barriere gegen die Nitrierung wirkt. Die Oxidation verläuft außerdem bei bis zu 1200 °C und 100 h ohne Schichtabplatzung. Zyklische Oxidationsversuche der einphasigen Mischkristalle Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si zeigen, dass die Si-freie Legierung bei 800 °C eine poröse Cr₂O₃-Schicht bildet und kontinuierliche Massenverluste aufweist. Zulegieren von 3 At.% Si verbessert die Oxidationsbeständigkeit erheblich. Bei 800 °C beträgt die Dicke der Oxidschicht auf Cr-36,1Mo-3Si nach 100 Stunden nur etwa 2 μ m (im Vergleich zu \approx 90 μ m bei der Si-freien Legierung). Bei 1100 °C kommt es zu innerer Oxidation mit der Bildung von Si-Oxidpartikeln an den Korngrenzen und im Inneren der Körner. Die Nitrierung wird in allen untersuchten Legierungen durch die Bildung einer Mo-reichen Phase unterhalb der Oxidschicht erfolgreich unterdrückt. Die Ergebnisse beweisen, dass bei Cr-Mo-Si-Legierungen katastrophale Oxidation und Nitrierung gleichzeitig erfolgreich unterbunden werden können. Es wird gezeigt, dass eine Silizidphase dazu nicht erforderlich ist, dass aber geringe Mengen an gelöstem Si notwendig sind, um eine kompakte, schützende Oxidschicht mit guter Haftung auf dem Substrat zu bilden. Somit werden die Hauptnachteile von Cr-Si- und Mo-Si-Legierungen durch die untersuchten Cr-Mo-Si-Legierungen beseitigt.

Abstract

Mo-Si-based and Cr-Si-based alloys are studied as potential, novel high temperature materials based on specific properties that surpass limits for current state-of-the-art alloys. Both alloy systems provide high solidus temperatures which are fundamental to improved high temperature strength and creep resistance. Mo-Si-based alloys usually consist of a Mo-rich solid solution and intermetallic phases, the latter being important to avoid catastrophic oxidation. However, the necessary phases and their distribution either lead to inherently brittle behavior when oxidation resistance is achieved or catastrophic oxidation occurs within certain temperature ranges when they are tough or ductile. In contrast to Mo-Si alloys, Cr-Si alloys often form slow growing scales during oxidation at temperatures up to ≈ 1000 °C consisting of Cr_2O_3 . At temperatures above 1000 °C, the evaporation of CrO_3 from the scale becomes faster than the formation of Cr_2O_3 . Besides this, the biggest challenges for Cr_2O_3 -forming alloys are scale spallation and the formation of brittle Cr_2N layers below the oxide scale. It was however shown, that Mo additions can reduce the formation of Cr_2N and enhances scale adhesion.

In this thesis, the beneficial effects of a combination of high Cr and Mo contents with major and minor Si additions on the oxidation resistance are for the first time proven, both in a two-phase, metallic-intermetallic alloy as well as in single-phase solid solutions. It is found that Cr-32.2Mo-13.5Si (all in at.%) solidifies from the liquid as a monolithic σ -phase. Through a heat treatment at 1200 °C, the σ -phase decomposes into a fine lamellar microstructure of a solid solution and a silicide phase with a volume ratio of $\approx 1:1$. Cr is homogeneously distributed between the phases. Cyclic oxidation experiments for up to 100 h show that Cr-32.2Mo-13.5Si forms slow growing Cr_2O_3 scales between 800 °C and 1200 °C. Below the outer scale, the substrate is depleted in Cr and a Mo-rich layer is formed, which acts as a barrier against nitridation. Hence, catastrophic oxidation is successfully suppressed and the oxidation occurs remarkably free of nitridation and scale spallation up to 1200 °C and 100 h. Cyclic oxidation of the single-phase solid solution alloys Cr-37.2Mo and Cr-36.1Mo-3Si shows, that the Si-free alloy exhibits mediocre oxidation resistance at 800 °C with the formation of a porous Cr_2O_3 scale and continuous mass losses. The addition of 3 at.% Si improves the oxidation resistance profoundly. At 800 °C, the oxide scale thickness on Cr-36.1Mo-3Si is only around 2 μm after 100 h (compared to ≈ 90 μm in the Si-free alloy). However, at 1100 °C internal oxidation occurs with the formation of Si oxide particles at the grain boundaries close to the Cr_2O_3 scale and inside the grains. Nitridation is successfully suppressed in all alloys investigated through the formation of a Mo-rich phase below the oxide scale. It is concluded, that a silicide phase is not needed to suppress catastrophic oxidation of the investigated Cr-Mo-Si alloys, but small amounts of solute Si are essential to form a compact, protective scale with good adhesion to the substrate. Thus, the main disadvantages for Cr-Si and Mo-Si alloys are tackled in Cr-Mo-Si alloys with both, high Cr and high Mo contents.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	i
Symbole	iii
1 Entwicklung neuer Hochtemperaturlegierungen	1
2 Grundlagen	6
2.1 Das ternäre System Cr-Mo-Si.....	6
2.1.1 Binäre und pseudobinäre Systeme	6
2.1.2 Ternäre σ -Phase	10
2.2 Grundlegende Oxidationsmechanismen.....	14
2.3 Oxidation von Mo-Si-Legierungen.....	21
2.4 Oxidation von Cr-Si-Legierungen.....	25
3 Probenherstellung und -untersuchung	29
3.1 Lichtbogenschmelzen	29
3.2 Wärmebehandlung	29
3.3 Oxidationsexperimente.....	30
3.4 Röntgendiffraktometrie.....	30
3.5 Elektronenmikroskopie	32
3.5.1 REM.....	32
3.5.2 STEM.....	34
3.6 Gefügecharakterisierung und Oxidschichtanalyse	34
4 Zweiphasige, feinstrukturierte Gefüge in Cr-Mo-Si	36
4.1 Legierungsentwicklung.....	38
4.2 Zweiphasiges, lamellares Cr-32.2Mo-13.5Si	51

4.2.1	Gefüge	51
4.2.2	Oxidation.....	59
4.3	Konsequenzen.....	76
5	Einphasige Cr-Mo(-Si)-Mischkristalle	77
5.1	Legierungen Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si	77
5.1.1	Gefüge	78
5.1.2	Oxidation.....	81
6	Zusammenfassung	100
7	Literatur	102
8	Abbildungsverzeichnis	112
9	Tabellenverzeichnis	116
10	Anhang	117
	Danksagung	119
	Publikationsliste	121

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
(A,B) ₃ Si	Silizid bei dem die Gitterplätze von A Atomen durch B Atome substituiert sein können
(A,B) _{ss}	Mischkristall bei denen Gitterplätze von A Atomen mit B Atomen substituiert sein können
A _a O _b , B _a O _b , M _a O _b ,	Metalloxid mit der Anzahl a an Metallatomen (M, A, B) und b Sauerstoffatomen(O)
AC	Gusszustand (<i>englisch, As Cast</i>)
At. %	Atomprozent
BSE	Rückstreuelektronen
bzw.	Beziehungsweise
d. h.	Das heißt
DAF	Diffraktometerausgleichsfunktion
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (<i>englisch, Focused Ion Beam</i>)
HAADF	Großwinkelmessungen mit annularem Detektor im Dunkelfeldmodus (<i>englisch, High-Angle Annular Dark-Field</i>).
hdp	Hexagonal dichtest gepackt
HT	Wärmebehandelt (<i>englisch, Heat Treated</i>)
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
NR	Nelson-Riley
PBW	Pilling-Bedworth-Wert
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	Refraktärmetall

SE	Sekundärelektronen
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (<i>englisch, Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
var.	Variabel
vgl.	Vergleiche
Vol.%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie
z. B.	Zum Beispiel
ZAF	Korrekturen hinsichtlich Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F)

Symbole

Symbol	Typische Einheit	Bedeutung
A	cm^2	Oberfläche der oxidierten Probe
A_r	u	Relative Atommasse
a_x, c_x	Å	Gitterparameter von X
c	At.%	Konzentration
d	μm	Oxidschichtdicke
d_{hkl}	nm	Abstand der Netzebenenschar mit Millerschen Indizes
D_x	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient der Komponente X
E_B	keV	Beschleunigungsenergie
E_L	keV	Linienenergie
J	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	Diffusionsstrom
$k_{d,n}$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	Schichtdickenbezogene Oxidationskonstante
$k_{d,n}^*$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	Anhand der Massenänderung berechnete Oxidschichtdicke
k_i	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Wachstumskonstante der inneren Oxidation
$k_{m,n}$	$\text{g}^n \text{cm}^{-2n} \text{s}^{-1}$	Massenänderungsbezogene Oxidationskonstante
$k_{m,v}$	$\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	Lineare Massenverlustrate
M	g mol^{-1}	Molare Masse
n	-	Anzahl an Metallatomen pro Oxidmolekül
n	-	Anzahl der Atome pro Elementarzelle
n	-	Oxidationsexponent n_{fix} festgelegter Oxidationsexponent n_{var} angepasster Oxidationsexponent
N	mol	Stoffmenge
p	mbar	Partialdruck p_{N_2} Stickstoffpartialdruck p_{O_2} Sauerstoffpartialdruck

R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
R^2		Bestimmtheitsmaß der Regression
R_x	μm	Laterale Auflösung der EDX-Analyse
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	Temperatur
T_s	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	Schmelztemperatur (bei Elementen), Solidustemperatur (bei Legierungen)
t	s, h	Zeit
u		Atomare Masseneinheit
V_x	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	Molares Volumen der Komponente X
ΔG^0	kJ mol^{-1}	Freie Standardbildungsenthalpie
Δm	mg	Massenänderung
θ_{hkl}	$^{\circ}$	Glanzwinkel
$\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$	nm	Wellenlänge der Cu-K α Strahlung
λ_{hkl}	nm	Wellenlänge der Strahlquelle
ρ, ρ_x	g cm^{-3}	Dichte, bzw. Dichte des Elements oder der Phase X
x	At.%	Elementkonzentration
x_i	μm	Eindringtiefe der inneren Oxidation

1 Entwicklung neuer Hochtemperaturlegierungen

Im Jahr 2022 wurden durch den internationalen Luftverkehr 20 Milliarden Liter Kraftstoff verbraucht [1]. Der Kraftstoffverbrauch zukünftiger Flugzeugtriebwerke kann verringert werden, indem ihr thermischer Wirkungsgrad erhöht wird. Dazu sind die Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur und die Verringerung des Kühlluftverbrauchs notwendig. Je höher die Turbineneintrittstemperatur ist und je weniger Luft zur Kühlung der Turbinenschaufeln aus dem vorschuberzeugenden Massestrom abgegriffen werden muss, desto höher ist das Verdichterdruckverhältnis [2]. Das heißt, der gleiche Vorschub kann mit weniger Kraftstoff erzeugt werden. Dies kann in zukünftigen Triebwerksgenerationen jedoch nur durch den Einsatz neuer Hochtemperaturwerkstoffe bewältigt werden kann, da etablierte Nickelbasis-Superlegierungen schon heute bei Turbineneintrittstemperaturen oberhalb der Solidustemperatur der Legierungen betrieben werden. Die Superlegierung CMSX-4 besitzt beispielsweise eine Solidustemperatur von 1330 °C [3]. Im Betrieb können moderne Superlegierungen eine durchschnittliche Oberflächentemperatur von bis zu 1050 °C ertragen [4]. Die Gastemperatur beim Eintritt in die Turbine kann allerdings bei über 1600 °C liegen [5], wodurch der Einsatz der Superlegierungen nur durch eine effiziente Filmkühlung und keramische Schutzschichten, den so genannten *thermal barrier coatings* (Wärmedämmschichten), möglich ist. Diese sorgen dafür, dass die Temperatur der Superlegierungen unter 1050 °C bleibt. In Abbildung 1.1 ist eine Turbinenschaufel mit Kühlkanälen an der Oberfläche zu sehen.



Abbildung 1.1: Turbinenschaufel mit Kühlluftkanälen. Mit freundlicher Genehmigung von MTU Aero Engines

Mögliche Kandidaten für neue Hochtemperaturmaterialien sind im Bereich der Refraktärmetalllegierungen zu finden. Diese zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten und eine gute Korrosionsbeständigkeit bei Raumtemperatur aus. Eine allgemeingültige Definition welche Elemente zur Gruppe der Refraktärmetalle (RM) zählen gibt es bisher nicht. Im Kontext dieser Arbeit werden unter dem Begriff Refraktärmetalle die hochschmelzenden Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe (Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram) zusammengefasst. Diese weisen Schmelztemperaturen oberhalb dessen von Ni ($T_{s,Ni} = 1455\text{ °C}$) auf und bieten sich daher als Legierungselemente für neue Hochtemperaturwerkstoffe an. In Abbildung 1.2 sind die Schmelztemperaturen der Refraktärmetalle und von Nickel gegen die Dichte aufgetragen. Obwohl Legierungen auf Basis von W und Ta aufgrund ihrer Schmelztemperaturen oberhalb von 3000 °C gute Voraussetzungen für eine hohe Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit besitzen, sind sie für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt aufgrund der hohen Dichten ($\rho_W = 19,25\text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{Ta} = 16,6\text{ g cm}^{-3}$ [6]) nicht attraktiv. Die Dichte von Mo liegt mit $10,23\text{ g cm}^{-3}$ zwar immer noch oberhalb derer von reinem Ni ($\rho_{Ni} = 8,9\text{ g cm}^{-3}$ [6]) und typischen Superlegierungen ($\rho_{Superleg} = 8 - 9\text{ g cm}^{-3}$) [7], bietet aber das Potential durch Legieren mit Elementen geringer Dichte gegenüber Ni-Legierungen konkurrenzfähig zu werden.

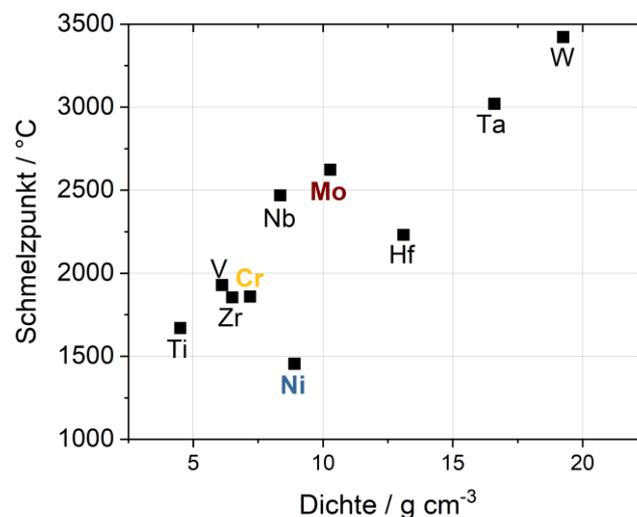


Abbildung 1.2: Vergleich der Schmelztemperaturen und der Dichte von Refraktärmetallen und Nickel [8].

Neben exzellenten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen ist für die neuen Materialien außerdem eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit zwingend notwendig. Dies stellt für viele Refraktärmetalle jedoch eine große Herausforderung dar, so auch für die besonders hochschmelzenden Metalle Nb, Mo, Ta und W. Bei erhöhten Temperaturen bilden sie flüchtige Oxide, die zu einem raschen Zerfall des Werkstoffs führen. Dieses typische katastrophale Oxidationsverhalten, auch Pesting genannt, wird in Kapitel 2.3 genauer beschrieben. Mo und Mo-Legierungen leiden in der Regel im Temperaturbereich um 800 °C unter Pesting durch abdampfendes MoO₃, was den industriellen Einsatz von Mo-Legierungen bisher auf wenige Anwendungsgebiete beschränkt.

Eine der bekanntesten industriell eingesetzten hoch Mo-haltigen Legierungen ist TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C Ma.%). TZM wird aufgrund seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, Festigkeit und Kriechbeständigkeit [9-11] sowie ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit gegenüber flüssigen Metallen eingesetzt [12]. Aufgrund der unzureichenden Oxidationsbeständigkeit der Legierung bei Temperaturen oberhalb von 450 °C [13, 14] kommt TZM jedoch für Hochtemperaturanwendungen nur in Inertgasatmosphären oder unter Vakuum in Betracht. Die monolithische, intermetallische Phase MoSi₂ ist aufgrund ihrer Schmelztemperatur von 2020 °C und hervorragenden Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit als Werkstoff für Heizelemente etabliert, die an Luft sehr hohen Dauertemperaturen ausgesetzt sind [15]. Der Einsatz von MoSi₂ ist allerdings auf Anwendungsfälle ohne mechanischen Lasten beschränkt, da die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur oberhalb von 1000 °C liegt [15-17]. Ebenso wie TZM tritt bei MoSi₂ bei niedrigen Temperaturen Pesting auf (vgl. Kapitel 2.3). Durch neue Legierungskonzepte für die Hochtemperaturlegierungen muss daher gezielt katastrophales Oxidationsversagen unterbunden werden. Gleichzeitig müssen neben der Oxidationsbeständigkeit auch eine gute Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit oberhalb von 1050 °C (Einsatzgrenze von Superlegierungen) erreicht werden, sowie eine adäquate Duktilität bei niedrigen Temperaturen vorliegen. Letzteres ist wichtig, um die Verarbeitbarkeit des Werkstoffs zu gewährleisten.

Ein bei Mo-Si-Basislegierungen angewandtes *Legierungskonzept* sieht vor, dass gezielt eine mehrphasige Legierung mit feinlamellarem Gefüge aus Mischkristall und Siliziden eingestellt wird [18]. Der Mischkristall soll ein gewisses Verformungsvermögen der Legierung gewährleisten, während intermetallische Silizide als Si-Reservoir zur Bildung einer schützenden SiO₂-Schicht dienen soll [19, 20]. Ein feinlamellares Gefüge soll eine schnelle Bedeckung der nicht oxidationsbeständigen Mischkristallbereiche mit SiO₂ aus den Silizidlamellen ermöglichen [18].

Intensive Untersuchungen in den ternären Mo-Si-B und später quaternären Mo-Si-B-Ti Legierungssystemen (siehe Kapitel 2.3) führten zur Entwicklung der außergewöhnlich oxidationsbeständigen, eutektischen Legierung Mo-20Si-52,8Ti At.% [21]. Die Legierung folgt

dem zuvor beschriebenen Legierungskonzept und besteht aus einem feinlamellaren Gefüge aus einem Mischkristall und einem Silizid. Auf das Gefüge und die Oxidationseigenschaften von Mo-20Si-52,8Ti At.%¹ wird in Kapitel 2.3 genauer eingegangen. Die Legierung Mo-20Si-52,8Ti zeichnet sich besonders dadurch aus, dass in zyklischen Oxidationsversuchen bei 800 °C an Luft nach 100 h nur geringe Massenänderungen von 2 mg cm⁻² und geringe Oxidschichtdicken verzeichnet werden [21, 22]. Die hervorragenden Oxidationseigenschaften der eutektischen Mo-Si-Ti-Legierung werden auf die Bildung einer schützenden SiO₂/TiO₂-Duplexschicht zurückgeführt.

Aufbauend auf den Erfolgen im System Mo-Si-Ti, wird im Rahmen dieser Arbeit die Frage beantwortet, ob eine feinlamellare Gefügeausbildung aus Mischkristall und intermetallischem Silizid in einem anderen Mo-Si-X System ebenfalls zu vergleichbar guten Oxidationseigenschaften führt. Es wird außerdem untersucht, ob eine selektive Oxidation der Mischkristallphase verhindert werden kann, indem ein Legierungselement gewählt wird dessen Oxid als feste, langsam wachsende Oxidschicht an der Oberfläche aufwachsen kann. Dafür müsste das entsprechende Legierungselement in ausreichender Menge im Mischkristall gelöst sein und nicht vorwiegend in der intermetallischen Phase gebunden werden. Da Cr und Mo bei hohen Temperaturen vollständig ineinander löslich sind [23], bietet sich das Legieren mit Cr anstelle von Ti zur Ausbildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht besonders an. Die neben dem Mischkristall (Cr,Mo)_{ss} (*englisch solid solution*) durch die Legierungsstrategie geforderte intermetallische Zweitphase, wird im Mo-Si-Cr-System in Form eines (Cr,Mo)₃Si-Silizids erhalten² [24] (vgl. Kapitel 2.1.1). Das Hinzulegieren von Cr und das Ausbilden einer Cr₂O₃-Schicht bietet weiterhin die Chance auf eine gute Beständigkeit in aggressiveren Atmosphären. Letzteres geht allerdings über den Fokus der vorliegenden Arbeit hinaus. Die in den folgenden Kapiteln gezeigte systematische Legierungsauswahl und grundlegende Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit an Luft ist im Rahmen eines Teilprojekts des DGF-Graduiertenkollegs (GRK) 2561 MatCom-ComMat entstanden. Untersuchungen zur Beständigkeit gegenüber Heißgaskorrosion wurden im Rahmen eines anderen Teilprojekts des GRK 2561 durchgeführt.

Bislang gibt es nur wenige Untersuchungen zum Oxidationsverhalten zweiphasiger Legierungen im ternären System Mo-Si-Cr mit < 24 At.% Si. Ausführliche Untersuchungen existieren vornehmlich für die Reinelemente und binäre Mo-Mo₃Si und Cr-Cr₃Si-Legierungen [19, 25]. Oxidationsexperimente mit Relevanz für Cr₂O₃-bildende Legierungen im ternären System Mo-Si-Cr existieren bislang entweder mit Legierungszusammensetzungen nahe des

¹ Sofern nicht anders gekennzeichnet, werden Legierungszusammensetzungen in At.% angegeben.

² Die Notationen (Cr,Mo)_{ss} und (Cr,Mo)₃Si werden anstelle von Cr_{ss} und Cr₃Si verwendet, um zu unterstreichen, dass sowohl Cr als auch Mo in der entsprechenden Phase gelöst sind und jeweils reguläre Metallatomgitterplätze einnehmen.

binären Randsystems Cr-Si [25–27], oder für sehr hohe Si-Anteile [28–30], sodass Mo-haltige Mischkristall-Gefügeanteile vermieden werden. Für Cr-Si-Legierungen mit hohem Cr-Gehalt wird in Ref. [31] festgestellt, dass das Hinzulegieren geringer Mo-Anteile die Oxidationsbeständigkeit erhöht und Nitrierung des Substrats reduziert. Eine Untersuchung im System Mo-Si-B-Cr liefert zudem Belege über den positiven Einfluss signifikanter Cr-Anteile auf die Oxidationseigenschaften von Mo-Si-B Legierungen [32].

Die lückenhafte Datenlage zu Gefügen und Oxidationseigenschaften zweiphasiger $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}} + (\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ -Legierungen führt zu einer Reihe von Forschungsfragen, die im Verlauf dieser Arbeit geklärt werden:

- (i) Können Cr-Mo-Si-Legierung mit hohen Mo- und Cr-Gehalten und einem feinlamellaren Gefüge aus $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}} + (\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ hergestellt werden
- (ii) Wie verhält sich Cr in Cr-Mo-Si, verglichen zu Ti in Mo-Si-Ti, hinsichtlich seiner Verteilung auf die Phasenfelder von Mischkristall und Silizid und welche Auswirkungen auf die Bildung der Oxidschichten werden beobachtet?
- (iii) Sind feinlamellare Cr-Mo-Si-Legierungen bei Temperaturen um ca. 800 °C oxidationsbeständig hinsichtlich möglicher MoO_3 -Abdampfung, und oberhalb von 1000 °C hinsichtlich der Bildung flüchtigen CrO_3 ?
- (iv) Wie verhalten sich die Oxidationseigenschaften von Cr-Mo-Si-Legierungen im Vergleich zu ähnlichen Mo-Si-Ti-Legierungen und Cr-Basislegierungen?
- (v) Welche Rolle spielt Si für die Oxidationsbeständigkeit von Cr-Mo-Si-Mischkristalllegierungen und ist die Zweitphase notwendig für die Pestingbeständigkeit?

2 Grundlagen

2.1 Das ternäre System Cr-Mo-Si

Das Legierungssystem Cr-Mo-Si wird gewählt, um die Oxidationsbeständigkeit durch die Bildung von Cr_2O_3 zu gewährleisten, bei gleichzeitiger Möglichkeit, analog zu dem Gefüge der oxidationsbeständigen Legierung Mo-20Si52,8Ti, ein feinlamellares, zweiphasiges Gefüge aus Mischkristall und intermetallischer Phase einzustellen (vgl. Kapitel 1 und Kapitel 2.3). Die Eigenschaften von Mo-20Si-52,8Ti werden für den Verlauf dieser Arbeit als Referenz für die Eigenschaften neuer Cr-Mo-Si-Legierungen gelten. In den folgenden Abschnitten werden die relevanten Phasen im System Cr-Mo-Si vorgestellt, sowie die Grundlagen der Bildung von Cr_2O_3 Schutzschichten erläutert.

2.1.1 Binäre und pseudobinäre Systeme

In Abbildung 2.1 sind die binären Phasendiagramme von Cr-Mo, Mo-Si und Si-Cr abgebildet. Die Diagramme wurden mit dem Softwarepaket Pandat (Version von 2019) und der kommerziell erhältlichen Datenbank PanMo2019 (beides CompuTherm LLC) erstellt. Die blau hinterlegten Phasenfelder markieren den Stabilitätsbereich der kubisch raumzentrierten (krz) Mischkristalle (alle W Prototyp, Strukturberichtnotation A2, Raumgruppe $Im-3m$, Raumgruppennr. 229)[33]. Die rot markierten Phasenfelder markieren die Stabilitätsbereiche der binären Silizide Mo_3Si und Cr_3Si (beides Cr_3Si , A15, $Pm-3n$ (223)) [34].

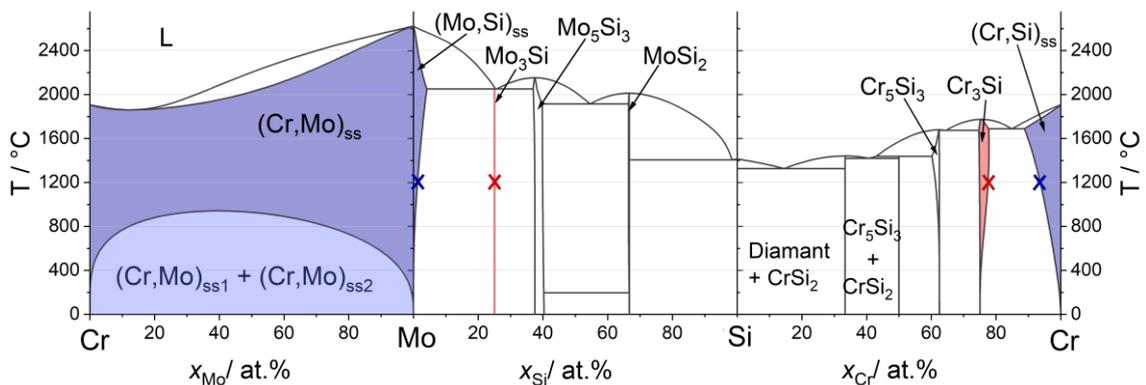


Abbildung 2.1: Berechnete Phasendiagramme der binären Systeme Cr-Mo, Mo-Si und Si-Cr. Phasenfelder von A2-Mischkristallen sind blau hinterlegt, Phasenfelder von A15-Siliziden sind rot hinterlegt. Die bei 1200 °C mit Kreuzen markierten Löslichkeitsgrenzen werden nachfolgend zur Konstruktion des isothermen Schnitts bei 1200 °C verwendet.

Die Schmelztemperaturen und Dichten von elementarem **Cr** und **Mo** liegen bei $T_{s,Cr} = 1907\text{ °C}$, $\rho_{Cr} = 7,2\text{ g cm}^{-3}$ [35, 36] und $T_{s,Mo} = 2623\text{ °C}$, $\rho_{Mo} = 10,28\text{ g cm}^{-3}$ [37, 38]. Zwischen Cr und Mo besteht eine durchgängige Löslichkeit bei hohen Temperaturen [39, 40]. Im binären Cr-Mo Phasendiagramm ist zu erkennen, dass das Zweiphasengebiet aus Schmelze und Mischkristall ein Minimum bei etwa 12 At.% Mo [40–42] aufweist. Bei niedrigeren Temperaturen wird eine Mischungslücke erwartet. Lattiffe et al. [42] geben die Grenze für die vollständige Löslichkeit für Cr-40Mo für Temperaturen unterhalb von 700 °C an. In neueren Berechnungen von Jindal et al. [41] für 44 At.% Mo wird die Grenze hingegen bei ca. 900 °C erwartet. In Abbildung 2.2a ist die A2-Kristallstruktur von $(Cr,Mo)_{ss}$ dargestellt. Alle regulären Gitterplätze können sowohl von Cr als auch von Mo besetzt werden.

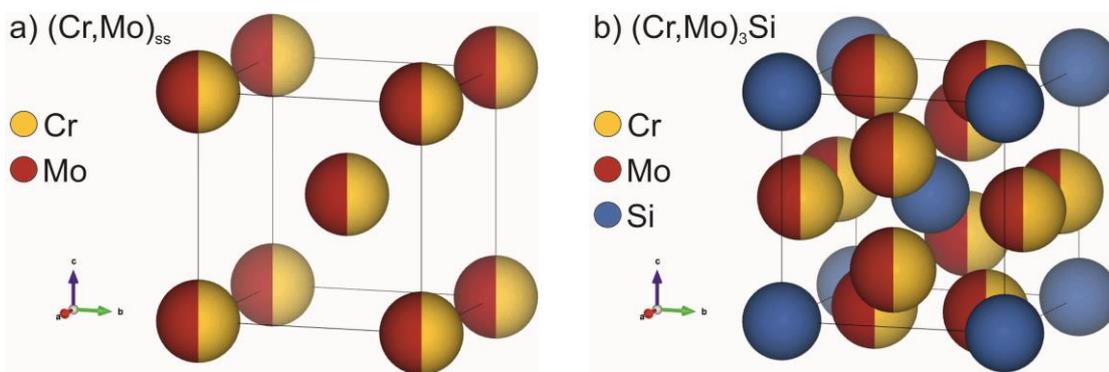


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen von a) $(Cr,Mo)_{ss}$ (A2) und b) $(Cr,Mo)_3Si$ (A15) die Gitterplätze der Metallatome können von Cr und Mo besetzt werden.

Die Punktlage der Atome einer Raumgruppe relativ zu den Basisachsen, wird durch das Wyckoffsymbol angegeben. Die Wyckoffpositionen der 230 Raumgruppen sind in den International Tables for Crystallography gelistet [43]. Beginnend mit der höchsten Lagesymmetrie wird jeder Wyckoffposition ein Buchstaben a , b , ... zugeordnet. Zusätzlich wird die Multiplizität der Punktlage angegeben. Für den W-Strukturtyp (Raumgruppennummer 229) werden bereits alle Punktlagen durch das Wyckoffsymbol $2a$ beschrieben.

Die Metallatomradien von Cr und Mo betragen $1,24\text{ Å}$ [44] und $1,36\text{ Å}$ [45]. Da Cr und Mo die gleiche Kristallstruktur aufweisen ist infolgedessen der kubische Gitterparameter von Cr geringer als der von Mo. Die kubischen Gitterparameter der Reinelemente Cr und Mo betragen $a_{Cr} = 2,884\text{ Å}$ und $a_{Mo} = 3,147\text{ Å}$ [38]. Aufgrund der vollständigen Löslichkeit von Cr und Mo gibt es einen kontinuierlichen Verlauf des Gitterparameters über den kompletten Zusammensetzungsbereich von (Cr,Mo)-Mischkristallen. In Abbildung 2.3a ist der Verlauf des

Gitterparameters a über der Zusammensetzung von zweikomponentigen Cr-Mo-Mischkristallen dargestellt. Der Kurvenverlauf entspricht einem Fit der Messwerte aus Ref. [23, 39]. Die maximal lösliche Menge an Si im Mischkristall $(\text{Cr,Si})_{\text{ss}}$ beträgt 13 At.% bei 1701 °C [46]. Bei Raumtemperatur kann Cr nur Kleinstmengen an Si lösen. Die Löslichkeit von Si in Mo sinkt mit fallender Temperatur ebenso wie in Cr-Si, sodass bei Raumtemperatur ebenfalls nur eine insignifikante Löslichkeit von Si in Mo vorliegt [47].

Der Gitterparameter von (Cr,Si)-Mischkristallen verringert sich bis zu einem Si-Gehalt von 8 At.% lediglich um 0,0004 Å [36]. Deshalb wird erwartet, dass sich der Gitterparameter eines ternären (Cr,Mo,Si)-Mischkristalls nicht signifikant von dem eines binären (Cr,Mo)-Mischkristalls mit gleichem Cr/Mo-Verhältnis unterscheidet und somit der Kurvenverlauf in Abbildung 2.3a seine Gültigkeit für ternäre Mischkristalle beibehält.

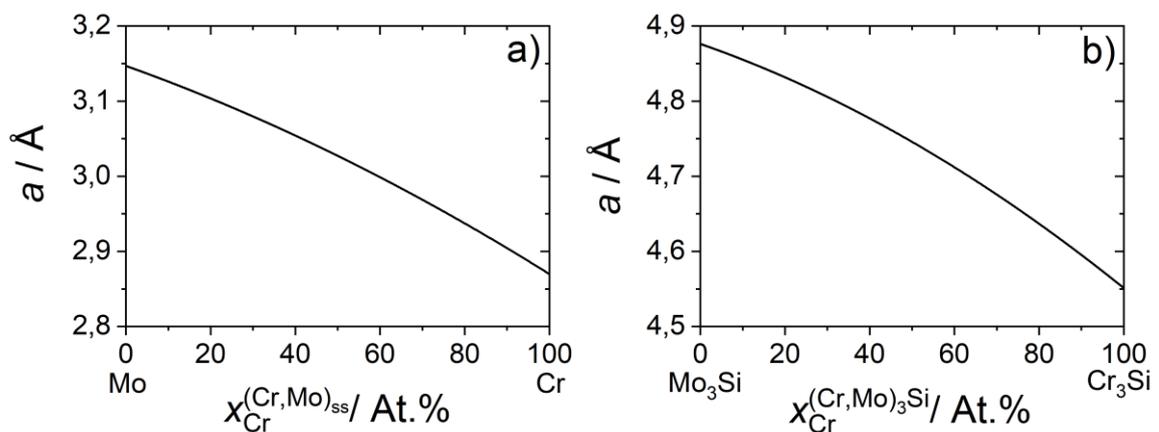


Abbildung 2.3: Kubische Gitterparameter bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung in a) Mo-Cr [23, 39] und b) Mo_3Si - Cr_3Si [48].

Cr_3Si ist eine kongruent schmelzende, geordnete Phase mit einem Schmelzpunkt bei ca. 1770 °C und einer Dichte von 6,45 g cm⁻³ [35, 49]. Die kubische Elementarzelle von A15 umfasst 8 Atome, wobei sich Cr auf der Wyckoffposition 6c und Si auf 2a befinden. In Abbildung 2.2 ist eine Elementarzelle der A15-Kristallstruktur schematisch abgebildet. Während die in blau dargestellten Gitterplätze ausschließlich von Si besetzt werden, können die in gelb und rot dargestellten Metallatomgitterplätze sowohl von Cr als auch von Mo eingenommen werden. Der Gitterparameter beträgt 4,559 Å [49, 50]. Cr_3Si hat einen maximalen Stabilitätsbereich von 22,5 – 26,4 At.% Si [36]. Bei ca. 16 At.% Si liegt ein Eutektikum zwischen Cr und Cr_3Si vor.

Mo₃Si ist ein peritektisch überdecktes Silizid [24, 51]. Seine kristallographische Dichte beträgt 8,97 g cm⁻³ [52]. Der kubische Gitterparameter beträgt 4,89 Å [52]. Entgegen früheren Annahmen, liegt Mo₃Si nicht genau stöchiometrisch bei 25 At.% Si vor. Einphasiges Mo₃Si enthält etwa (24 ± 0,25) At.% Si [51]. In kommerziellen thermodynamischen Datenbanken wird dieser Umstand jedoch bislang nicht berücksichtigt, sodass bei thermodynamischen Berechnungen wie zum Beispiel im Phasendiagramm in Abbildung 2.1 eine stöchiometrische Strichphase bei exakt 25 At.% vorhergesagt wird.

Zwischen Cr₃Si und Mo₃Si besteht eine durchgängige Löslichkeit [48]. Die Veränderung des Gitterparameters über die Zusammensetzung von (Cr,Mo)₃Si ist in Abbildung 2.3b dargestellt. Der Kurvenverlauf des Gitterparameters stellt einen Fit der Daten aus Ref. [48] dar. Damit können durch die Bestimmung der Gitterparameter Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Phasen im Gefüge gezogen werden, wenn dies mittels anderer Methoden (siehe Kapitel 3.4 und 3.6) nicht möglich ist.

Bei Temperaturen unterhalb von 1200 °C liegen im ternären System bei Si-Gehalten bis etwa 24 At.% die stabilen Phasen (Cr,Mo)_{ss} und (Cr,Mo)₃Si vor [24]. Oberhalb von 1200 °C existiert zusätzlich eine σ-Phase, auf die im nachfolgenden Kapitel genauer eingegangen wird. Da die σ-Phase in thermodynamischen Datenbanken bisher nicht modelliert ist, wird an dieser Stelle auf die Darstellung berechneter ternärer Phasendiagramme und auch speziell auf die Abbildung einer Liquidusprojektion verzichtet. Bezüglich der Ausdehnung der Mehrphasengebiete, die an den Stabilitätsbereich der σ-Phase angrenzen, gibt es nur wenige Informationen. Die Darstellung eines isothermen Schnitts bei Temperaturen, bei denen die σ-Phase stabil ist, wäre daher hochspekulativ. In den nächsten Kapiteln wird gezeigt, dass eine Wärmebehandlung bei 1200 °C zum Zerfall der σ-Phase in (Cr,Mo)_{ss} und (Cr,Mo)₃Si führt. Um die Zusammensetzungen ternärer Legierungen zu visualisieren, werden im Rahmen dieser Arbeit daher isotherme Schnitte bei 1200 °C, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, verwendet. Diese werden durch eine Interpolation zwischen Literaturdaten der maximalen Löslichkeiten von Si in (Cr,Si)_{ss} und (Mo,Si)_{ss} sowie den Stabilitätsbereichen von Mo₃Si und Cr₃Si konstruiert. Die blauen Kreuze in Abbildung 2.1 markieren die Löslichkeitsgrenzen von 6,7 At.% Si in (Cr,Si)_{ss} [35] und 0,3 At.% Si in (Mo,Si)_{ss} [53], bei 1200 °C. In Ref. [24] wird bei 1300 °C im Gegensatz zu den linearen Interpolationen ein leicht konkaver Verlauf für die Si-Löslichkeit im ternären Mischkristall vorhergesagt.

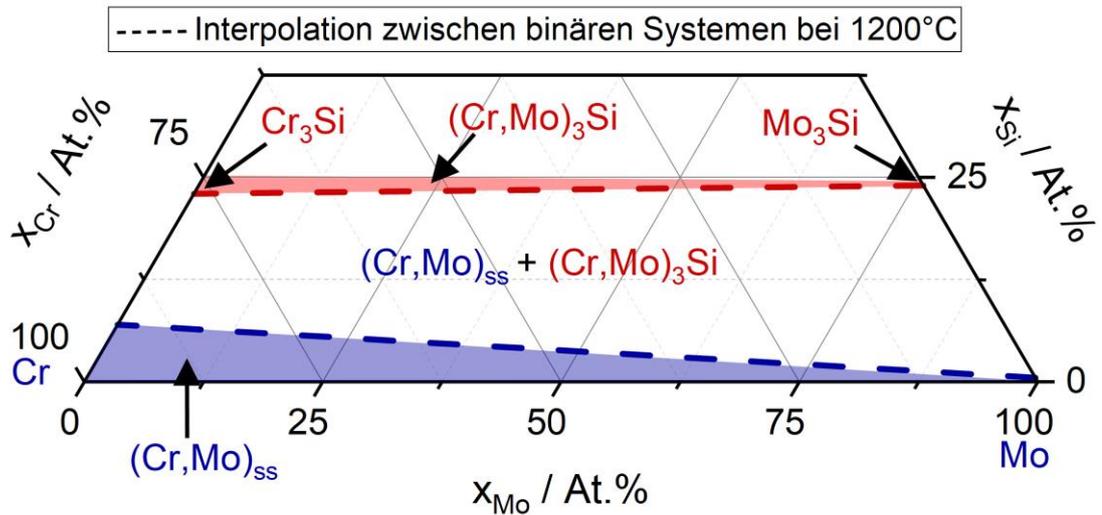


Abbildung 2.4: Konstruktion des isothermen Schnitts bei 1200 °C durch Interpolation zwischen den Stabilitätsgrenzen von A2 und A15 in den binären Phasendiagrammen bei 1200 °C

2.1.2 Ternäre σ -Phase

σ -Phasen sind topologisch dicht gepackte, intermetallische Verbindungen. Ihre tetragonale Elementarzelle umfasst 30 Atome, wodurch sich das Pearson-Symbol zu tP30 ergibt. Das c/a-Verhältnis der tetragonalen Zelle von σ -Phasen beträgt in der Regel $\approx 0,52$ [54]. σ -Phasen, für die keine bestimmte Ordnung der Elemente im Kristallgitter vorliegt, haben β -Uran Strukturtyp (Strukturbericht A_b , $P4_2/mnm$ (136)) [55]. Die Zuordnung ist auch bei der Cr-Mo-Si σ -Phase zutreffend, da laut Ref. [56] keine starke Ordnungstendenz in der σ -Phase vorliegt. Der isotype Strukturtyp Cr_6Fe_7 (Strukturbericht $D8_b$, $P4_2/mnm$ (136)) [57] wird in Ref. [58] für die Cr-Mo-Si σ -Phase angegeben und unterstreicht, dass es sich um eine intermetallische Verbindung mit eingeschränktem Zusammensetzungsbereich handelt. Isotype Strukturen kristallisieren in derselben Raumgruppe, haben ähnliche Gitterparameter und haben dieselbe Besetzungsabfolge der Wyckoffpositionen .

Die 30 Atome der Elementarzelle der σ -Phase nehmen fünf kristallographisch verschiedene Wyckoffpositionen ein: $2a$, $4g$, $8i_1$, $8i_2$ und $8j$ [59]. Die Projektion der σ -Struktur auf die (001)-Ebene von Bergmann und Schoemaker [59] ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die rot umrandeten Kreise kennzeichnen Atome in den Ebenen $z = 0, 1, \dots$ und grau gefüllte Atome liegen in den

Ebenen $z = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$. Die schraffierten Kreise stehen für jeweils zwei Atome pro Elementarzelle mit z-Koordinaten von $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Die Buchstaben kennzeichnen die fünf kristallographisch verschiedenen Gitterplätze mit $A \rightarrow 2a$, $B \rightarrow 4g$, $C \rightarrow 8i_1$, $D \rightarrow 8i_2$ und $E \rightarrow 8j$. Das schwarze Quadrat kennzeichnet visualisiert die Kanten der (001)-Ebene einer Elementarzelle

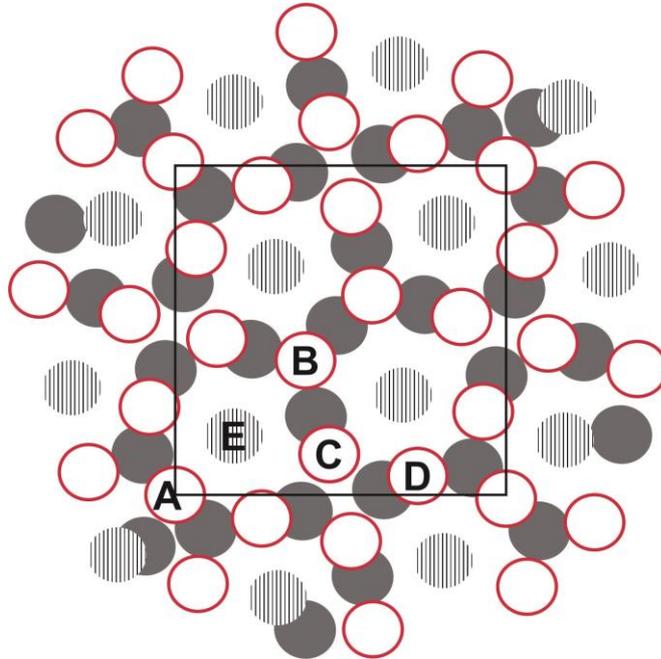


Abbildung 2.5: Projektion der Atompositionen in der σ -Phase auf die (001)-Ebene nach Ref. [59]

σ -Phasen tauchen in vielen binären und ternären Systemen auf, siehe z. B. [54, 60]. Häufig treten sie in binären Systemen von Übergangsmetallen auf, bei denen die Valenzelektronenkonzentration (= Anzahl Valenzelektronen pro Atom) 5,5 - 8 beträgt. Die Atome setzen sich in zweikomponentigen Systemen außerdem häufig aus einem, relativ betrachtet, größeren Atom A mit krz Kristallstruktur und höherer Koordinationszahl und einem kleineren B-Atom mit hexagonal dichtest gepackter (hdp) oder kubisch flächenzentrierter (kfz) Kristallstruktur und geringerer Koordinationszahl zusammen [54]. Ternäre σ -Phasen folgen diesem Schema jedoch häufig nur bedingt. Die Kriterien, die zur Bildung von σ -Phasen führen sind bisher nicht vollständig geklärt.

Die ternäre σ -Phase im Cr-Mo-Si-System wurde zuerst und bislang ausschließlich von Rudy und Nowotny [56] ausführlich beschrieben. Zur Charakterisierung der σ -Phase wurden von Rudy und Nowotny [56] ternäre Cr-Mo-Si-Legierungen hergestellt, bei 1500 °C - 1530 °C wärmebehandelt, abgeschreckt und mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Die untersuchten Legierungszusammensetzungen bei denen die σ -Phase als Gefügebestandteil

nachgewiesen wurde sind im isothermen Schnitt in Abbildung 2.6 eingetragen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, ist die blaue gestrichelte Linie eine Interpolation zwischen den Si-Löslichkeiten in den binären Randsystemen bei 1200 °C und die rote gestrichelte Linie markiert das pseudobinäre System Cr₃Si-Mo₃Si. Laut den Untersuchungen in Ref. [56] weist die σ -Phase oberhalb von 1500 °C einen Stabilitätsbereich von 57Cr-29Mo-14Si bis 39Cr-47Mo-14Si auf. Durch anschließende Wärmebehandlungen zwischen 1170 und 1250 °C wird der Stabilitätsbereich des σ -Phasenfelds zu niedrigeren Temperaturen untersucht. Es wird eine Verringerung des homogenen Existenzbereichs der σ -Phase hin zu Mo-reichen Zusammensetzungen vermutet. Die Wärmebehandlung der σ -Phase zwischen 1150 °C und 1250 °C führt zu deren Zerfall in ein feinlamellares Gefüge bestehend aus (Cr,Mo)_{ss} und (Cr,Mo)₃Si. Für alle eingetragenen Zusammensetzungen wird die σ -Phase in Ref. [56] als Gefügebestandteil nach einer Wärmebehandlung oberhalb von 1500 °C nachgewiesen. Für mehrere Zusammensetzungen war die σ -Phase nach der ersten Wärmebehandlung die einzige, nachweisbare Phase. Diese Legierungszusammensetzungen sind in Abbildung 2.6 mit orangenen Quadraten gekennzeichnet. Im Anschluss an die Wärmebehandlung bei 1500 °C bzw. 1530 °C wurden die Legierungen in Ref. [56] einer zweiten Wärmebehandlung unterzogen. Einige Legierungen wurden bei 1250 °C für 100 h wärmebehandelt, andere bei 1170 °C für 189 h. Bei 1250 °C wird die σ -Phase weiterhin neben (Cr,Mo)_{ss} und (Cr,Mo)₃Si als Gefügebestandteil nachgewiesen, es liegt allerdings für keine der Legierungen mehr ausschließlich σ -Phase vor. Aus Abbildung 2.6 ist außerdem zu entnehmen, dass selbst nach 189 h bei 1170 °C noch ein ausgedehntes Zusammensetzungsgebiet besteht, in dem geringe Mengen an σ -Phase nachgewiesen werden. Für alle Legierungen wird in Ref. [56] jedoch der Hinweis gegeben, dass bei 1170 °C nur noch „Spuren“ der σ -Phase per XRD nachweisbar sind. Eine der herausgestellten Besonderheiten der σ -Phase im Cr-Mo-Si-System ist, dass die Phase zwar einen ausgedehnten Existenzbereich für den Austausch von Cr- und Mo-Atomen besitzt, der Si-Gehalt im Gegensatz zu anderen Systemen (vgl. Ref [60]) jedoch nur geringfügig von 14 At.% abweicht. Die Besetzung der Gitterplätze (vgl. Abbildung 2.5) weist eine schwache Ordnung auf, in der die B, C und E Plätze durch statistisch verteilte Cr-, Mo- und Si- Atome besetzt werden, A und D jedoch nur von Cr und Si [56].

Aufgrund der Gitterparameter wird in Ref [56] für die Zerfallsreaktion $\sigma \rightarrow$ (Cr,Mo)_{ss} + (Cr,Mo)₃Si angemerkt, dass Cr in den koexistierenden Phasen zu je etwa gleichen Anteilen vorliegt, also weder im Mischkristall noch im Silizid angereichert wird. Daraus wird geschlussfolgert, dass für die beiden binären A15-Phasen vergleichbare freie Bildungsenthalpien vorliegen müssen und die relative Stabilität der σ -Phase nicht signifikant durch veränderte Cr/Mo-Anteile in (Cr,Mo)_{ss} oder (Cr,Mo)₃Si beeinflusst wird.

Thermodynamische Modellierungen stehen für die Cr-Mo-Si- σ -Phase bislang nicht zur Verfügung. Die thermodynamischen Modelle des ternären Systems Cr-Mo-Si sind aktuell nur nahe der Randbereiche validiert. Das führt dazu, dass Berechnungen der Liquidusprojektion mit aktuellen Datenbanken eine eutektische Rinne zwischen dem Cr-16Si Eutektikum und Mo-

25,4Si aufzeigen, welche durch den Zusammensetzungsbereich der σ -Phase führt. Auch in isothermen Schnitten zwischen 1200 und 1500 °C zeigen Simulationen dadurch für den Zusammensetzungsbereich von 5-25 At.% Si ausschließlich ein Zweiphasengebiet von $(\text{Cr,Mo})_{ss}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$, obwohl es sich bei der σ -Phase nach [56] um eine stabile Hochtemperaturphase handelt.

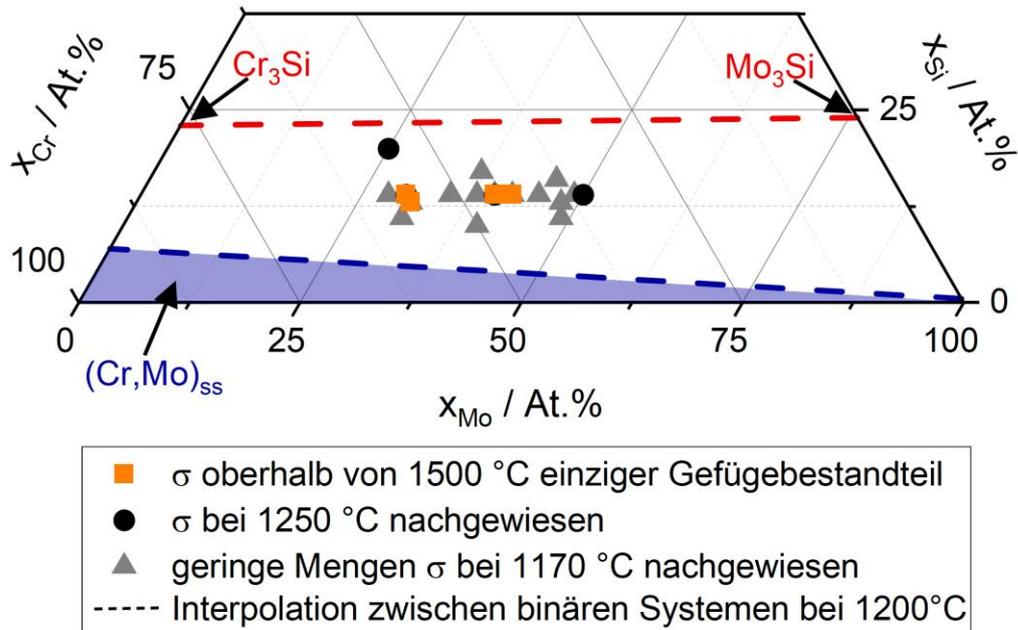


Abbildung 2.6: Legierungszusammensetzungen, bei denen die σ -Phase in Ref. [56] als Gefügebestandteil nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen nachgewiesen wird.

2.2 Grundlegende Oxidationsmechanismen

Der Einsatz von Werkstoffen bei hohen Temperaturen erfordert zwingend eine Beständigkeit gegenüber dem Umgebungsmedium. Für Werkstoffe mit schlechten Hochtemperatur-Oxidationseigenschaften an Luft bedeutet das, dass sie ohne zusätzliche Maßnahmen nur in Inertgasatmosphäre oder Vakuum eingesetzt werden können. Für den Einsatz an Luft müssen sie entweder mit einer Schutzschicht überzogen oder gezielt legiert werden, sodass eine passivierende Oxidschicht ausgebildet wird. Allerdings ist eine adäquate intrinsische Oxidationsbeständigkeit selbst dann wichtig, wenn auf dem Bauteil eine Schutzschicht aufgebracht wird, sodass ein Versagen dieser externen Schutzschicht nicht zum sofortigen Bauteilversagen führt. Im Folgenden werden daher zunächst grundlegende Oxidationsmechanismen erläutert. Anschließend werden die bei Mo-Si- und Cr-Si-Legierungen auftretenden Mechanismen zusammengefasst, um die Herausforderungen aber auch die Potentiale der beiden Systeme aufzuzeigen.

Reagiert eine metallische Oberfläche bei hohen Temperaturen mit Luftsauerstoff, werden feste oder gasförmige Oxide gebildet [61, 62]. Intrinsisch oxidationsbeständige Hochtemperaturlegierungen müssen eine geschlossene Oxidschicht mit guter Anhaftung an das Metallsubstrat und langsamer Wachstumsrate aufweisen. Wird zwar ein festes Oxid gebildet aber mit porösem Schichtaufbau, stellt die Oxidschicht kein adäquates Hindernis für Ionentransport durch die Schicht dar und die Oxidation des Materials schreitet zügig voran. Für die Bildung einer schützenden Oxidschicht gibt es daher verschiedene Voraussetzungen und Einflussfaktoren.

Zunächst muss die Legierung ein Element enthalten, das bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Sauerstoffpartialdruck ein thermodynamisch stabiles, festes Oxid bildet. Aus thermodynamischer Sicht wird ein stabiles Oxid gebildet, wenn der Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre p_{O_2} größer ist als der Gleichgewichtspartialdruck des Oxids. Dieser Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck wird auch Dissoziationsdruck genannt. Über

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (1)$$

hängt p_{O_2} mit der freien Standardbildungsenthalpie der Oxidationsreaktion ΔG^0 und der Temperatur T zusammen [62, 63]. $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ist die allgemeine Gaskonstante. In Abbildung 2.7 ist das Ellingham-Richardson-Diagramm für die Oxidation einiger Metalle abgebildet. Es zeigt ΔG^0 als Funktion von T und p_{O_2} . Je tiefer die Kurve einer Oxidationsreaktion im Diagramm liegt, je größer ist die freie Bildungsenergie des Oxids, sowie die Affinität des oxidierten Elements zu Sauerstoff und desto stabiler ist das gebildete Oxid [63].

Beispielsweise kann mit Hilfe des Diagramms abgelesen werden, welche Oxide bei einem bestimmten p_{O_2} und einer gewählten Temperatur thermodynamisch stabil sind [63]. Dafür wird der entsprechende p_{O_2} Achsenwert mit dem absoluten Nullpunkt verbunden (gestrichelte Linie in Abb. 2.4). Nur Oxidationsreaktionen, die bei der gewählten Temperatur unterhalb der Verbindungslinie liegen, sind bei diesem p_{O_2} thermodynamisch stabil.

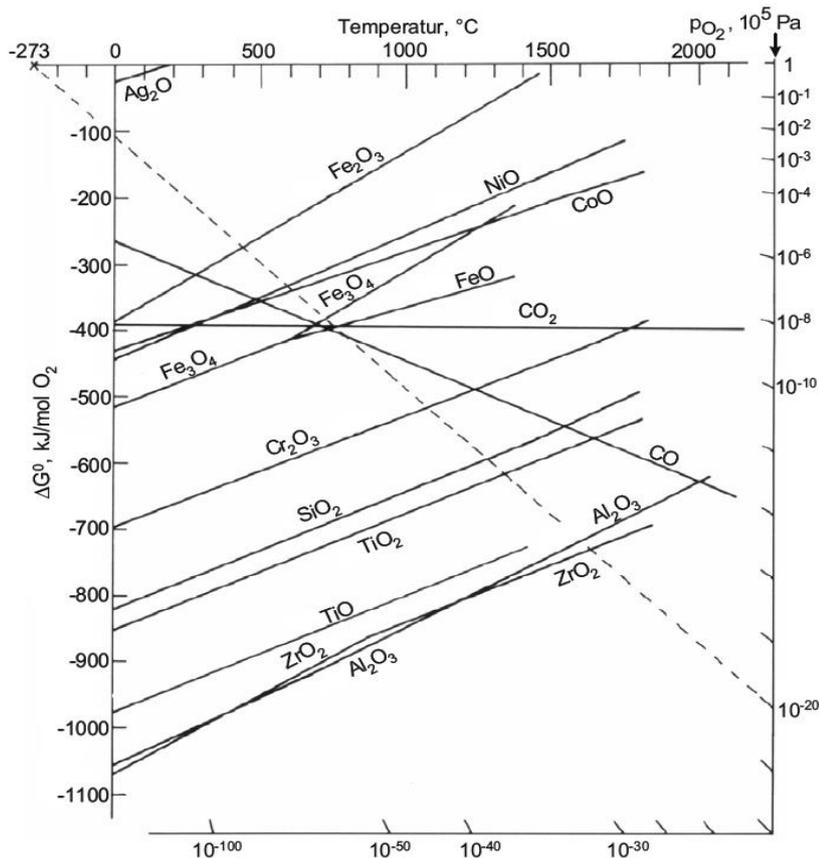


Abbildung 2.7: Ellingham-Richardson Diagramm für die Bildung von ausgewählten Metalloxiden. Aus Ref. [62]

Die thermodynamische Stabilität eines festen Oxids ist notwendig, jedoch nicht hinreichend für die Ausbildung einer schützenden Schicht, speziell wenn die Bildung des festen Oxids mit der Bildung eines gasförmigen, stabilen Oxids konkurriert [64]. Ausschlaggebend ist die Wachstumskinetik. Sie entscheidet, ob alle Bereiche der Oberfläche schnell mit dem festen Oxid bedeckt werden, damit die Abdampfung eines flüchtigen Oxids unterbunden werden kann, oder ob die rasche Abdampfung flüchtiger Verbindungen gegenüber der Bildung einer festen Oxidschicht dominant ist. Für den Fall, dass in der Anfangsphase der Oxidation eine durchgängige Schicht eines festen Oxids gebildet wird, ist für schützende Deckschichten ein dichter Schichtaufbau mit minimaler Porosität essentiell, sodass das Oxid als

Diffusionsbarriere zwischen Metallsubstrat (M) und dem Luftsauerstoff (O) wirkt [65]. Ionendiffusion durch ein Oxid mit der allgemeinen Form M_aO_b kann dabei sowohl durch Metallionendiffusion vom Substrat zur Oxid/Luft-Grenzfläche, als auch durch Sauerstoffionendiffusion zur Substrat/Oxid-Grenzfläche geschehen [66], je nach dem in welche Richtung die Diffusion schneller stattfindet [67].

Wenn die Diffusion von Sauerstoffionen durch das Oxid zur Metall/Oxid-Grenzfläche schneller ist als die Diffusion von Metallionen zur Oxid/Luft-Grenzfläche, findet die Oxidationsreaktion an der Metall-/Oxid-Grenzfläche statt und die Oxidschicht wächst nach innen. Falls die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen zur Oberfläche durch das Oxid schneller ist als die Sauerstoffdiffusion, wächst die Oxidschicht nach außen. Ob das Oxid nach außen oder innen wächst, wird auch von dem jeweiligen Diffusionsmechanismus (z. B. Volumen- oder Korngrenzendiffusion) und der Defektstruktur des Oxids bestimmt. Mit Defektstruktur sind punktförmige Gitterfehler gemeint, die in Stöchiometrieabweichungen resultieren. Stöchiometrieabweichungen von Oxiden treten aufgrund von Metall- oder Sauerstoffionendefiziten auf [62]. Beispielsweise führt ein Metallionendefizit $M_{a-x}O_b$ zu Leerstellen auf Metallionengitterplätzen und folglich zu erleichterter Auswärtsdiffusion und Schichtbildung an der Oberfläche. Analog führt ein Sauerstoffionendefizit M_aO_{b-y} durch schnelle Eindiffusion über Sauerstoffleerstellen dazu, dass die Oxidationsreaktion vorwiegend innen an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und Oxidschicht stattfindet. Bei Legierungen, im Vergleich zu Reinelementsubstraten, spielen bei der Schichtbildungskinetik außerdem die Wechselwirkung zwischen den Legierungselementen eine Rolle [65]. In einer zweikomponentigen, einphasigen Legierung $(A,B)_{ss}$ haben A und B jeweils unterschiedliche Aktivitäten und damit Sauerstoffaffinitäten. Weiterhin haben A und B unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb der Legierung. Die zwei am häufigsten auftretenden Fälle der Deckschichtbildung sollen hier eine Legierung zwischen den Metallen A und B kurz vorgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass sowohl A als auch B in den Umgebungsbedingungen stabile Oxide bilden, das Hauptlegierungselement A jedoch einen höheren O_2 -Dissoziationsdruck aufweist als B. Im ersten Fall, dargestellt in Abbildung 2.8a ist genug B in der Legierung gelöst, um eine durchgängige Schicht zu bilden und B wird selektiv zu B_xO_y oxidiert [62, 65, 68]. Die Diffusion von B-Atomen hin zum oder durch das Oxid zur Bildung von B_xO_y führt zu einer B-Verarmung des oxidschichtnahen Substratbereichs. Damit die Reaktion nicht abbricht, muss gewährleistet sein, dass an der Grenzfläche immer genügend B zur Oxidbildung vorhanden ist. Folglich muss auch die Diffusionsgeschwindigkeit von B in der Legierung hoch genug sein, dass trotz der B-Verarmung ausreichend B zur Grenzfläche Metall/Oxid geliefert wird. Die Triebkraft zur Bildung von B-Oxid muss unter den gegebenen Umgebungsbedingungen größer sein als zur Bildung von A-Oxid.

Der zweite Fall, dargestellt in Abbildung 2.8b, ist die innere Oxidation [62, 68]. Sie tritt auf, wenn die Bildung einer durchgängigen B-Oxiddeckschicht aufgrund zu geringer B-Konzentration oder Kinetik nicht möglich ist, aber der Sauerstoffpartialdruck in der Legierung

trotz A-Oxidschicht groß genug ist, um B-Oxidpartikel zu bilden [62]. Die Eindringtiefe x_i der inneren Oxidation kann über eine parabolische Abhängigkeit der Form

$$x_i^2 = k_i \cdot t \quad (2)$$

beschrieben werden. Dabei ist t die Oxidationszeit und k_i die Wachstumskonstante der inneren Oxidation.

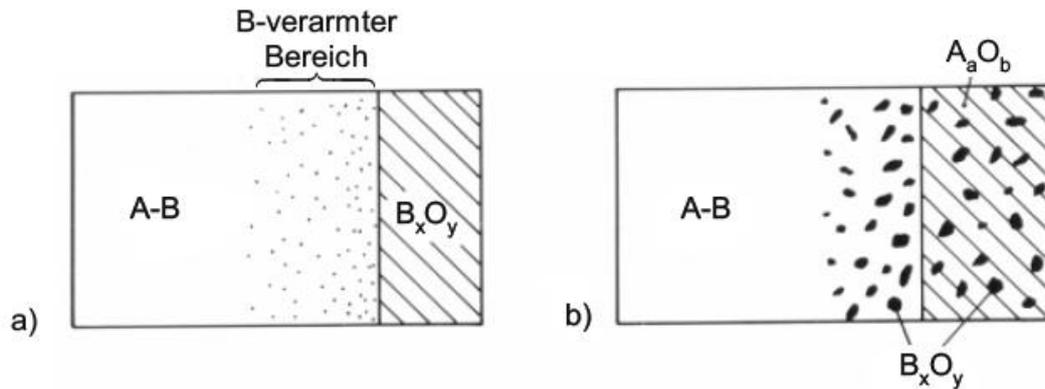


Abbildung 2.8: a) Selektive Oxidation von B und Bildung einer schützenden B_xO_y Deckschicht, b) Bildung einer A_aO_b Deckschicht mit innerer Oxidation von B. Entnommen aus [62]

Für den Langzeitschutz des Substrats ist es essenziell, dass eine gute Schichtanhaftung zwischen Oxid und Metall besteht. Durch offene Porosität oder Abplatzung von Schichtlagen besteht unerwünschter Kontakt von Sauerstoff aus der Umgebungsatmosphäre mit dem Substrat, was zu einem schnellen Fortschreiten der Oxidation führt. Dies geschieht in Folge eines Spannungsaufbaus in der Oxidschicht oder an der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat. Eine schlechte Schichtanhaftung kann für Deckschichten, bei denen die Oxidationsreaktion an der Metall/Oxid-Grenzfläche stattfindet, durch einen zu großen Volumenunterschied zwischen Metall und Oxid auftreten [62]. Volumenunterschiede zwischen Substrat und Oxid führen bei der Bildung unterhalb der Oxidschicht zu Spannungen, da das Oxid dort nicht frei ausgebildet werden kann. Der Pilling-Bedworth-Wert (PBW) gibt das Verhältnis zwischen dem Oxidvolumen und dem Metallvolumen durch

$$PBW = \frac{V_{\text{Oxid}}}{n V_{\text{Metall}}} \quad (3)$$

an [61], wobei V für das molare Volumen von Oxid oder Metall steht und n für die Anzahl an Metallatomen pro Oxidmolekül. Je näher PBW an 1 liegt, desto besser ist die Schichtanhaftung [61]. Ein $PBW > 1$ führt mit dicker werdender Oxidschicht zu größer werdenden Druckspannungen im Metall und Zugspannungen im Oxid parallel zur

Grenzfläche [69]. Werden die Spannungen zu groß, kommt es zum Abheben, Ausbauchen oder Reißen der Oxidschicht, wodurch die metallische Oberfläche wieder dem direkten Angriff von Luftsauerstoff ausgesetzt ist. Der PBW für verschiedene Element/Oxid-Kombinationen beträgt beispielsweise $PWB(Al/Al_2O_3) = 1,28$, $PWB(Cr/Cr_2O_3) = 2,07$ und $PBW(Si/SiO_2) = 2,15$ [62]. Es ist zu beachten, dass der PBW für Oxide, die ausschließlich an der Oxid/Luft-Grenzfläche aufwachsen, keine Aussagekraft hinsichtlich der Schichtanhaftung liefert, da sich das neu gebildete Oxid an der Oberfläche spannungsfrei ausbilden kann [70].

Neben einem hohen PBW gibt es speziell durch zyklische Temperaturwechsel große Spannungen in der Oxidschicht, was die Schichtanhaftung beeinflusst. Die Temperaturdifferenz und -änderungsrate führen zu thermisch induzierten Spannungen. Diese nehmen zu, wenn Oxid und Metall stark unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Falls für das Oxid hingegen die Möglichkeit besteht, plastisch zu verformen, können Spannungen so lange ohne Verlust des Substratschutzes durch plastische Verformung abgebaut werden, bis die Schicht aufbricht [62]. Daneben hat auch die Bauteilgeometrie einen Einfluss auf die Schichtanhaftung. Schnelle Temperaturwechsel führen an Stellen mit scharfen Querschnittsänderungen zu hohen thermisch induzierten Spannungen, die Schichtabplatzungen zur Folge haben können.

Der Zusammenhang zwischen der Oxidschichtdicke d und der Oxidationszeit t wird allgemein über das Potenzgesetz

$$d^n = k_{d,n} \cdot t \quad (4)$$

beschrieben, wobei $k_{d,n}$ die auf den Schichtdickenzuwachs bezogene Oxidationskonstante ist. Bei schützenden Oxidschichten ist die Diffusion durch die Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend für das Schichtwachstum [71]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichtdicke ist proportional zum flächen- und oxidationszeitbezogenen Materialfluss J durch das Oxid. Der Materialfluss ist für Diffusionsvorgänge nach dem ersten Fick'schen Gesetz über den Diffusionskoeffizienten D und den Gradienten der Konzentration $\text{grad } c$ gegeben durch $J = -D \text{ grad } c$. Die Diffusion über die Schichtdicke d wird durch das Konzentrationsgefälle Δc der maßgeblichen Ionenart bestimmt. Für die Diffusion durch die Oxidschicht ergibt sich damit

$$\frac{dd}{dt} \sim J = -D \frac{\Delta c}{d}. \quad (5)$$

In diesem Fall ist der D der Diffusionskoeffizient der maßgeblich diffundierenden Ionenart im Oxid. Durch die Integration von Gleichung (5) ergibt sich die Abhängigkeit

$$\frac{d^2}{2} = k' t + C, \quad (6)$$

wobei $-D \Delta c$ zur Wachstumskonstante k' zusammengefasst wird [62, 72]. Da zum Zeitpunkt $t = 0$ noch keine Oxidschicht gebildet wurde, ist $d(t = 0) = 0$. Damit ergibt sich das parabolische Oxidationsgesetz zu

$$d^2 = k_{d,2} t \quad [73]. \quad (7)$$

Der idealisierte Zusammenhang der parabolischen Oxidation nach Wagner [65] wurde unter den Annahmen aufgestellt, dass

- (i) die Oxidschicht dicht ist und gut am Substrat haftet,
- (ii) die Diffusion von Ionen durch die Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend ist,
- (iii) sowohl innerhalb der Oxidschicht als auch an den Grenzflächen ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt wird,
- (iv) die Schichtdicke nicht durch abdampfende Oxide verringert wird
- (v) die Sauerstofflöslichkeit im Substrat unbeachtet bleibt.

Für die Auswertung von Oxidationsexperimenten gilt allgemein, dass die Dicke der Oxidschicht experimentell anhand von Schliffbildern ermittelt wird. Das bedeutet, dass Proben zum Vermessen der Schichtdicke nach spezifischen Oxidations-Zeitschritten aus dem Versuchsablauf entnommen und metallographisch präpariert werden. Die betreffende Probe kann daher nicht weiter oxidiert werden. Die Verfolgung der Schichtdickenentwicklung in kurzen Zeitabständen wäre daher mit hohem experimentellem Aufwand verbunden. Stattdessen wird zur Beurteilung des Oxidationsverhaltens in der Regel die Massenänderung der Proben, entweder kontinuierlich in isothermen Oxidationsversuchen oder diskontinuierlich in zyklischen Oxidationsversuchen erfasst. Das massenänderungsbezogene Oxidationsgesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Massenänderung Δm , der Probenoberfläche A , der Oxidationszeit t und der massenänderungsbezogenen Oxidationskonstante $k_{m,n}$ [61, 70, 74]:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^n = k_{m,n} \cdot t \quad (8)$$

Zur Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen wird die Massenänderung auf die Oberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ bezogen. In Abbildung 2.9 sind schematisch typische Verläufe von Massenänderungskurven für lineare, parabolische und paralineare Oxidation eingezeichnet sowie der Massenänderungsverlauf der so genannten Breakaway-Oxidation [62, 75, 76].

Eine lineare Masseänderung ($n = 1$) über die Oxidationszeit kann sowohl als Massenzunahme oder -abnahme auftreten (graue Linien in Abbildung 2.9). In beiden Fällen wird keine schützende Schicht an der Oberfläche gebildet [62]. Bei einer Massenzunahme wird zwar ein festes Oxid gebildet, allerdings stellt dieses durch kontinuierliches Aufbrechen oder einen porösen Schichtaufbau kein Hindernis für die Diffusion dar, sodass die Oxidation des Werkstoffs kontinuierlich und zügig fortschreitet [62]. Bei linearem Massenverlust

besteht auch ein dauerhafter Kontakt zwischen metallischer Substratoberfläche und der Umgebungsluft. Es wird kein festes Oxid gebildet, sondern der gesamte umgesetzte Sauerstoff wird für die Bildung flüchtiger Oxide aufgewandt, wodurch das Werkstück kontinuierlich Metallionen verliert. Das stetige Voranschreiten der Reaktion mit konstanter Oxidationsrate macht den Einsatz von Werkstoffen mit linearem Oxidationsverhalten bei den entsprechenden Umgebungsbedingungen uninteressant.

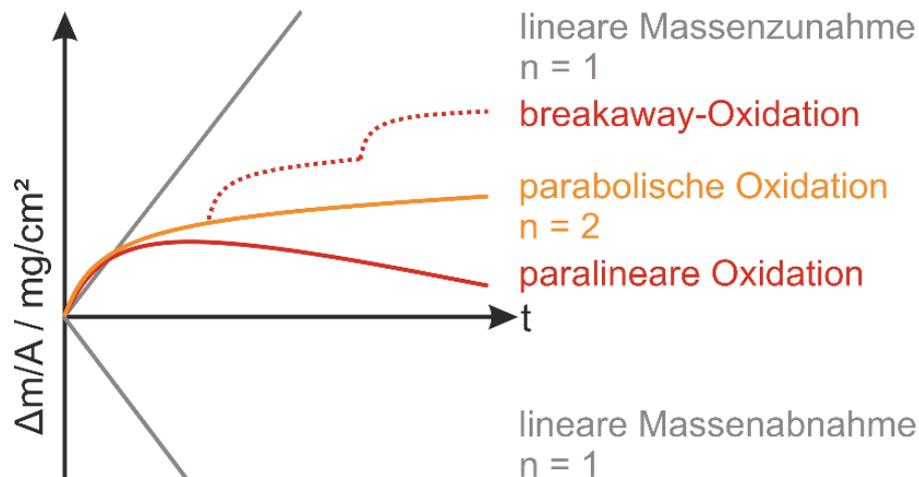


Abbildung 2.9: Verlauf typischer Massenänderungskurven für verschiedene Oxidationsmechanismen.

In technischen Anwendungen werden die parabolische Oxidation ($n = 2$) oder Mechanismen mit noch langsamer fortschreitender Oxidation ($n > 2$) bevorzugt. Eine parabolische Massenänderungskurve ist in Abbildung 2.9 in orange eingezeichnet. Im Anfangsstadium besteht direkter Kontakt zwischen der metallischen Oberfläche und der Umgebungsluft, wodurch die Oxidation ungehindert abläuft, was zu einer raschen Massenzunahme führt. Für dichte und gut haftende Schichten geht die Oxidation dann zu diffusionskontrolliertem Schichtwachstum über. Die Massenänderung verhält sich proportional zur Quadratwurzel der Oxidationszeit [61]. Wichtig ist, dass für schützende Schichten die parabolische Abhängigkeit sowohl für die Massenänderung als auch für das Schichtdickenwachstum nachgewiesen wird.

Die beiden in Rot eingezeichneten Massenänderungsverläufe veranschaulichen zum einen die Breakaway-Oxidation (gestrichelte rote Linie) und zum anderen paralineare Oxidation (durchgezogene rote Linie). Breakaway-Oxidation tritt auf, wenn das gebildete Oxid zwar zunächst schützend ist und ein parabolisches Anfangsstadium aufweist, im späteren Verlauf aber Schichtversagen durch z. B. Abplatzungen auftritt [77]. Das Schichtversagen tritt in diesem Fall in der Regel durch Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, einem hohen PBW und thermische Spannungen durch zyklische Temperaturwechsel auf. Das

Aufbrechen oder Abplatzen der Oxidschicht setzt die metallische Substratoberfläche wieder dem direkten Kontakt mit dem Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre aus und führt dadurch zu beschleunigter Massenzunahme wie im Anfangsstadium der parabolischen Oxidation [67]. Solange durch das oberflächennahe Substrat ein ausreichend großes Reservoir des deckschichtbildenden Elements bereitgestellt wird, kann die Oxidschicht nach dem Aufbrechen wieder ausheilen, bis es durch Spannungen in der Oxidschicht zum erneuten Aufbrechen der Oxidschicht und erneuter beschleunigter Massenzunahme kommt.

Paralineare Massenänderungsverläufe wurden zuerst von Tedmon [78] für Cr und Fe-Cr-Legierungen oberhalb von 1000 °C beschrieben. Der Verlauf ist eine Erweiterung des parabolischen Oxidationsgesetzes. Es berücksichtigt zusätzlich zur Massenzunahme aufgrund der Bildung einer festen Oxidschicht die gleichzeitige Verdampfung eines flüchtigen Oxids von der Oberfläche. Für die Schichtbildung des festen Oxids wird in Ref. [78] eine parabolische Massenzunahme angenommen, während die Verdampfung eines gasförmigen Oxids von der Oberfläche zu einer linearen Verlustrate führt. Mit der linearen Massenverlustrate $k_{m,v}$ lautet das Oxidationsgesetz für paralineare Oxidation [75] dementsprechend

$$\frac{\Delta m}{A} = (k_{m,2}t)^{0,5} - k_{m,v} t. \quad (9)$$

2.3 Oxidation von Mo-Si-Legierungen

Der Oxidationsmechanismus von Molybdän ist temperaturabhängig und lässt sich in drei Temperaturintervalle einteilen. Unterhalb von 450 °C bildet sich eine gut haftende Schicht und die Oxidationsgeschwindigkeit ist diffusionskontrolliert [79]. Zwischen 450 °C und 700 °C wird sowohl eine poröse, nicht schützende Oxidschicht, als auch gasförmiges MoO₃ [79] durch die Reaktion



gebildet. Mit steigender Temperatur wird die Abdampfung von MoO₃ dominanter. Ab 800 °C wird schließlich der gesamte in Oxidationsreaktionen umgesetzte Sauerstoff zur Bildung von gasförmigem MoO₃ aufgewendet [79], wodurch starke lineare Massenverluste auftreten. Die etablierte Bezeichnung für katastrophales Oxidationsversagen aufgrund von ungebremsster Oxidabdampfung und Werkstoffersetzung durch die Bildung voluminöser Oxide, an der Oberfläche, an Korngrenzen und Rissen ist „Pesting“ [80, 81]. Zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens im mittleren Temperaturbereich wurden intermetallische Mo-Si-

Legierungen untersucht, um durch die Bildung einer schützenden SiO_2 -Schicht die Abdampfung flüchtigen MoO_3 zu unterbinden [18, 20]. Allerdings wurde festgestellt, dass sowohl bei $(\text{Mo,Si})_{\text{ss}}$ als auch bei intermetallischen Mo-Si-Verbindungen Pesting auftritt [82]. Obwohl z. B. MoSi_2 sehr viel Silizium enthält und dieses eine höhere Sauerstoffaffinität aufweist als Mo, findet bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ keine selektive Oxidation von Si zu SiO_2 statt [80]. Stattdessen oxidieren Mo und Si gleichzeitig an der Oberfläche und an Rissen zu einem amorphen Mo-Si-Oxid [83]. Die Oxidation findet mit einer Volumenexpansion von 200 % statt, wodurch an den Rissspitzen große Spannungen auftreten und neue Risse entstehen [83]. Infolgedessen oxidiert der Werkstoff sowohl an der Oberfläche als auch an den Korngrenzen und Rissen. Der Werkstoff zerfällt dadurch nach kurzer Zeit. Risse an der Materialoberfläche können eine entscheidende Rolle für die Pestingbeständigkeit spielen. In Ref. [84] wird gezeigt, dass für MoSi_2 bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ Pesting auftritt, wenn das Material im Gusszustand (viele Oberflächenfehler) geprüft wird. Isostatisch gepresstes MoSi_2 (dichte Oberfläche) weist bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ hingegen Pestingbeständigkeit über 2000 h Oxidationszeit auf. Das für die nachfolgenden Untersuchungen relevantere intermetallische Molybdänsilizid ist jedoch Mo_3Si . Zur Oxidationsbeständigkeit von Mo_3Si liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Es ist bekannt, dass Mo_3Si bei hohen Temperaturen eine schützende SiO_2 Schicht ausbildet [85], jedoch bei unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Pesting auftritt. Außerdem werden positive Einflüsse durch das Hinzulagieren von Al und Cr beobachtet [30, 86].

Einphasige intermetallische Verbindungen sind allerdings als Konstruktionswerkstoffe nur sehr eingeschränkt geeignet, da sie bei Raumtemperatur spröde sind und Spröd-Duktil-Übergangstemperaturen von über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen [87]. Neuere Entwicklungen Mo-haltiger Hochtemperaturlegierungen konzentrierten sich zunächst auf die Untersuchung dreiphasiger Mo-Si-B-Legierungen [18–20, 88] bestehend aus einer Mo-Mischkristallmatrix (A2) und den intermetallischen Phasen Mo_3Si (A15) und MoSiB_2 (T₂) [89]. Diese weisen bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ einen hohen Kriechwiderstand [88] bei gleichzeitig akzeptabler Oxidationsbeständigkeit auf. Gute Oxidationseigenschaften werden hierbei durch die Bildung von schützenden, glasartigen SiO_2 Schichten herbeigeführt. Abbildung 2.10 zeigt eine Übersicht über die Schichten, die sich auf mehrphasigen Mo-Si-B-Legierungen während der Hochtemperaturoxidation bilden [18]. Bei niedrigen Temperaturen bis ca. $650\text{ }^\circ\text{C}$ wird festes MoO_3 gebildet. Bei etwas höheren Temperaturen überwiegt die Verdampfung von gasförmigem MoO_3 , weswegen hohe Oxidationsraten vorliegen. Die Temperatur ist unterhalb von $750\text{ }^\circ\text{C}$ noch zu gering für die Ausbildung einer schützenden $\text{SiO}_2(\text{B})$ Schicht. Oberhalb von $750\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Bedeckung der Oberfläche mit einer amorphen $\text{SiO}_2(\text{B})$ Schicht möglich, wenn der Si-Gehalt der Legierung ausreichend hoch ist [18]. Eine Herausforderung besteht weiterhin bezüglich der Oxidationsbeständigkeit mehrphasiger Mo-Si-B-Legierungen bei Temperaturen im Pestingregime um ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$. Die selektive Abdampfung von flüchtigem MoO_3 aus der Mischkristallphase setzt ihre Oxidationsbeständigkeit herab. Ein hoher Volumenanteil an Mischkristall wird jedoch als unabdingbar für die mechanischen

Eigenschaften und Anwendungsrelevanz der Legierungen angesehen, da eine Mischkristall-Matrixphase im Vergleich zu den intermetallischen Verbindungen ein gewisses plastisches Verformungsvermögen bei niedrigen Temperaturen ermöglichen soll [18, 20].

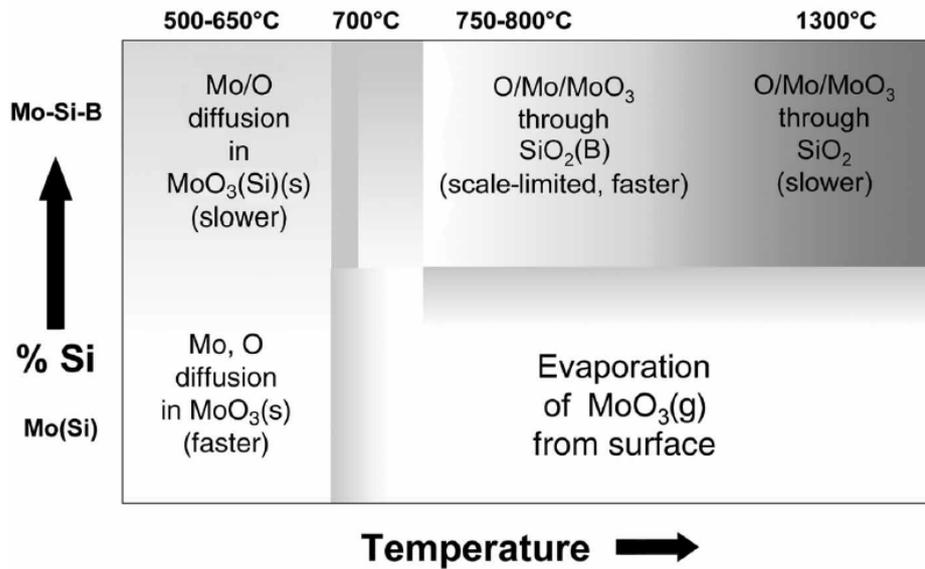


Abbildung 2.10: Übersicht über die Oxidationsmechanismen von Mo-Si-B Legierungen abhängig von deren Si-Gehalt und der Temperatur [20].

Hinzulegieren von Ti zu Mo-Si-B steigert die Oxidationsbeständigkeit besonders effektiv [90] und führte zur Entwicklung zweiphasiger Mo-Si-Ti Legierungen bestehend aus (Mo,Ti)_{ss} und einem M₅Si₃ Silizid (M = Mo, Ti). Analog zu den feinskaligen Gefügen der Mo-Si-B-Legierungen, wurden im System Mo-Si-Ti Legierungen untersucht, bei denen feinlamellare Gefüge aus (Mo,Ti)_{ss} und Silizid eingestellt werden konnten. In diesem Fall wird das feinlamellare Gefüge mittels eutektischer oder eutektoider Reaktionen eingestellt. Es zeigt sich, dass die eutektische Legierung Mo-20Si-52,8Ti über den gesamten Temperaturbereich ein außergewöhnlich gutes Oxidationsverhalten aufweist [21]. Sie profitiert dabei von den hohen Ti-Anteilen im (Mo,Ti)_{ss} und dem intrinsisch oxidationsbeständigen hexagonalen (Ti,Mo)₅Si₃ Silizid (D8₈, Mn₅Si₃, Nr. 193). Im Pestingregime um 800 °C bildet sich bei dieser Legierung nach 100 h Oxidation in zyklischen Bedingungen eine Deckschicht aus einem SiO₂-TiO₂-Mischoxid mit nur 10 µm Schichtdicke. Die Massenänderung ist mit 2 mg cm⁻² nach 100 h ebenfalls gering [21]. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine äußere TiO₂-Schicht über einer SiO₂-TiO₂-Duplexschicht [22]. Nach 100 h bei 1100 °C wächst auf der eutektischen Legierung eine Schichtdicke von 20 µm auf und es wird eine Massenzunahme von 5 mg cm⁻² festgestellt. Diese hervorragende Oxidationsbeständigkeit der eutektischen Legierung Mo-20Si-52,8Ti steht ihm

Gegensatz zum Oxidationsverhalten der Mo-reicheren, eutektoiden Legierung Mo-21Si-34Ti. Die eutektoiden Legierung besteht nach der Festkörperumwandlung bei 1300 °C aus einem feinlamellaren Gefüge aus $(\text{Mo,Ti})_{\text{ss}}$ und $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ (W_5Si_3 Prototyp, D8_m, Nr. 140). Bei 800 °C bildet sich jedoch keine schützende Oxidschicht auf der Probenoberfläche, sondern das Material oxidiert katastrophal durch Pesting [21]. Die Kriterien für die Pestingbeständigkeit eutektisch-eutektoider Mo-Si-Ti Legierungen sind von Obert et al. [91] untersucht worden.

Analysiert wurde der Einfluss

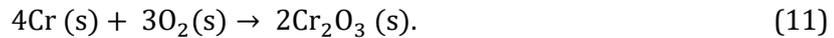
- der chemischen Gesamtzusammensetzung und der Zusammensetzung der Einzelphasen
- der Volumenanteile der unterschiedlichen Phasen
- Anteil an eutektischen und eutektoiden Gefügebereichen
- der lateralen Längenskalen der Gefügebestandteile

Es wird festgestellt, dass die Volumenanteile der Phasen und das Verhältnis zwischen eutektischen oder eutektoiden Gefügebereichen eine untergeordnete Rolle für die Pestingbeständigkeit spielen. Ebenso hat eine Vergrößerung des Gefüges keine entscheidende Auswirkung auf das Oxidationsverhalten. Nur im Übergangsbereich zwischen Legierungen, die noch Pestingverhalten zeigen und pestingbeständigen Zusammensetzungen wird ein Einfluss der Phasengröße oder der Größe der Gefügebestandteile festgestellt. Die Pestingbeständigkeit von feinlamellaren eutektisch-eutektoiden Mo-Si-Ti-Legierungen hängt maßgeblich von dem gelösten Ti-Anteil ab [91]. Pestingbeständigkeit erfordert demnach einen Mindestanteil von 35 At.% Ti in der $(\text{Mo,Ti})_{\text{ss}}$ Phase bzw. 43 At.% Ti in der Gesamtzusammensetzung [91, 92]. Allerdings wird auch bei pestingbeständigen Mo-Si-Ti-Legierungen ein bevorzugter Oxidationsangriff des Ti haltigen Mischkristalls beobachtet.

Weiterhin ist bekannt, dass das Hinzulegieren von Cr einen positiven Einfluss auf die Pestingbeständigkeit von Mo-Si-Legierungen haben kann. Die Oxidationsbeständigkeit von $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ -Legierungen ist in Ref. [30, 93] bei 900 °C und 1000 °C untersucht worden. In Ref. [30] wird angegeben, dass bereits 15 At.% Cr zu einer wesentlichen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beitragen, während in [93] ein Schwellwert von 36 At.% zur Erlangung von Pestingbeständigkeit genannt wird. Burk et al. [32] untersuchten die Massenänderungen und Oxidschichten, die für dreiphasige Mo-9Si-8B-XCr ($x = 0 \dots 25$) Legierungen, bestehend aus $(\text{Mo,Cr})_{\text{ss}}$, $(\text{Mo,Cr})_3\text{Si}$ und $(\text{Mo,Cr})_5\text{SiB}_2$ (T2, Cr_5B_3 , Nr. 140) entstehen. Zyklische Oxidationsversuche bei 750 °C zeigen, dass für Mo-9Si-8B Pesting auftritt, mit steigendem Cr-Gehalt die Massenverluste jedoch verringert werden. Für Pestingbeständigkeit wird ein Schwellwert von mindestens 25 At.% Cr ermittelt. Auf den Proben wurde die Bildung einer kompakten Schicht aus $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ festgestellt.

2.4 Oxidation von Cr-Si-Legierungen

Zunächst wird die Bildung von Cr_2O_3 auf reinem Cr betrachtet. Die Oxidationsreaktion erfolgt gemäß



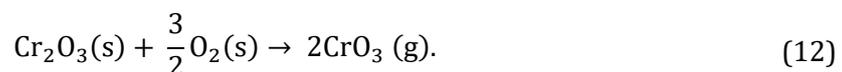
Im Gleichgewicht weist Cr_2O_3 nur sehr geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf [62, 94, 95]. Durch die Diffusionskoeffizienten von Cr und O in Cr_2O_3 kann bewertet werden, ob die Oxidationsreaktion vornehmlich an der äußeren oder der inneren Grenzfläche des Oxids stattfindet. Der Diffusionskoeffizient von Cr in Cr_2O_3 wird in Ref. [95] für den Temperaturbereich von 1050 °C – 1550 °C angegeben. In Ref [96] wird der Diffusionskoeffizient von O in Cr_2O_3 hingegen zwischen 850 °C und 1050 °C für Volumen- und Korngrenzendiffusion angegeben. Die Diffusionskoeffizienten für 1050 °C sind in Tabelle 2.1 zum Vergleich aufgeführt.

Tabelle 2.1: Diffusionskoeffizienten von Cr und O in Cr_2O_3 bei 1050 °C

Cr in Cr_2O_3 [95] / cm^2s^{-1}	Volumendiffusion O in Cr_2O_3 [96] / cm^2s^{-1}	Korngrenzendiffusion O in Cr_2O_3 [96] / cm^2s^{-1}
$8 \cdot 10^{-12} - 7 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-13}$

Der Diffusionskoeffizient von Cr in Cr_2O_3 ist um ein bis zwei Größenordnungen größer als der Diffusionskoeffizient von O in Cr_2O_3 bei Korngrenzendiffusion und über 5 Größenordnungen größer als bei Volumendiffusion von O. Überwiegend wird also die Oxidationsreaktion durch nach außen diffundierendes Cr bestimmt. Gleichzeitig diffundiert allerdings O entlang von Korngrenzen und Mikrorissen [62, 94] durch das Oxid. Das führt dazu, dass die Oxidation von Cr zu Cr_2O_3 nicht ausschließlich an der äußeren Grenzfläche stattfindet, sondern auch innerhalb der Oxidschicht. Dadurch entstehen große Spannungen innerhalb der Schicht, die zur Wölbung, Ablösung und schließlich zum Aufplatzen der Schicht führen. Es kommt zur Breakaway-Oxidation, mit den typischen, diskontinuierlichen Massenänderungskurven. Würde O nicht entlang der Defekte eindiffundieren, würde die Oxidation hingegen ausschließlich an der Oxidoberfläche stattfinden und die Cr_2O_3 -Schicht spannungsfrei aufwachsen [72].

Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C muss die Bildung von flüchtigem CrO_3 [70] beachtet werden. CrO_3 bildet sich an der Oberfläche der Cr_2O_3 -Schicht [78] durch

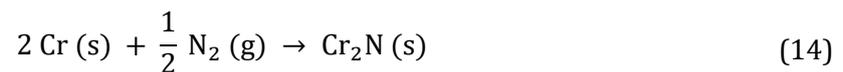


Die Abdampftrate von gasförmigem CrO_3 von der Oxidschichtoberfläche wird bei über 1000 °C gegenüber der Bildung von neuem Cr_2O_3 dominant, was dazu führt, dass die Oxidschicht ihre Schutzwirkung verliert [70]. Weiterhin leiden Cr_2O_3 -bildende Legierungen bei hohen Temperaturen in der Regel unter der Bildung spröder Nitridschichten unter der Oberfläche [97]. Für die Schichtabplatzung werden zusätzlich zur Bildung von Cr_2O_3 innerhalb der Schicht der große Volumenunterschied zwischen Cr und seinen Oxiden, sowie die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Oxidschicht und Substrat verantwortlich gemacht [98].

Stickstoff wird bei hohen Temperaturen interstitiell in Cr gelöst. Die temperaturabhängige Löslichkeit zwischen 1050 °C und 1350 °C wird von Mills [99] zu

$$\log(\text{m. \%N}) = \frac{-6765\text{ K}}{T} + 3,62 \quad (13)$$

ermittelt. Wird mehr N eingebracht kommt es zur Bildung von CrN und Cr_2N . Cr_2N wird in einer Reaktion mit dem Cr-Substrat durch



gebildet [25]. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Stickstoffpartialdrücken ist Cr_2N stabil. Hingegen liegt CrN nur zwischen $900 - 1050\text{ °C}$ vor und ist zudem nur bei nah-atmosphärischem Stickstoffpartialdruck stabil. Unterhalb von Cr_2O_3 Schichten liegen somit in der Regel Cr_2N -Schichten vor, da der Sauerstoffpartialdruck an der Substrat-/Oxid-Grenzfläche zu gering für die Bildung von CrN ist. Im Unterschied zu Cr_2O_3 wächst Cr_2N durch Eindiffusion von N an die Metall-/Nitrid-Grenzfläche. Die Wachstumsrate der Cr_2N -Schicht folgt einem parabolischen Wachstumsgesetz. Der Diffusionskoeffizient von N in Cr_2N beträgt bei 1000 °C $D_N = 4,2 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [100, 101]. Eine Arrhenius-Gleichung für den Diffusionskoeffizienten wird in Refs. [100] und [101] nicht angegeben, da die Bestimmung der Aktivierungsenergie aufgrund der großen Veränderungen der Löslichkeit von N und des Dissoziationsdrucks von Cr_2N mit der Temperatur vorliegen und ein komplexer Zusammenhang zwischen der Temperatur, Diffusivität und chemischen Zusammensetzung besteht. Es gibt verschiedene Theorien zu den Mechanismen, die ein Wachstum der Cr_2N erklären, sodass die Bedingungen für thermodynamisch stabiles Cr_2N erfüllt sind (niedriger p_{O_2} , hoher p_{N_2}). Young et al. [102] argumentieren, dass N ähnlich wie C entlang der Korngrenzen eindiffundieren kann, hierfür gibt es jedoch keinen experimentellen Nachweis. Andere Vermutungen sind, dass Mikrorisse, -porosität, -kanäle und andere Defekte das Eindringen von gasförmigem N_2 ermöglichen. Der Sauerstoffpartialdruck wird dann durch gleichzeitigen Verbrauch von O_2 durch Cr-Oxidation reduziert.

Ein weiterer Mechanismus wird in Refs. [103] und [76] vorgestellt. Die Bildung von Cr_2N -Schichten unter der Oxiddeckschicht kann demnach mit dem in Abbildung 2.11 schematisch dargestellten Mechanismus aus Schichtversagen, Ausheilen und Nitrieren erklärt werden [103]: (i) Auf der Probenoberfläche bildet sich unter der Annahme, dass keine signifikante Verdampfung von CrO_3 vorliegt, eine Cr_2O_3 -Schicht. Dadurch, dass das Oxid nicht nur außen aufwächst, sondern auch innerhalb der Deckschicht gebildet wird, wächst das Oxid nicht nur spannungsfrei nach außen auf, sondern breitet sich auch parallel zur metallischen Oberfläche aus. (ii) Entlang der Oberfläche kann sich das Oxid jedoch nicht frei ausbilden, was zu Spannungen in der Schicht führt. Das Oxid verformt sich aufgrund der Spannungen zunächst plastisch. Es kommt zur Ablösung und Ausbauchung der zu diesem Zeitpunkt noch dichten Schicht [104]. Im Hohlraum zwischen Schicht und Substratoberfläche verdampft Cr in Folge des Unterdrucks. (iii) Sobald die Spannungen zu groß werden und die Schicht aufbricht, strömt Umgebungsluft in den Hohlraum. Der Luftsauerstoff verbindet sich mit dem gasförmigen Cr zu Cr_2O_3 . Schmale Risse können durch neu gebildetes Cr_2O_3 verschlossen werden [103]. Der Sauerstoffgehalt im Hohlraum wird durch die Oxidation herabgesetzt und es bleibt N_2 zurück. Damit herrscht ein geringer Sauerstoff- und hoher Stickstoffpartialdruck, wodurch die Voraussetzungen zur Bildung thermodynamisch stabiler Cr_2N erfüllt sind [76].

Das Hinzulegieren von Refraktärmetallen zu Cr verbessert in der Regel die mechanischen Eigenschaften, allerdings leiden Cr-RM-Mischkristalllegierungen in der Regel unter einer schlechten Oxidationsbeständigkeit. Für Cr-30Mo-30W [105, 106] tritt bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Verdampfung von MoO_3 auf, während bei Cr-Cr₂Nb- und Cr-Cr₂Ta-Legierungen massive Schichtabplatzung und Nitrierung beobachtet wird [106–108]. Hinzulegieren von Si kann hingegen wirksam zur Verbesserung der Oxidationskinetik von Cr eingesetzt werden. Bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ verringern bereits 3 At.% Si die Wachstums- und Verdampfungsrate [98] durch die Bildung von SiO_2 -Partikeln an der Metall/Oxid Grenzfläche in Folge einer Cr-Verarmung unterhalb der Oxidschicht. Größere Si-Gehalte bis 25 At.% in Cr-Legierungen zeigen eine weitere Reduktion der Oxidationskonstanten bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [98]. Einphasiges Cr_3Si bildet dabei durch die Cr-Verarmung unter der Cr_2O_3 -Schicht sowohl einen Bereich aus dem Si-reichen Silizid Cr_5Si_3 als auch eine durchgehende Lage SiO_2 [98]. Bei eutektischen Cr-Cr₃Si-Legierungen diffundiert Cr zur Schichtbildung selektiv aus den Cr_{ss} -Bereichen zur Schicht, wodurch sich der Si-Anteil in diesen Lamellen erhöht. Es kommt in Folge dessen zur Ausbildung einer durchgängigen Cr_3Si -Schicht unterhalb des Oxids, die als Barriere für die Cr-Diffusion wirkt [25, 98] und einen Schutz vor Nitrierung bieten kann [98].

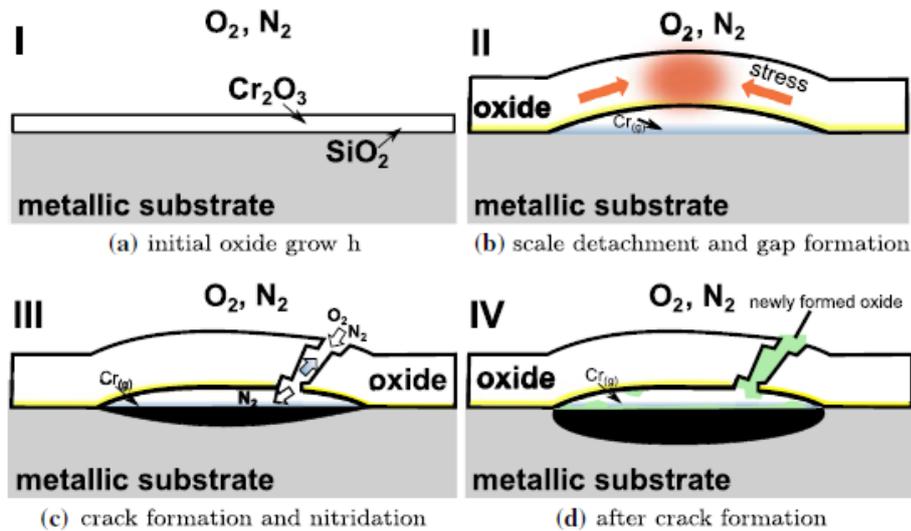


Abbildung 2.11: Mechanismus der Bildung einer Cr_2N Schicht unter der Deckschicht in Folge von Rissen in der Oxidschicht. Entnommen aus [76]

In Ref. [29] wird der Einfluss von Mo auf die Oxidation und die mechanischen Eigenschaften von intermetallischen Cr_3Si - Cr_5Si_3 -Legierungen. Für eine Si-reiche Legierung mit der Zusammensetzung Cr-30Mo-30Si wird eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit bis 200 h im kompletten Temperaturbereich von 500 °C bis 1100 °C festgestellt. Oberhalb von 1100 °C werden hingegen zunehmend Massenverluste verzeichnet. Mittels Röntgendiffraktometrie werden die Oxide der Deckschicht nach 200 h Oxidation identifiziert. Bis 700 °C wird ausschließlich Cr_2O_3 detektiert. Zwischen 700 °C und 1300 °C werden sowohl Cr_2O_3 als auch SiO_2 identifiziert. Oberhalb von 1300 °C wird nur noch SiO_2 an der Oberfläche nachgewiesen. Aus den Ergebnissen in Ref. [29] kann geschlossen werden, dass Mo-Zusätze in Cr-Si-Legierungen die Bildung von SiO_2 fördern. In Ref. [31] wird der Einfluss geringer Mengen an Mo auf die Massenänderung, Oxidschichtdicke und Nitrierung von Cr-9Si bei 1200 °C untersucht. Die Mo-haltige Legierung Cr-7Si-2Mo besteht aus einer $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ -Matrix mit $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ -Ausscheidungen. Die Massenzunahme der Referenzlegierung Cr-9Si beträgt nach 100 h bei 1200 °C 8 mg cm^{-2} wohingegen die Massenzunahme für Cr-7Si-2Mo bei 5,5 mg cm^{-2} liegt. Die Oxidschichtdicke nach 100 h von 15 – 22 μm wird durch Mo nicht nennenswert beeinflusst [31]. Unterhalb der Cr_2O_3 -Deckschicht bildet sich eine $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ -Lage mit einem erhöhtem Mo-Anteil von bis zu 5 At.%. Der Bereich in dem Mo angereichert ist weist keine Nitrierung auf, wohingegen in darunter liegenden Bereichen Cr_2N detektiert wird [31].

3 Probenherstellung und -untersuchung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Materialherstellung, Probenentnahme, Versuchsdurchführung und Materialcharakterisierung erläutert, die für die Legierungsentwicklung und Untersuchung des Oxidationsverhaltens angewandt wurden.

3.1 Lichtbogenschmelzen

Alle im Zuge dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurden mittels Lichtbogenschmelzens in einem AM/0,5 Lichtbogenofen der Edmund Bühler GmbH hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurde elementares Mo (99,95 % EVOVCHEM und Plansee), Cr (99+ ChemPUR) und Si (99,99 % ChemPUR) verwendet. Die Reinelemente wurden in einer wassergekühlten, halbschalenförmigen Cu-Kokille in der Probenkammer platziert. Um möglichst wenig gasförmige Verunreinigungen in die Legierung einzutragen, wurde die Probenkammer vor dem ersten Schmelzschrift mindestens dreimal auf unter $4 \cdot 10^{-2}$ mbar und anschließend einmal auf unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuiert. Zwischen den Evakuierungsschritten wurde die Probenkammer mit Ar einer Reinheit von $> 99,998$ % geflutet. Der Arbeitsdruck betrug 600 mbar. Vor jedem Schmelzschrift diente das Aufschmelzen eines in der Probenkammer platzierten Zr-Stücks als Sauerstoffsенke zur Bindung des Restsauerstoffs. Jede Probe wurde insgesamt fünfmal umgeschmolzen, um eine homogene Elementverteilung innerhalb der Probe zu gewährleisten. Die Masse der Schmelzknöpfe betrug jeweils 40 g

3.2 Wärmebehandlung

Wärmebehandlungen, die eine Gefügeumwandlung oder Homogenisierung zum Ziel hatten, wurden bei 1200 °C für 100 h durchgeführt. Diese fanden in einem HTRH 70-600/18 Rohrofen der Carbolite Gero GmbH unter Ar Schutzgasatmosphäre statt. Die Ar-Reinheit betrug $> 99,998$ %. Proben im Gusszustand wurden in Al_2O_3 -Tiegeln platziert und mit Mo-Folie bedeckt. Ein Tiegel mit Ti-Schwamm diente zusätzlich zur Abbindung des im Schutzgas befindlichen Restsauerstoffs. Zur Kennzeichnung der Probenzustände werden nachfolgend die Abkürzungen AC für den Gusszustand (*engl. as cast*) und HT für wärmebehandeltes Material (*engl. heat treated*) genutzt.

3.3 Oxidationsexperimente

Quaderförmige Oxidationsproben mit Kantenlängen von $5 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ wurden mittels Drahterosion aus den erschmolzenen Proben getrennt. Die Seitenflächen der Quader wurde in mehreren Schleifschritten bis zu einer SiC-Körnung von P2500 geschliffen. Die Ermittlung der Quaderoberfläche fand unter Verwendung eines M420 Makroskops von Wild-Heerbrugg, mit Hilfe der Software Olympus Stream Enterprise 1.7 statt. Die Oxidationsexperimente erfolgten als zyklische Oxidationsversuche an Laborluft in Muffelöfen von Gero. Die Oxidationsproben wurden in Al_2O_3 -Tiegeln platziert und zwischen den Oxidationsintervallen mit den Tiegeln gewogen. Um auszuschließen, dass das Ausgasen eventueller Binderrückstände in den Tiegeln das Wiegeergebnis beeinflusst, wurden die Tiegel vor den Oxidationsexperimenten für 48 h bei 1200 °C geglüht. Pro Legierung wurden mindestens fünf Proben getestet. Es wurde ein Oxidations- und Wiegeschema, wie in Ref. [109] beschrieben und in Abbildung 3.1 illustriert, angewandt, wonach bei 100 h Oxidation bei Arbeitstemperatur zunächst 20 Einstundenzyklen, danach sechs Fünfstundenzyklen und schließlich fünf Zehnstundenzyklen durchgeführt werden. Nach jedem Oxidationszyklus wurden die Proben in den Al_2O_3 -Tiegeln vorsichtig gewendet. Die Massenänderung wurde mittels einer Sartorius Feinwaage mit einer Genauigkeit von $1 \text{ }\mu\text{g}$ erfasst. Nach einer, zehn und einhundert Stunden wurden Proben für die Oxidschichtanalyse entnommen.

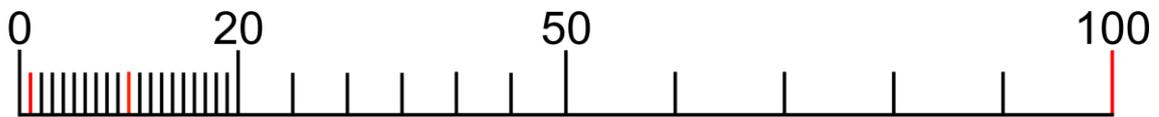


Abbildung 3.1: Zyklenschema nach Ref. [109] Nach einer, zehn und einhundert Stunden Oxidation (rote Markierungen) wurden Proben zur Schichtdickenanalyse entnommen.

3.4 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde zur Identifikation der vorliegenden Phasen in Feststoffproben in oxidierten Oberflächenbereichen eingesetzt. Weiterhin dienen die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme zur Ermittlung der Gitterparameter von A2- und A15-Phasen. Für die Phasenanalyse dienten, wann immer möglich, metallographisch präparierte Pulverproben, um die Reflexintensität zu erhöhen. Ein Stück des zu untersuchenden Ausgangsmaterials wurde dazu mit einem Achat-Mörser gemahlen, in Epoxidharz kalt eingebettet und anschließend mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von P2500 geschliffen. XRD-Kompaktproben, für die sich die Pulverherstellung aufgrund der Werkstoffeigenschaften nicht anbot, wurden vor der Messung ebenfalls mit SiC-Schleifpapier

plangeschliffen. Bei XRD-Messungen zur Identifikation gebildeter Oxide auf der Probenoberfläche fand hingegen keinerlei zusätzliche Probenpräparation statt.

Die Diffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Anordnung mit θ/θ -Geometrie mit Hilfe eines D2 Phasers der Bruker Corp. aufgenommen, der mit einem LynxEye Liniendetektor ausgestattet ist. Die Röntgenröhre mit Cu-K α Strahlung, wurde bei 30 kV und 10 mA betrieben. Die Schrittweite der Scans betrug $0,01^\circ$ in 2θ unter rotierender ϕ -Achse. Die Scans erfolgten zwischen $2\theta = 10^\circ - 145^\circ$, mit einer akkumulierten Messdauer von 384 s pro Schritt. Zur Phasenidentifikation wurden Diffraktogramme mit Hilfe der Open-Source-Software PowderCell, Version 2.4 und Prototypinformationen aus der ICSD-Datenbank ausgewertet. Für ein kubisches Kristallgitter errechnet sich der Gitterparameter a aus dem Netzebenenabstand d_{hkl} einer Netzebene hkl durch die Gleichung

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}. \quad (15)$$

Der Netzebenenabstand hängt wiederum über die Bragg-Gleichung [110]

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda_{hkl} \quad (16)$$

mit Wellenlänge λ_{hkl} der eingesetzten Strahlquelle zusammen, die im Glanzwinkel θ_{hkl} an der entsprechenden Netzebene reflektiert wird [110]. Für den Gitterparameter a ergibt sich

$$a_{hkl} = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \cdot \left(\frac{\lambda_{CuK\alpha}}{\sin \frac{2\theta_{hkl}}{2}} \right). \quad (17)$$

Zur Berücksichtigung der variierenden Genauigkeit der Messung der Netzebenenabstände wurde eine Extrapolation nach Nelson und Riley (NR) durchgeführt [111]. Dieses Verfahren berücksichtigt, dass Netzebenenabstände bei niedrigen 2θ mit größerem Fehler detektiert werden als bei hohen 2θ . Die Extrapolation erfolgte mit der Diffraktometerausgleichsfunktion (DAF)

$$DAF = \frac{1}{2} (\cot^2 \theta + \cot \theta \cos \theta) \quad (18)$$

nach $2\theta = 180^\circ$. Die mit Hilfe der DAF gewichteten Glanzwinkel der hkl -Reflexe werden gegen die mit Hilfe von Gleichung (17) errechneten Gitterparameter a_{hkl} aufgetragen. Der nach dem NR-Ansatz korrigierte Gitterparameter bei $2\theta = 180^\circ$, bei dem geometrische Fehler verschwinden, ist der Ordinatenwert einer linearen Regressionsgeraden der gewichteten Gitterparameter [112, 113].

3.5 Elektronenmikroskopie

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene elektronenmikroskopische Abbildungs- und Analysemethoden zur Untersuchung von Gefügen, Oberflächen und Oxidschichten eingesetzt. Es kamen sowohl rasterelektronenmikroskopische (REM) als auch rastertransmissionselektronenmikroskopische (STEM *engl. scanning transmission electron microscope*) Analysen zum Einsatz. REM-Untersuchungen umfassten sowohl energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) als auch die Bildgebung mit Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuungselektronenkontrast (BSE, *engl. backscattered electrons*). Durch Abbildungen im SE-Kontrast werden Informationen über die Struktur der Oberfläche erhalten. Mit Hilfe des BSE-Kontrasts können Rückschlüsse auf die Elementverteilung im Material gezogen werden, da die Intensität des Signals von der mittleren Ordnungszahl im Anregungsvolumen abhängt. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen beinhalteten STEM-EDX-Analysen und Bildgebung durch Großwinkelmessungen mit annularem Detektor im Dunkelfeldmodus (HAADF *engl. high-angle annular dark-field*). Die Einsatzgebiete und Parameter der REM- und STEM-Untersuchungen werden im Folgenden weiter aufgeschlüsselt:

3.5.1 REM

Für REM-Analysen kamen aus unterschiedlichen Gründen vier Geräte zum Einsatz:

1. Apreo S LoVac von Thermo Fisher Scientific inkl. EDAX Elite Super EDX-Detektor
2. LEO 1530 der Carl Zeiss AG)
3. LEO EVO 50 der Carl Zeiss AG) inkl. Thermo Fisher 6751 SDD EDX-Detektor
4. Auriga60 der Carl Zeiss AG inkl. Octane Super EDX-Detektor

Bei den untersuchten Proben handelte es sich entweder um metallographisch präparierte Schiffe oder um unbehandelte Oberflächen oxidierter Proben. Kompaktproben wurden zur Präparation von Schliffen in Varikem 200 Kalteinbettmittel (Schmitz Metallographie GmbH) eingebettet und mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von P2500 geschliffen. Anschließend erfolgten zwei Polierschritte mit 3 μm und 1 μm Diamantpoliersuspensionen. Die Endpolitur fand mit einer alkalischen OP-S Suspension (pH: 9,8, Agglomeratsgröße < 0,25 μm) von Struers statt. Schiffe oxidierter Proben wurden zusätzlich mit einer dünnen Au-Schicht besputtert, um die Leitfähigkeit über die Oxidschicht hinweg sicherzustellen. Proben, die zur Abbildung oxidierter Probenoberflächen dienten, wurden lediglich mit Leitsilber auf einem Al-Probenhalter befestigt.

SE- und BSE-Aufnahmen der Gefüge des Substratmaterials im Gusszustand und nach einer Wärmebehandlung sowie von Schliffen oxidierter Proben wurden bei 20 kV aufgenommen.

Die chemische Zusammensetzung des Substratmaterials wurde mit Hilfe von quantifizierten Spektren aus EDX-Flächenscans verifiziert. Bei der standardfreien Quantifizierung der EDX-Spektren werden Intensitätskorrekturen hinsichtlich der Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F) vorgenommen. Angaben zur chemischen Zusammensetzung einzelner Phasen errechnen sich aus dem Mittelwert von mindestens drei standardfreien EDX-Punktanalysen. Zur Visualisierung der Elementverteilungen in den Oxidschichten und oberflächennahen Substratbereichen wurden ZAF-korrigierte EDX-Elementkarten erstellt. Bedingt durch die Wahl der Beschleunigungsspannung wurden für die Quantifizierung der Elementverteilung in der Oxidschicht die Signale der K-Linien für Cr, Si und O und der L-Linie für Mo herangezogen.

Für die Wahl der Beschleunigungsspannung bei EDX-Analysen wurden mehrere Aspekte berücksichtigt: (i) Je geringer die Beschleunigungsspannung der EDX-Analysen gewählt werden kann, desto kleiner ist das Anregungsvolumen, wodurch die Phasengrenzen feiner Strukturen besser aufgelöst werden. (ii) Damit sich eine bestimmte charakteristische Linie im Röntgenspektrum von der Bremsstrahlung abhebt, muss die Beschleunigungsspannung so gewählt werden, dass die Elektronenenergie mindestens das 2-3 fache der Linienenergie E_L beträgt (siehe Tabelle 3.1) [114, 115]. (iii) Die Unsicherheit der Detektionsmethode bei den verwendeten EDX-Detektoren beträgt zwischen 123 eV und 127 eV. Die Differenz zwischen den Linienenergien von Cr-K α mit 0,573 keV und O-K α mit 0,523 keV liegt mit nur 0,05 keV im Bereich der Unsicherheit. Einflüsse auf die Quantifizierung der Scans und die Elementkarten sind daher nicht ausgeschlossen. Wegen der möglichen Überlagerung der O-K α - und Cr-L α -Linien muss daher die Beschleunigungsspannung so gewählt werden, dass auch die Cr-K α -Linie angeregt wird. Die bei den EDX-Analysen angelegte Beschleunigungsspannung betrug daher 16 kV. Die laterale Auflösung R_x (in μm) der EDX-Analysen ist abhängig von der Beschleunigungsenergie E_B , der Linienenergie E_L (jeweils in keV) und der Dichte der Probe ρ (in g cm^{-3}). Sie kann mit Hilfe der Gleichung

$$R_x = \frac{0,0064(E_B^{1,68} - E_L^{1,68})}{\rho} \quad (19)$$

abgeschätzt werden [116].

Tabelle 3.1: Anregungsenergien E_L für die charakteristische Röntgenstrahlung der K α - und L α -Linien von Cr, Mo, Si und O [117]

Element	E_L K α /keV	E_L L α / keV
Cr	5,414	0,573
Mo	17,4	2,293
Si	1,7	0,092
O	0,523	

3.5.2 STEM

STEM wurde ausschließlich bei der Untersuchung der Legierung Mo-13,5Si-54,3Cr angewandt. Hierfür wurden TEM-Lamellen mit einem FEI Strata 400S Focused Ion Beam (FIB) mit einer Ga-Ionen-Quelle hergestellt. Zum Schutz des für die Analyse ausgewählten Bereichs vor Schädigung durch den Ga-Ionenstrahl wurde eine dünne Pt Schicht auf der Oberfläche aufgebracht. Die Beschleunigungsspannung betrug zunächst 30 kV bis die FIB-Lamelle nur noch 150 – 200 nm dick war. Anschließend wurde für die Beschleunigungsspannung für den Abtrag auf die Zieldicke von ≈ 100 nm auf 5 kV reduziert. Die Größe der FIB-Lamelle betrug $15 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Mittels STEM-EDX wurde die lokale chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen im wärmebehandelten, jedoch nicht oxidierten, Zustand untersucht und die Oxidschicht nach zyklischer Oxidation bei 800 °C für 100 h analysiert. STEM-EDX wurde mit einem FEI Osiris TEM im HAADF-Modus mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die STEM-EDX-Spektren wurden mit Hilfe eines in der Bruker Esprit 2.3 Software implementierten Standardverfahrens quantifiziert, das eine Dünnschicht-Näherung der TEM-Lamellen mit theoretischen Cliff-Lorimer-Parametern verwendet.

3.6 Gefügecharakterisierung und Oxidschichtanalyse

Zur Gefügecharakterisierung wurden Röntgendiffraktogramme, sowie qualitative und quantitative REM-Analysen ausgewertet. Die mittels XRD-Analyse identifizierten Phasen wurden mit Hilfe der Ergebnisse aus EDX-Punktanalysen den Phasenbereichen in BSE-Aufnahmen zugeordnet. Die Volumenanteile der auftretenden Phasen wurden unter Annahme von Isotropie und Isometrie des Gefüges aus binarisierten BSE-Aufnahmen mit Hilfe der Open-Source-Bildverarbeitungssoftware ImageJ (Version 1.53c) [118] ermittelt, sofern die BSE Aufnahmen eine repräsentative Auswertung zuließen. Wann immer in einem Gefüge $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ und/oder $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ mittels XRD nachgewiesen wurde, wurde die kubische Gitterkonstante a_{A2} für $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ und a_{A15} für $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ bestimmt. Durch den Vergleich mit Literaturwerten (siehe Kapitel 2.1) lassen die Gitterkonstanten eine Rückrechnung auf die chemische Zusammensetzung bzw. das Cr/Mo-Verhältnis der Einzelphasen zu. Die kristallographische Dichte einzelner Phasen wurde aus dem Zusammenhang zwischen Dichte ρ und Gitterparameter a , über die Gleichung

$$\rho = \frac{n A_r u}{a^3} \quad (20)$$

errechnet. Dabei ist n die Anzahl der Atome pro Elementarzelle, A_r ist die relative Atommasse und u die atomare Masseneinheit.

Die Oxidschicht wurde bezüglich ihrer Morphologie auf dem Substrat, der aufwachsenden Oxidarten und der Elementverteilung in der Oxidschicht untersucht. Die Schichtdicke der aufgewachsenen Oxidschichten wurde in BSE-Aufnahmen manuell mit ImageJ [118] an mindestens 20 Stellen gemessen und anschließend gemittelt. Zur Darstellung der Oxide auf der Substratoberfläche wurden SE- und BSE-Aufnahmen bei niedriger Beschleunigungsspannung erstellt. Der Elementtiefenverlauf bzw. die Elementverteilung innerhalb der Oxidschicht wurde an kalteingebetteten Schliffen (vgl. Kapitel 3.5.1) mittels REM-EDX durchgeführt. Die qualitative Elementverteilung in den Schichten wurde mit EDX-Elementkarten dargestellt, während die quantitative Elementverteilung durch Linienscans ermittelt wurde. Unter Zuhilfenahme der XRD-Ergebnisse konnte das äußere Oxid identifiziert werden und im Falle sehr dünner Oxidschichten konnten auch Phasen in oberflächennahen Bereichen des metallisch-intermetallischen Substrats bestimmt werden.

4 Zweiphasige, feinstrukturierte Gefüge in Cr-Mo-Si

Zur Einstellung des zweiphasigen, lamellaren Zielgefüges (vgl. Kapitel 1 und 2.3) besteht einerseits die Möglichkeit eutektisch erstarrende oder andererseits eutektoid zerfallende Cr-Mo-Si-Legierungen herzustellen. Aus prozesstechnischer Sicht sind eutektisch erstarrende Legierungen grundsätzlich vorzuziehen, da das lamellare Gefüge direkt im Gusszustand vorliegt und keine zusätzliche Wärmebehandlung benötigt wird. Allerdings ist die Voraussetzung dafür, dass eutektische Cr-Mo-Si-Legierungen hergestellt werden können, dass im mittleren Zusammensetzungsbereich des Zweiphasengebiets aus $(\text{Cr,Si})_{ss} + (\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ eine eutektische Rinne existiert. Dafür gibt es bisher keinen experimentellen Nachweis. Trotz weitgehend ungesicherter thermodynamischer Daten zur Phasenausbildung im ternären Cr-Mo-Si-System werden thermodynamische Modellierungen der Liquidusprojektion und Gleichgewichtserstarrungssimulationen als Anhaltspunkt für die Wahl der Legierungszusammensetzungen herangezogen. Wie bereits bei den binären Phasendiagrammen, werden für die Simulationen das Softwarepaket Pandat (2019) und die Datenbank PanMo2019 verwendet. Der für die Modellierung zugrundeliegende Datensatz ist jedoch nur nahe der Randsysteme validiert, weshalb Abweichungen der experimentellen Gussgefüge gegenüber den Simulationsergebnissen zu erwarten sind. Hinzu kommt, dass im PanMo-Datensatz für den Zusammensetzungsbereich bis 25 At.% Si nur die stabilen Phasen $(\text{Cr,Mo})_{ss}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ modelliert sind, die σ -Phase jedoch nicht berücksichtigt wird. Trotz der zu erwartenden Defizite der Simulation werden die Legierungen zunächst so gewählt, dass Gleichgewichtserstarrungssimulationen eine eutektische Erstarrung von $(\text{Cr,Mo})_{ss}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ vorhersagen. In Tabelle 4.1 sind die nominellen chemischen Zusammensetzungen der in der in Kapitel 4.1 und 4.2 untersuchten Legierungen aufgelistet.

In Abbildung 4.1 ist ein isothermer Schnitt des Cr-Mo-Si Phasendiagramms bei 1200 °C zur Visualisierung der gewählten Legierungszusammensetzungen dargestellt. Die Legierungen für die Gefügestudie sind mit farbigen Symbolen mit den in Tabelle 4.1 zugeordneten Nummern eingetragen.

Tabelle 4.1: Zielzusammensetzungen der Legierungen der Gefügestudie

	Cr / At.%	Mo / At.%	Si / At.%
I	20,0	60,2	19,8
II	70	18,5	11,5
III	30,0	52,6	17,4
IV	52,8	34,2	13
V	54,3	32,2	13,5

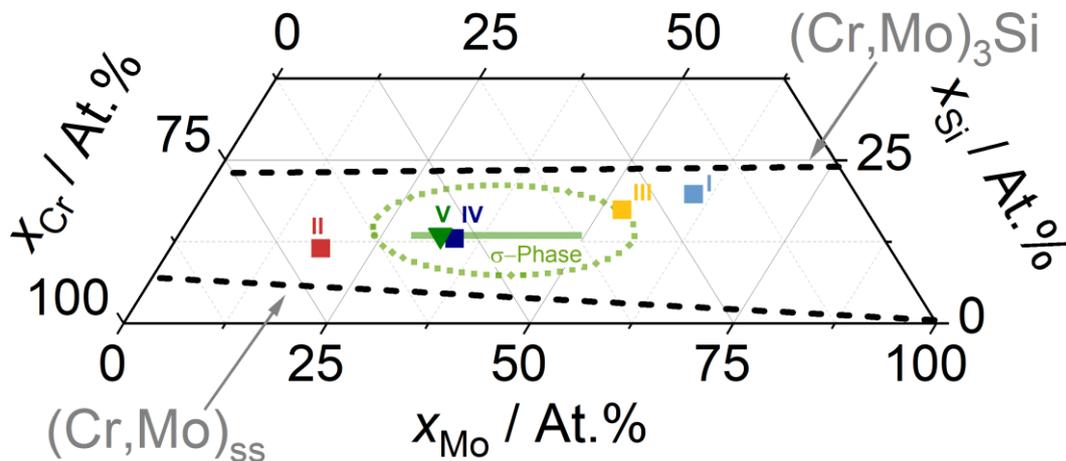


Abbildung 4.1: Isothermer Schnitt des Cr-Mo-Si-Systems bei 1200 °C. Die farbigen Symbole kennzeichnen die Zusammensetzungen der vorgestellten Legierungen. Der Stabilitätsbereich der σ -Phase nach Ref. [56] ist als grüner Balken eingetragen. Das grüne Oval umrandet den Bereich, für den in Ref. [56] die σ -Phase als ein Gefügebestandteil nachgewiesen wird (vgl. Kapitel 2.1.2).

Die Mo-reiche Legierung **Cr-60,2Mo-19,8Si** und die Cr-reiche Legierung **Cr-18,5Mo-11,5Si** liegen außerhalb des Zusammensetzungsbereiches für den in Ref. [56] die σ -Phase als Gefügebestandteil nachgewiesen wird. **Cr-52,6Mo-17,4Si** liegt knapp innerhalb dieses Bereiches, wobei das Verhältnis Mo/Si zwischen **Cr-60,2Mo-19,8Si** und **Cr-52,6Mo-17,4Si** konstant ist. Der Cr-Gehalt von 52,8 At.% in **Cr-34,2Mo-13Si** entspricht dem Ti-Gehalt der eutektischen, pestingbeständigen Mo-Si-Ti-Legierung (Mo-20Si-52,8Ti) aus Ref. [21]. Der Si-Gehalt liegt für **Cr-34,2Mo-13Si** im Zusammensetzungsbereich der σ -Phase [56]. Die Gefügeuntersuchung von **Cr-34,2Mo-13Si** offenbart, dass das Gussgefüge fast vollständig als σ -Phase erstarrt und nur etwa 5 Vol.% primär erstarrter Mischkristall vorliegen. Die Legierungszusammensetzung wird daraufhin gezielt hin zu **Cr-32,2Mo-13,5Si** angepasst, um ein vollständig einphasiges Gefüge der monolithischen σ -Phase zu erhalten.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Gefüge der Legierungen zunächst im AC-Zustand und nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 100 h charakterisiert und die Konformität hinsichtlich der Gefügeanforderungen (i) feinstrukturiert/feinlamellar und ii) in etwa gleiche Anteile an Mischkristall und Silizid überprüft. Die Wärmebehandlung wird bei 1200 °C durchgeführt um (wie in 2.1.2 beschrieben) die σ -Phasenanteile im Gefüge möglichst schnell vollständig in $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ umzuwandeln. Die Daten sind teilweise im Rahmen einer Studienarbeit erhoben worden.

4.1 Legierungsentwicklung

In Abbildung 4.2 sind BSE-Aufnahmen von Schlifften der untersuchten Legierungen im AC-Zustand abgebildet. Es ist jeweils eine Übersichtsaufnahme und ein vergrößerter Ausschnitt eines relevanten Gefügemerkmals gezeigt. Sofern nicht anders gekennzeichnet handelt es sich bei den gezeigten BSE-Aufnahmen und EDX-Analysen um REM-BSE und REM-EDX. Eine Unterscheidung zwischen REM- und STEM-basierten Untersuchungen wird nur in Kapitel 4.2 vorgenommen. In Abbildung 4.3 sind die Röntgendiffraktogramme der Legierungen im Gusszustand abgebildet. Die Beugungsmaxima der identifizierten Phasen sind wie folgt gekennzeichnet: Blaue Rauten kennzeichnen Maxima der A2-Phase, rote Quadrate Maxima der A15-Phase und grüne Dreiecke markieren Maxima der σ -Phase.

Abbildung 4.2a zeigt eine BSE-Aufnahme des Gefüges der Mo- und Si-reichen Legierung **Cr-60,2Mo-19,8Si** im Gusszustand. Das dendritische Grundgefüge besteht aus mittelgrauen Dendritenarmen und dunkleren interdendritischen Bereichen, zwischen denen keine scharfen Phasengrenzen vorliegen, sondern kontinuierliche Übergänge im BSE-Kontrast. Der Kontrastunterschied im BSE-Modus zwischen mittel- und dunkelgrauen Bereichen entsteht durch Seigerungen innerhalb von Gefügebereichen der gleichen kristallographischen Phase. Im interdendritischen Bereich treten darüber hinaus $\approx 10\mu\text{m}$ große, scharf abgegrenzte, hellgraue Bereiche auf.

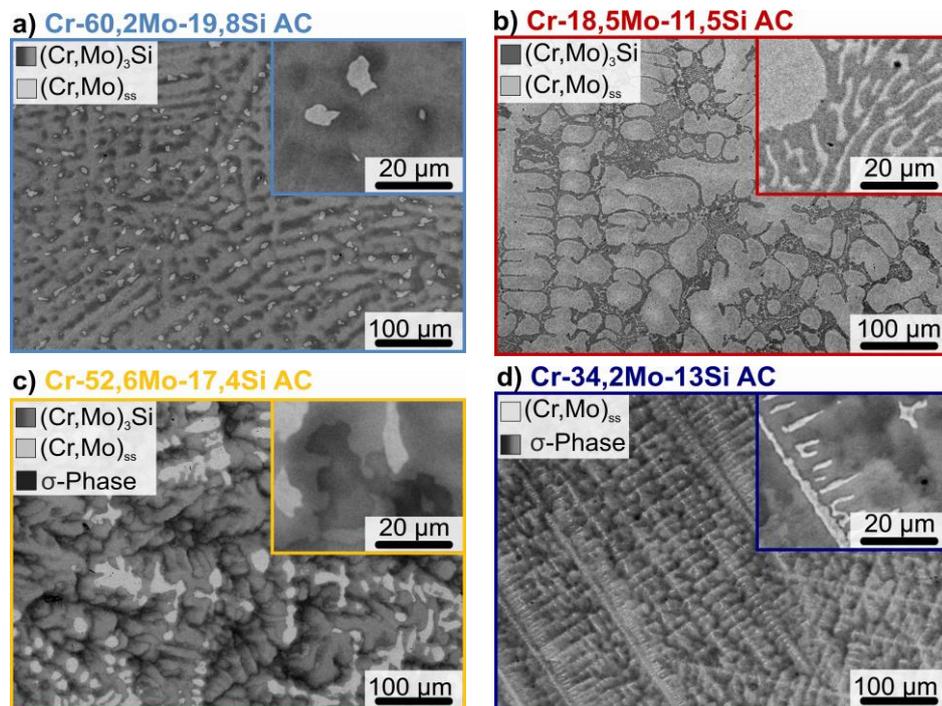


Abbildung 4.2: BSE-Aufnahmen der Gefüge der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im AC-Zustand mit Zuordnung der Kontrastbereiche zu den Phasen.

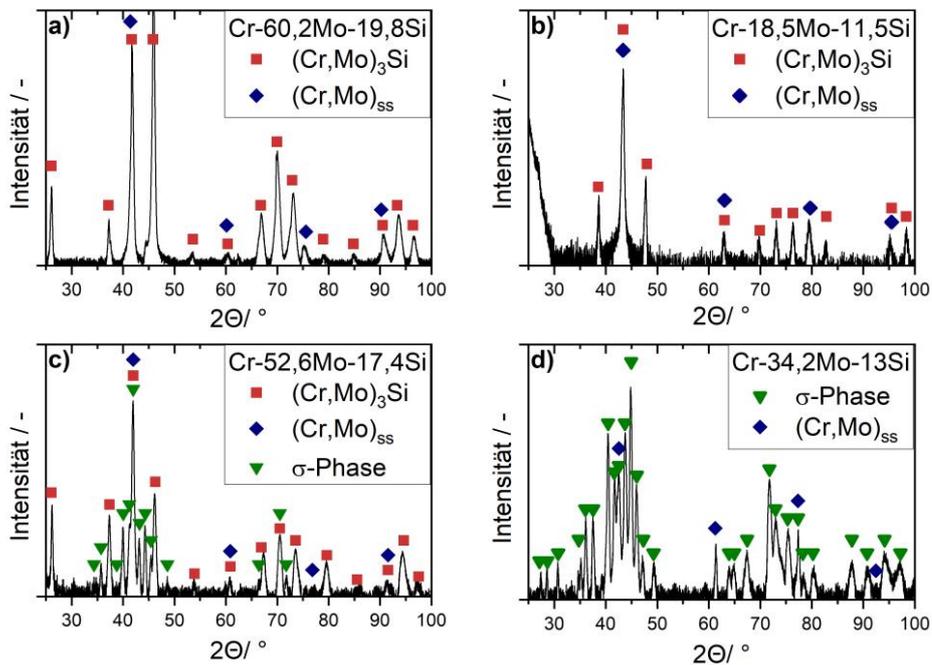


Abbildung 4.3 Röntgendiffraktogramme der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im AC-Zustand mit Zuordnung der Phasen zu den Beugungsmaxima entsprechend der Legenden.

Tabelle 4.2: Legierung **Cr-60,2Mo-19,8Si**: Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile

	Nominal	20Cr-60,2Mo-19,8Si					
	i	AC			HT		
		Gesamt	A2	A15	Gesamt	A2	A15
EDX	Cr / At.%	20,4	19,1	14,6-27,7	19,8	15,5	29,1-15,4
	Mo / At.%	60,4	75,4	65,2-53,2	60,9	79,8	52,3-64,6
	Si / At.%	19,3	5,5	20,3-19,1	19,3	4,6	18,5-20,0
	rel. Cr/Mo	-	20:80	18:82-34:66	-	17:83	36:64-19:81
XRD	rel. Cr/Mo	-	15,6:84,4 19,0:81,0	9,2:90,8 19,1:80,9	-	15,6:84,4 19,0:81,0	9,2:90,8 20,5:79,5
	a / Å	-	3,111	4,839 – 4,851	-	3,11	4,836 – 4,851
BSE	v / Vol.%	-	3,4	96,6	-	2,7	97,3

Die Identifikation der vorliegenden Phasen erfolgt durch Analyse des Röntgendiffraktogramms, das in Abbildung 4.3a abgebildet ist. Für **Cr-60,2Mo-19,8Si AC** werden zwei Phasen identifiziert: A2 (Cr,Mo)_{ss} und A15 (Cr,Mo)₃Si. Die Zuordnung der identifizierten Phasen zu den entsprechenden Gefügebereichen erfolgt durch einen Vergleich der zu erwartenden Stöchiometrie der Phasen mit gemittelten EDX-Punktanalysen. Die Ergebnisse der gemittelten EDX-Punktanalysen sind Tabelle 4.2 für den AC- und HT-Zustand aufgelistet. Weiterhin sind in Tabelle 4.2 die Phasenanteile und die Gitterparameter der identifizierten Phasen zusammengestellt, sowie die aus den Gitterparameter abgeleiteten Cr/Mo Verhältnisse. Im Gusszustand von **Cr-60,2Mo-19,8Si** beträgt der durch EDX-Punktanalysen ermittelte Si-Gehalt der hellen Partikel im interdendritischen Bereich (5,5 ± 0,6) At.% und wird daher den A2-Reflexen zugeordnet. Die umliegende Matrixphase wird aufgrund ihres Si-Gehalts von 19 - 20 At.% der A15-Phase zugeordnet. Der unterstöchiometrische Si-Gehalt in A15 ist auf die untere Si-Stabilitätsgrenze und eine hohe Unterkühlung bei der Nichtgleichgewichtserstarrung zurückzuführen. Der Stabilitätsbereich von Cr₃Si im Gleichgewicht bei 1600 °C wird in Ref. [119] für Si-Gehalte von 20,7 - 24,9 At.% angegeben. Die Phasenanteile von A2 und A15 am Gesamtgefüge betragen (3,4 ± 1,0) und (96,6 ± 1,0) Vol.%. Der mittels NR-Analyse bestimmte kubische Gitterparameter der A2-Bereiche beträgt $a_{A2} = 3,111 \text{ \AA}$. Für *alle* im Verlauf dieser Arbeit durch NR-Analyse ermittelten Gitterparameter wird eine konservative Unsicherheit der Parameterbestimmung von 0,005 Å auf Basis von Vergleichsdaten standardisierter Substanzen angenommen. Mit Hilfe der ermittelten Gitterparameter wird der jeweilige (relative) Cr-Gehalt der Einzelphasen abgeschätzt. In Abbildung 4.6 sind die kubischen Gitterparameter a_{A2} und a_{A15} als Funktion des Cr-Gehalts in a) binären (Cr,Mo)_{ss}- und b) (Cr,Mo)₃Si-Lösungen aufgetragen. Der Kurvenschnittpunkt der Referenzkurve mit der linken Achse markiert in Abbildung 4.6a den Gitterparameter des reinen Molybdäns. Durch Hinzulegen von Cr werden Mo-Gitterplätze im Mischkristall mit Cr-Atomen besetzt, wodurch der Gitterparameter kleiner wird. Analog gilt für Abbildung 4.6b, dass auf der linken Achse der Gitterparameter für Mo₃Si markiert ist. Durch Hinzulegen von Cr erhöht sich der relative Cr-Gehalt auf Gitterplätzen der Metallatome im pseudobinären System Mo₃Si – Cr₃Si. Der als schwarze Referenzlinie dargestellte Verlauf der Gitterparameter repräsentiert eine Interpolation von Literaturdaten aus den Ref. [23, 39] bzw. Ref. [48]. Die eingetragenen Symbole markieren die auf die Referenzlinie projizierten Gitterparameter der untersuchten Legierungen. Für den Gusszustand werden offene Symbole verwendet, während gefüllte Symbole für die Gitterparameter wärmebehandelter Proben stehen. Unter Beachtung der Unsicherheit von 0,005 Å wird das Intervall des Cr-Gehalts abgetragen. Die Projektion des Gitterparameters auf die Referenzlinie und das daraus ermittelte Cr-Intervall sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur *für wärmebehandelte Proben* durch die halbtransparenten Flächen in Abbildung 4.6 verdeutlicht. Zum Vergleich sind die aus den EDX-Analysen ermittelten

relativen Cr-Gehalte für die HT-Probenzustände am unteren Rand der Diagramme in Abbildung 4.6 veranschaulicht. Für den Mischkristall von **Cr-60,2Mo-19,8Si AC** wird unter Beachtung der Unsicherheit der Gitterparameterermittlung ein Cr-Gehalt von $\approx 16\text{-}20\text{ At.}\%$ ermittelt. Mit $(20,2 \pm 2,5)\text{ At.}\%$ liegt der mittels EDX gemessene relative Cr-Gehalt von **Cr-60,2Mo-19,8Si AC** am oberen Ende dieses Intervalls. Der Mo-Gehalt der A2-Phase (EDX) liegt mit $(75 \pm 1)\text{ At.}\%$ um etwa 10 At.% über dem der Mo-reichen Dendritenzentren der A15-Phase mit $(65,2 \pm 0,2)\text{ At.}\%$ Mo. Der Konzentrationsunterschied zwischen Mo-reichen dendritischen und Mo-ärmeren interdendritischen A15-Bereichen (Tabelle 4.2) beträgt bis zu 23 At.%. Dieser Unterschied führt im Beugungsmuster aufgrund des konzentrationsabhängigen Gitterparameters zu einer geringfügigen Verbreiterung der A15-Maxima. Der mittels NR-Analyse ermittelte Gitterparameter der A15-Matrix liegt infolgedessen zwischen $a_{A15} = 4,839 - 4,851\text{ \AA}$.

In Abbildung 4.4 sind REM-BSE Aufnahmen der Gefüge nach einer Wärmebehandlung über 100 h bei 1200 °C in Inertgasatmosphäre abgebildet. Wie bei den REM-BSE-Aufnahmen der Gussgefüge, ist jeweils eine Übersichtsaufnahme und ein vergrößerter Ausschnitt eines relevanten Gefügemerkmals gezeigt. In Abbildung 4.5 sind die entsprechenden Röntgendiffraktogramme der Legierungen im Gusszustand abgebildet.

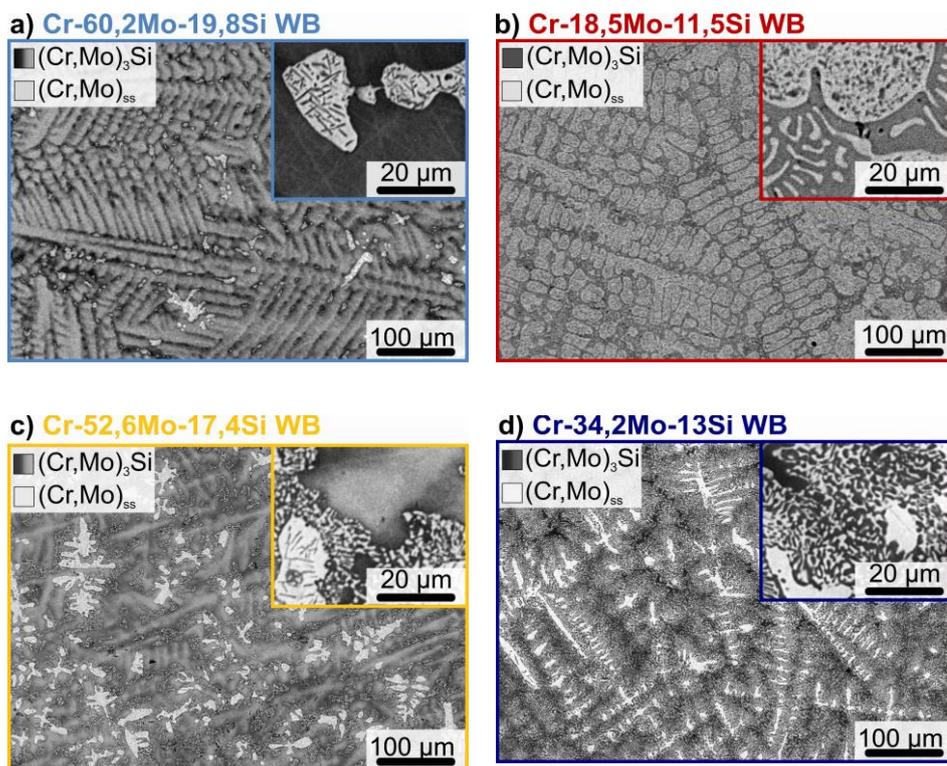


Abbildung 4.4: BSE-Aufnahmen der Gefüge der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im HT-Zustand mit Zuordnung der Kontrastbereiche zu den Phasen.

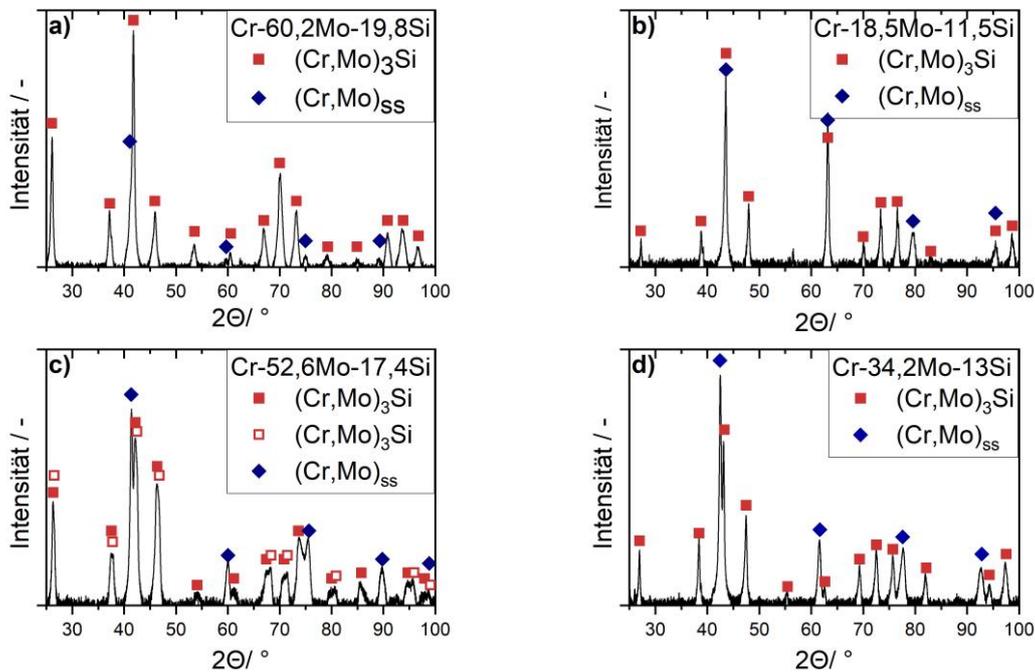


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im HT-Zustand mit Zuordnung der Phasen zu den Beugungsmaxima entsprechend der Legenden

Wie in Abbildung 4.4a zu erkennen ist, kann die dendritische Struktur von **Cr-60,2Mo-19,8Si** durch die Wärmebehandlung bei 1200°C über 100 h nicht aufgelöst werden. Es liegt weiterhin eine dendritische A15-Matrix mit kleinen A2-Partikeln im interdendritischen Bereich vor. Innerhalb der A2-Bereiche werden durch die Wärmebehandlung feinstreifige $(Cr,Mo)_3Si$ Ausscheidungen gebildet. Die Gitterparameter der A2 und A15-Phase betragen nach der Wärmebehandlung $a_{A2} = 3,11 \text{ \AA}$ und $a_{A15} = 4,836 - 4,851 \text{ \AA}$, was im Vergleich zum AC-Zustand im Bereich der Unsicherheit der Methode liegt. Gleiches trifft auf die Volumenanteile des Silizids mit $(97,3 \pm 1,1) \text{ Vol.}\%$ zu und auch die chemische Zusammensetzung der Silizidseigerungen bleibt durch die Wärmebehandlung weitgehend unverändert. Das Volumen der Ausscheidungen innerhalb der $(Cr,Mo)_{ss}$ Bereiche liegt unterhalb der Nachweisgrenze von XRD, sodass anhand des Beugungsbilds keine direkte Aussage über deren Gitterparameter und Cr-Gehalte getroffen werden kann. EDX-Analysen ergeben jedoch, dass sich der Mo-Gehalt der A2-Bereiche durch die Wärmebehandlung um etwa 5 At.% erhöht, während der Cr-Gehalt entsprechend absinkt. Folglich handelt es sich bei den Ausscheidungen um ein Cr-reiches Silizid.

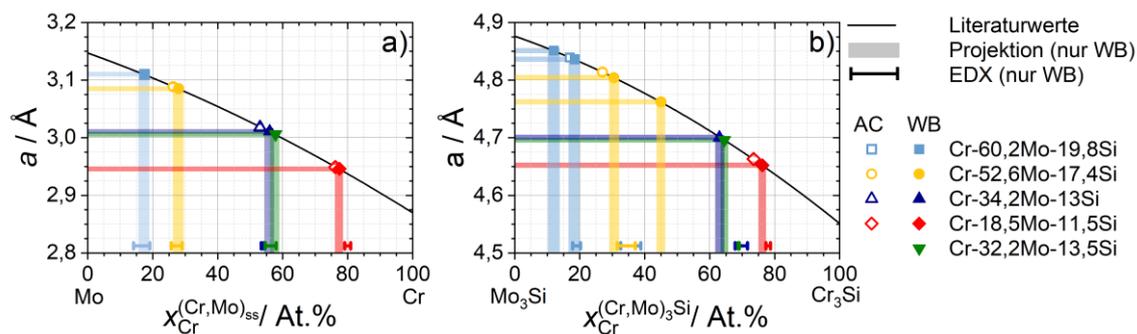


Abbildung 4.6: Änderung der kubischen Gitterparameter a_{A2} und a_{A15} in Abhängigkeit des Cr-Gehalts. Die Referenzlinien basieren auf Ref. [23, 39] und Ref. [48]. Gitterparameter der Legierungen sind im AC- (offene Symbole) und HT-Zustand (gefüllte Symbole) eingetragen. Die mittels EDX ermittelten Cr-Anteile, sind am unteren Rand des Diagramms eingetragen.

Die hoch Cr-haltige, Si-reduzierte Legierung **Cr-18,5Mo-11,5Si** hat neben **Cr-60,2Mo-19,8Si** als einzige andere Legierung der Serie eine Zusammensetzung außerhalb des Bereiches möglicher σ -Phasen-Erstarrung. In Abbildung 4.2b) ist eine REM-BSE-Aufnahme des Gefüges von **Cr-18,5Mo-11,5Si** im Gusszustand abgebildet. In der Übersichtsaufnahme ist ein dendritisches Grundgefüge mit hellen Dendritenarmen zu erkennen, das sich durch scharfe Phasengrenzen vom umliegenden interdendritischen Bereich abgrenzt. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 4.2b hebt den interdendritischen Bereich hervor, in dem ein zweiphasiges lamellares Gefüge vorliegt. Das Röntgendiffraktogramm von **Cr-18,5Mo-11,5Si AC** ist in Abbildung 4.3b abgebildet. Mittels XRD werden A2 und A15 als einzige Gefügebestandteile bestätigt. Die σ -Phase wird nicht nachgewiesen. Wie schon bei Legierung **Cr-60,2Mo-19,8Si** werden die identifizierten Phasen den Gefügebereichen durch den Vergleich mit EDX-Analysen zugeordnet. In den primär erstarrten Dendriten wird mittels EDX ein Si-Gehalt von 8,5 At.% detektiert. Der Mischkristall ist demnach deutlich an Si-übersättigt, da die maximale Si-Löslichkeit in $(Cr,Mo)_{ss}$ unter 5 At.% beträgt. Der Gitterparameter des Si-übersättigten $(Cr,Mo)_{ss}$ beträgt $a_{A2} = 2,949 \text{ \AA}$. Es wird keine Aufspaltung der Beugungsmaxima festgestellt, was auf lediglich geringe Konzentrationsunterschiede durch die existierenden Seigerungen schließen lässt. Wird a_{A2} auf den konzentrationsabhängigen Parameterverlauf binärer Lösungen projiziert (Abbildung 4.6a), entspricht dies einem Cr-Gehalt von etwa $(76 \pm 2) \text{ At.}\%$. Der mittels EDX gemessene Cr-Gehalt der dreikomponentigen Lösung liegt mit $(72,4 \pm 0,1) \text{ At.}\%$ etwas darunter. Ein binärer Mischkristall mit 72,4 At.% Cr hätte wiederum einen Gitterparameter von $2,962 \text{ \AA}$. Demnach senken 8,5 At.% zwangsgelöstes Si den Gitterparameter hier möglicherweise um bis zu $0,012 \text{ \AA}$. Das Cr/Mo-Verhältnis der EDX-Messung beträgt jedoch 79:21 und liegt somit oberhalb des Intervalls von 75:25 – 77,5:22 das anhand der Gitterparameter ermittelt wurde. In Tabelle 4.3 werden die Ergebnisse der EDX-Analysen, das Cr/Mo Verhältnis aus EDX- und XRD-Untersuchungen, sowie die

Gitterparameter und Volumenanteile der Phasen für den AC und HT-Zustand von **Cr-18,5Mo-11,5Si** zusammengefasst.

Die Diskrepanz zwischen der mittels und mit Hilfe von XRD ermittelten chemischen Zusammensetzungen entsteht, da über den Gitterparameter in erster Linie Rückschlüsse auf die kristallographische Lagenbesetzung im Gleichgewicht gezogen werden. Abbildung 4.6a und b bilden den Gitterparameterverlauf von A2- und A15-Lösungen im Gleichgewicht ab. Das bedeutet auch, dass jede Art von Gitterverzerrung beeinflusst, welches Cr/Mo-Verhältnis für eine Legierung ermittelt wird. Dadurch besteht für den AC-Zustand nur bedingt eine Übertragbarkeit des Gitterparameters auf das Cr/Mo-Verhältnis. In diesem Fall wird die Gitterverzerrungen durch den hohen Anteil an zwangsgelöstem Si herbeigeführt. Dies gilt für sowohl die A2- als auch die A15-Phase. Zwischen den A2-Dendriten von **Cr-18,5Mo-11,5Si AC** liegt ein eutektisch erstarrtes Gefüge aus A2 und A15 vor. Das Silizid hat einen Gitterparameter von $a_{A15} = 4,663 \text{ \AA}$. Projiziert auf den Cr-Gehalt in Abbildung 4.6b) läge das Cr/Mo-Verhältnis im Bereich 72,2:27,8 – 74,5:25,5 (vgl. Abbildung 4.6). EDX-Analysen ergeben jedoch einen Cr-Gehalt von $(62 \pm 0,2) \text{ At.}\%$ und ein Cr/Mo-Verhältnis von 78:22. Dies ist wie schon bei A2 durch Gitterverzerrungen aufgrund des thermodynamisch nicht stabilen Zustands bedingt. Das interdendritische Silizid hat einen Anteil von $(20 \pm 2) \text{ Vol.}\%$ am Gesamtgefüge, entsprechend ist der Phasenanteil der A2-Phase einschließlich der eutektischen A2-Lamellen $(80 \pm 2) \text{ Vol.}\%$.

Tabelle 4.3: Legierung **Cr-18,5Mo-11,5Si**: Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile

	Nominal	70Cr-18,5Mo-11,5Si					
	i	AC			HT		
		Gesamt	A2	A15	Gesamt	A2	A15
EDX	Cr / At.%	70,4	72,4	62,8	70,0	76,4	62,7
	Mo / At.%	18,5	19,1	17,6	18,4	19,1	17,7
	Si / At.%	11,1	8,5	19,6	11,6	4,5	19,7
	rel. Cr/Mo	-	79:21	78:22	-	80:20	78:22
XRD	rel. Cr/Mo	-	75:25 – 77,5:22,5	72,2:27,8 74,5:25,5	-	76:24 – 78,6:21,4	75:25 – 77,3:22,7
	a / Å	-	2,949	4,663	-	2,946	4,652
BSE	v / Vol.%	-	80	20	-	53	47

Durch die Wärmebehandlung bei 1200 °C werden innerhalb der A2-Dendriten feine verteilte A15-Ausscheidungen gebildet (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4.4b). Die dendritische Grundstruktur bleibt, wie bei **Cr-60,2Mo-19,8Si**, erhalten. Die Gitterkonstanten von **Cr-18,5Mo-11,5Si** verändern sich in Folge der Wärmebehandlung nur geringfügig zu $a_{A2} = 2,946 \text{ \AA}$ und $a_{A15} = 4,652 \text{ \AA}$. Die Ausscheidung der fein verteilten Si-reichen A15-Phase führt in A2 zu einer Verringerung des Si-Gehalts um 4 At.%, während der absolute Cr-Gehalt um 4 At.% zunimmt. Daraus folgt, dass relativ dazu der Mo-Anteil in A2 sinkt, weil überproportional viel Mo zur Ausscheidungsbildung beiträgt. Es kann somit angenommen werden, dass es sich um Mo-reiche Ausscheidungen handelt. Die EDX-Analysen vor und nach der Wärmebehandlung ergeben keine Änderung der chemischen Zusammensetzung. Der Unterschied zwischen den XRD-Cr/Mo-Verhältnissen und denen der EDX-Messungen besteht weiterhin. Er ist demnach nicht allein darauf zurückzuführen, dass sich die Legierung nicht im Gleichgewicht befindet. Obwohl die Wärmebehandlung nicht zu einer Homogenisierung des Gefüges führt und folglich noch kein Gleichgewicht eingestellt ist, würde eine Annäherung der XRD-Cr/Mo-Verhältnisses an die EDX-Ergebnisse erwartet werden. Der Grund für die Abweichungen kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Obwohl sich das grobe dendritische Grundgefüge in der Übersichtsaufnahme der wärmebehandelten Legierung in Abbildung 4.4b kaum vom AC-Zustand unterscheidet, verändern sich die Phasenanteile signifikant. Der Gesamt-Silizidanteil erhöht sich durch die Ausscheidungsbildung in den Dendriten von $(20 \pm 2) \text{ Vol.}\%$ auf $(47 \pm 4) \text{ Vol.}\%$, sodass im wärmebehandelten Zustand nahezu ein 1:1 Verhältnis zwischen A2 und A15 vorliegt.

Tabelle 4.4: Legierung **Cr-52,6Mo-17,4Si**: Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile

	Nominal	30Cr-52,6Mo-17,4Si						
	i	AC				HT		
		Gesamt	A2	σ	A15	Gesamt	A2	A15
EDX	Cr / At.%	30,5	21,1	40,5	26,6	30,6	26,9	27,6
	Mo / At.%	52,6	72,5	40,3	55,5	52,5	71,2	52,8
	Si / At.%	16,9	6,4	19,2	18,2	16,9	1,9	19,6
	rel. Cr/Mo		22:78		32:68		27:73	34:66
XRD	rel. Cr/Mo		24,7:75,3 - 28,0:72,0		25,3:74,7 - 28,4:71,6		26,2:73,8 - 29,5:70,5	29:71 - 32:68 und 43,5:56,5 - 46,2:53,8
	a / Å		3,089		4,813		3,085	4,804- 4,762
BSE	v / Vol.%		10	90				

Im Gusszustand von **Cr-52,6Mo-17,4Si** werden mittels XRD drei Phasen identifiziert: A2, A15 und σ -Phase. Für A2 $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und A15 $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ werden Gitterparameter von $a_{\text{A2}} = 3,088 \text{ \AA}$ und $a_{\text{A15}} = 4,813 \text{ \AA}$ ermittelt. Abbildung 4.2c zeigt das AC-Gefüge von **Cr-52,6Mo-17,4Si** im BSE-Kontrast. Die hell erscheinenden Dendritenzentren bestehen aus $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ mit einem Si-Gehalt von $(6,4 \pm 0,1) \text{ At.}\%$. Die mittelgrauen Bereiche um den Mischkristall herum haben in REM-EDX-Punktanalysen einen mittleren Si-Gehalt von $(18,2 \pm 1,9) \text{ At.}\%$, die dunkelgrauschwarzen interdendritischen Bereiche haben hingegen einen Si-Gehalt von $(19,2 \pm 2,2) \text{ At.}\%$. Die Ergebnisse der EDX- und XRD-Analysen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Phasen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Eine Phasenzuordnung zu $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ und σ ist auf Basis des Si-Gehalts im AC-Zustand zunächst nicht eindeutig möglich. Für A15 würde ein Si-Gehalt von $\approx 24 \text{ At.}\%$ erwartet werden, für die σ -Phase hingegen $\approx 14 \text{ At.}\%$. Der Cr-Gehalt der Bereiche liegt mit $26,3 \text{ At.}\%$ deutlich unterhalb des in Ref. [56] angegebenen Existenzbereiches der σ -Phase, sodass angenommen werden kann, dass es sich nicht um die σ -Phase, sondern um die A15-Phase handelt. Das anhand des Gitterparameters ermittelte Cr/Mo-Verhältnis beträgt im AC-Zustand $24,7:75,3 - 28,0:72,0$. Analog zu den Ergebnissen von **Cr-18,5Mo-11,5Si AC**, weicht das mittels EDX ermittelte Cr/Mo-Verhältnis von **Cr-52,6Mo-17,4Si AC** davon ab. Mit einem Cr/Mo Verhältnis von $22:78$ wird mittels EDX ein geringerer Cr-Anteil ermittelt, als man anhand des Gitterparameters annehmen würde.

Die für den Gusszustand aufgestellte Vermutung, dass die mittelgrauen Gefügebereiche in Abbildung 4.2c der A15-Phase und die dunkelgrauen Bereiche der σ -Phase zuzuordnen sind, wird durch die Gefügeanalyse des HT-Zustands bestätigt. In Abbildung 4.4c ist ein Schlifffbild von **Cr-52,6Mo-17,4Si** nach der Wärmebehandlung abgebildet. Die hellen Dendritenzentren wurden bereits für den Gusszustand als A2 identifiziert, was sich durch die Wärmebehandlung nicht ändert. Innerhalb der Mischkristallbereiche haben sich durch die Wärmebehandlung feine $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ Ausscheidungen gebildet. Der A2-Gitterparameter beträgt $a_{\text{A2}} = 3,085 \text{ \AA}$ und ist damit um $0,005 \text{ \AA}$ geringer als im Gusszustand (vgl. Tabelle 4.4). Diese geringfügige Abnahme des A2-Gitterparameters ist auf die Verringerung des Mo-Gehalts in den Dendritenzentren zurückzuführen, wenn dem Mischkristall Mo zur Bildung Mo-reicher A15-Ausscheidungen entzogen wird. Der Si-Gehalt im Mischkristall von **Cr-52,6Mo-17,4Si HT** sinkt durch die Ausscheidungsbildung auf $(1,9 \pm 0,7) \text{ At.}\%$. Infolgedessen stimmt das über den Gitterparameter ermittelte Cr/Mo-Verhältnis von $28:72$ gut mit dem Cr/Mo-Intervall der EDX-Analysen von $26:74 - 29,5:70,5$ überein. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.5c werden neben A2- auch zwei A15-Beugungsmuster mit geringfügig unterschiedlichen Gitterparametern von $a_{\text{A15}} = 4,804$ und $4,762 \text{ \AA}$ identifiziert. Die σ -Phase wird nach der Wärmebehandlung nicht mehr nachgewiesen. Im Schlifffbild in Abbildung 4.2c werden um die Mischkristallbereiche herum einerseits grobe, dendritische A15-Bereiche identifiziert, andererseits Bereiche, in denen ein feines zweiphasiges Gefüge aus A2 $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und A15 $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ vorliegt. Nach Ref. [56] zerfällt die σ -Phase bei langen Wärmebehandlungen in

einer Festkörperreaktion zu $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$. Die feinstrukturierten Gefügebereiche werden daher als zerfallene σ -Phase identifiziert. Das dabei entstehende $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ hat eine von dem primären $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ verschiedene chemische Zusammensetzung, was sich im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4.5c) durch Doppelmaxima und eine folglich unterschiedliche Gitterkonstante widerspiegelt. Die feinstrukturierten Bereiche befinden sich im interdendritischen Raum. Durch den Vergleich der REM-BSE Aufnahmen im AC- und HT-Zustand kann also zurückgeschlossen werden, dass die interdendritischen dunkelgrauen Gefügebereiche in der AC-Aufnahme der σ -Phase entsprechen.

Systematische Anpassung der Zusammensetzung

Cr-60,2Mo-19,8Si hat weder ein feinlamellares, geschweige denn eutektisches, Gefüge noch sind die Aussichten auf eine gute Oxidationsbeständigkeit hoch. Es muss damit gerechnet werden, dass die Cr-Seigerungen mit Cr-Gehalten von nur ca. 15 At.% die Oxidationsbeständigkeit herabsetzen. In Ref. [93] wird für $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ mit 17 At.% Cr Pesting festgestellt. Gute Oxidationsbeständigkeit ist für **Cr-60,2Mo-19,8Si** daher unwahrscheinlich. Erschwerend kommt hinzu, dass ein Material, mit einem intermetallischen Matrixanteil von über 96 Vol.%, selbst wenn es oxidationsbeständig ist, bei niederen Temperaturen intrinsisch spröde auf mechanische Belastung reagiert. Für Anwendungen unter mechanischer Last ist daher eine Legierung mit Mischkristallmatrix wie bei **Cr-18,5Mo-11,5Si** vorzuziehen.

Das Gefüge von **Cr-18,5Mo-11,5Si HT** besteht aus A15-Matrix mit Cr-reichen Mischkristalldendriten, in denen nach der Wärmebehandlung fein verteilte A15-Ausscheidungen vorliegen. Im interdendritischen Bereich befinden sich lamellare eutektische Gefügebereiche. Der hohe Cr-Gehalt von über 72 At.% verspricht grundsätzlich gute Voraussetzungen für die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Durch den Matrixcharakter der A15-Phase ist jedoch trotz der großen Mischkristalldendriten ein intrinsisch sprödes Materialverhalten zu erwarten.

Im Vergleich der BSE-Aufnahmen von **Cr-52,6Mo-17,4Si AC** und **HT** in Abbildung 4.2c und Abbildung 4.4c wird klar, dass der Zerfall der σ -Phase zu einem lamellaren Gefüge führt, das wesentlich feinstrukturierter ist als das interdendritische Eutektikum in **Cr-18,5Mo-11,5Si AC**. Hinsichtlich des Entwicklungsziels verfehlt jedoch auch Legierung **Cr-52,6Mo-17,4Si** die Maßgabe eines vollständig feinlamellaren Gefüges. Geringe Anteile feinstrukturierter Bereiche existieren jedoch sowohl und im HT-Zustand von **Cr-52,6Mo-17,4Si**, als auch im AC-Zustand von **Cr-18,5Mo-11,5Si**. Um den Anteil feinstrukturierter Bereiche zu erhöhen, bzw. ein vollständig feinlamellares Gefüge zu erhalten sind für Folgelegierungen zwei Strategien denkbar:

- (i) Ausgehend von der Zusammensetzung von **Cr-18,5Mo-11,5Si** wird der Si-Gehalt erhöht, um den $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ -Anteil und gleichzeitig den eutektischen Gefügeanteil zu erhöhen.
- (ii) Ausgehend von den Stabilitätsangaben zur σ -Phase aus [56] wird eine monolithische σ -Phase hergestellt, die durch eine entsprechende Wärmebehandlung feinlamellar zerfallen soll.

Strategie (i) wird jedoch durch den Matrixcharakter der A15-Phase in **Cr-18,5Mo-11,5Si** unattraktiv, da eine Silizidmatrix auch bei großen A2-Dendriten zu hohen Spröd-Duktil-Übergangstemperaturen führt. In den BSE-Aufnahmen ist zu erkennen, dass auch für die eutektischen Gefügebereiche eine Silizidmatrix vorliegt. Es ist daher anzunehmen, dass eine Erhöhung des Si-Anteils die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Es wird daher Strategie (ii) verfolgt und die Zusammensetzung Cr-34,2Mo-13Si, Tabelle 4.5, gewählt.

Tabelle 4.5: Legierung **52,8Cr-34,2Mo-13Si**: Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile

	Nominal	52,8Cr-34,2Mo-13Si						
	i	AC				HT		
		Gesamt	σ_1	σ_2	A2	Gesamt	A2 Dendritenzentrum	A15
EDX	Cr / At.%	53,5	57,5	50,5	50,8	52,8	52,8	55,8
	Mo / At.%	34,0	27,6	36,8	43,1	33,7	45,3	24,3
	Si / At.%	12,6	14,9	12,7	6,1	13,6	1,8	19,9
	rel. Cr/Mo	-	-	-	54:46	-	54:46	69:31
XRD	rel. Cr/Mo	-	-	-	51,8:48,2 54,5:45,5	-	54,4:45,6 57,3:42,7	61,7:38,3 64,5:35,5
	a / Å	-	-	-	3,018	-	3,011	4,700
BSE	v / Vol.%	-	95		5	-	36	64

Im dendritischen Gefüge von **Cr-34,2Mo-13Si AC** können im BSE-Kontrast (Abbildung 4.2a) zwei Phasen voneinander unterschieden werden. Helle Dendritenzentren werden durch scharfe Phasengrenzen von den umliegenden mittel- und dunkelgrauen Bereichen abgegrenzt. Die mittel- und dunkelgrauen Bereiche der zweiten Phase haben kontinuierliche Übergänge im BSE-Kontrast. Durch die Analyse des Diffraktogramms werden A2- und die σ -Phase nachgewiesen. Die mittels EDX-Punktanalysen bestimmte chemische

Zusammensetzung der primär erstarrten Dendritenkerne beträgt $(50,8 \pm 0,5)\text{Cr}$ - $(43,1 \pm 0,1)\text{Mo}$ - $(6,1 \pm 0,4)\text{Si}$. Folglich handelt es sich dabei um den Mischkristall, da die σ -Phase für so geringe Si-Gehalte nicht auftritt. Die Zusammensetzung der umgebenden mittel/dunkelgrauen σ -Phase, liegt für die einzelnen EDX-Punktanalysen im Bereich von $(61-50)\text{Cr}$ - $(24-38)\text{Mo}$ - $(12-15)\text{Si}$. Dadurch wird der von Rudy und Nowotny [56] ermittelte Stabilitätsbereich der σ -Phase hin zu höheren Cr-, bzw. zu geringeren Mo-Gehalten erweitert. Bezüglich des Si-Gehalts wird in Ref. [56] die Vermutung geäußert, dass die σ -Phase geringfügig von 14 At.% abweichende Si-Gehalte aufweisen könnte, das Ausmaß möglicher Abweichungen wurde jedoch nicht untersucht. Der Unterschied im Cr- und Mo-Gehalt in den Seigerungen der σ -Phase hat keinen signifikanten Einfluss auf den Gitterparameter, der zu einer Aufspaltung der Maxima im Diffraktogramm führen würde. Der Gitterparameter des Mischkristalls beträgt $a_{A2} = 3,018 \text{ \AA}$. Diesem wird ein Cr-Gehalt von $(53,4 \pm 1,5) \text{ At.}\%$ zugeordnet. EDX-Analysen der Dendritenkerne identifizieren einen absoluten Cr-Gehalt von $(50,8 \pm 0,5) \text{ At.}\%$ bzw. einen Cr/Mo-Verhältnis von 54:46. Das Cr/Mo-Verhältnis der EDX-Punktanalysen liegt somit am Cr-reichen Rand des Intervalls, das per XRD ermittelt wird (vgl. Tabelle 4.5 und Abbildung 4.6a). Die Volumenanteile der beiden Phasen betragen $v_{A2} = (5,1 \pm 0,1) \text{ Vol.}\%$ und $v_{\sigma} = (94,9 \pm 0,1) \text{ Vol.}\%$. Die Synthese einer monolithischen σ -Phase wird mit der Legierungszusammensetzung von **Cr-34,2Mo-13Si** nahezu erreicht.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Legierung **Cr-52,6Mo-17,4Si** und mit Ref. [56] zerfällt die σ -Phase durch die Wärmebehandlung bei $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ feinlamellar in A2 und A15. In der BSE-Übersichtsaufnahme von **Cr-34,2Mo-13Si HT** in Abbildung 4.4d ist weiterhin die dendritische Grundstruktur mit hellen Dendritenzentren der Primärerstarrung auszumachen. In der Vergrößerung sind die feinlamellaren Bereiche der in $(\text{Cr,Mo})_{ss}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ zerfallenen σ -Phase abgebildet. Es ist an dieser Stelle zu prüfen, ob die Wärmebehandlung zur vollständigen Umwandlung der σ -Phase geführt hat, oder ob noch interdendritische σ -Bereiche vorliegen, die im BSE-Kontrast nicht vom Silizid unterscheidbar sind.

Der Vergleich der Beugungsbilder von **Cr-34,2Mo-13Si** im AC- und HT-Zustand gibt Aufschluss hierüber. Abbildung 4.3d zeigt das Beugungsmuster im AC-Zustand. Die Maxima der σ -Phase sind deutlich zu erkennen. In Abbildung 4.5d ist hingegen das Beugungsmuster von **Cr-34,2Mo-13Si** nach der Wärmebehandlung abgebildet. Die Maxima der σ -Phase tauchen nicht mehr auf. Es werden ausschließlich A2- und A15-Maxima identifiziert. Es gibt keine Hinweise auf eine unvollständige Umwandlung. Man könnte erwarten, dass im Diffraktogramm von **Cr-34,2Mo-13Si HT** zwei Beugungsmuster der A2-Kristallstruktur auftreten, wenn die Dendritenzentren und die A2-Bereiche der umgewandelten σ -Phase unterschiedliche Gitterparameter aufweisen würden. Es wird jedoch nur ein Beugungsmuster für A2 identifiziert. Das lässt darauf schließen, dass die chemische Zusammensetzung der Mischkristallbereiche der primärerstarrten Dendritenzentren und der A2-Lamellen nach der Festkörperumwandlung nahezu identisch ist. Der A2-Gitterparameter beträgt $a_{A2} = 3,011 \text{ \AA}$ und ist damit um $0,007 \text{ \AA}$ kleiner als im Gusszustand. Da das Cr/Mo-Verhältnis der

Dendritenzentren in den EDX-Punktanalysen nach der Wärmebehandlung immer noch identisch zu dem im Gusszustand ist, während sich der Si-Anteil aber von 6,1 At.% auf 1,8 At.% verringert, ist die Änderung des Gitterparameters auch auf die Ausscheidung von Si aus den Mischkristallbereichen zurückzuführen. Aufgrund der geringen Veränderung gegenüber dem Gusszustand ist anzunehmen, dass die detektierten Reflexe mindestens den primärerstarten Mischkristall widerspiegeln. Der Phasenanteil von $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ im Gefüge beträgt $(36,0 \pm 2,5)$ Vol.%. Da sich der Anteil an primärem Mischkristall nicht signifikant ändert, sind etwa 5 Vol.% davon der Primärerstarrung zuzurechnen. Das Verhältnis von A2:A15 im feinlamellaren Gefüge entspricht demnach ungefähr 1:2.

Korrektur der Zusammensetzung

Mit über 95 Vol.% feinlamellarer Struktur erfüllt **Cr-34,2Mo-13Si** nahezu die Zielvorgaben der Legierungsentwicklung. Es erfolgt eine Anpassung der Zusammensetzung mit dem Ziel, im Gusszustand eine monolithische σ -Phase herzustellen, die dann durch eine Wärmebehandlung vollständig feinlamellar in $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ zerfällt. Die Anpassung der Zusammensetzung ist in Tabelle 4.6 aufgeführt. Zunächst wird ein Quotient aus der nominellen Zusammensetzung von **Cr-34,2Mo-13Si** und der mittels EDX festgestellten realen Zusammensetzung gebildet. Dadurch wird der Korrekturfaktor für die Anpassung der σ -Phase erhalten. Die per EDX festgestellte mittlere Zusammensetzung der σ -Phase wird mit dem Korrekturfaktor multipliziert. Die korrigierte Nennzusammensetzung der neuen Legierung, die als monolithische σ -Phase erstarren soll, ist demnach **Cr-32,2Mo-13,5Si** und wird im nächsten Abschnitt eingehend diskutiert.

Tabelle 4.6: Anpassung der Legierungszusammensetzung

	Einheit	Cr	Mo	Si
Cr-34,2Mo-13Si nominal	At.%	52,8	34,2	13,0
EDX global	At.%	53,2	34,0	12,7
Korrekturfaktor EDX global / nominal	-	1,008	0,995	0,979
EDX σ -Phase, gemittelt	At.%	53,9	32,3	13,8
Anpassung der σ-Phase	At.%	54,3	32,2	13,5

4.2 Zweiphasiges, lamellares Cr-32.2Mo-13.5Si

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden teilweise in Ref. [58] publiziert. Prof. Yolita Eggeler und M.Sc. Hemanth Thota vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) am Karlsruher Institut für Technologie führten im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 2561 die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen durch.

4.2.1 Gefüge

In Abbildung 4.7a sind REM-BSE-Aufnahmen des Gefüges der Legierung **Cr-32,2Mo-13,5Si** im Gusszustand mit einer Übersicht und einem vergrößerten Ausschnitt zu sehen. Im AC-Zustand ist ein dendritisches Gefüge entstanden, bei dem die dendritischen und interdendritischen Bereiche aufgrund von Seigerungen über den gesamten Bildbereich kontinuierliche Übergänge im BSE-Kontrast aufweisen. Weder in der Übersichtsaufnahme noch in der Vergrößerung gibt es Hinweise auf eine Zweitphase. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 4.7b abgebildet. Durch XRD-Analyse wird ausschließlich die σ -Phase identifiziert. Hinweise auf eine Zweitphase gibt es weder im Röntgendiffraktogramm noch in den REM-BSE Aufnahmen. Die anhand quantifizierter REM-EDX-Spektren ermittelte chemische Zusammensetzung nach dem Lichtbogenschmelzen liegt bei $(55,0 \pm 0,2)\text{Cr}-(31,7 \pm 0,3)\text{Mo}-(13,3 \pm 0,1)\text{Si}$. Die Abweichung zur Nennzusammensetzung, liegt innerhalb der Messgenauigkeit der EDX-Analyse. In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der REM-EDX-Messungen unter Berücksichtigung verschiedener Seigerungsgebiete dargestellt. Der Si-Gehalt variiert zwischen den Dendriten und dem interdendritischen Raum um ca. 3 At.%, während sich der Cr- und Mo-Gehalt jeweils um ca. 10 At.% verändern (vgl. Tabelle 4.7). Der Unterschied im Cr- und Mo-Gehalt zwischen den im BSE-Kontrast helleren Dendriten und den dunkler erscheinenden, interdendritischen Regionen führt nicht zu einer Aufspaltung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm. Das bedeutet, dass der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der dendritischen und interdendritischen Bereiche keinen signifikanten Einfluss auf die Gitterparameter der σ -Phase hat.

Die Gitterparameter der σ -Phase a_σ und c_σ werden in Ref. [56] für ähnliche Zusammensetzungen als $a_\sigma = 9,128 - 9,145 \text{ \AA}$ und $c_\sigma = 4,760 - 4,765 \text{ \AA}$ angegeben. Im Vergleich zu dem in Ref. [56] berichteten Gleichgewichts-Cr-Gehalt bei 1500°C (37-57 At.% Cr), werden bei **Cr-32,2Mo-13,5Si AC** für die Nichtgleichgewichtserstarrung in den Seigerungen etwas höhere Cr-Gehalte von bis zu $(60,3 \pm 0,8) \text{ At.}\%$ festgestellt. Weiterhin ist der Si-Gehalt im Nichtgleichgewichtsgefüge mit Werten von $(12,1 \pm 0,1) \text{ At.}\%$ bis $(15,3 \pm 0,2) \text{ At.}\%$ größer als für das Gleichgewicht dokumentiert. Ob die σ -Phase aus der Schmelze erstarrt oder durch eine Festkörperumwandlung entsteht, ist bislang nicht untersucht worden. Die Charakterisierung der σ -Phase in der thermodynamischen Untersuchung von Rudy und Nowotny Ref. [56] betrachtet Gefüge und XRD-Analysen nach

Homogenisierungswärmebehandlungen im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Materialzustand im Gusszustand ist in Ref. [56] nicht dokumentiert.

Für **Cr-32,2Mo-13,5Si AC** ist festzuhalten, dass die Anpassung der Legierungszusammensetzung erfolgreich war und die bisher unbeantwortete Frage, ob die σ -Phase aus der Schmelze erstarrt, damit beantwortet werden kann. **Cr-32,2Mo-13,5Si AC** erstarrt *aus der Schmelze* monolithisch als tetragonale σ -Phase.

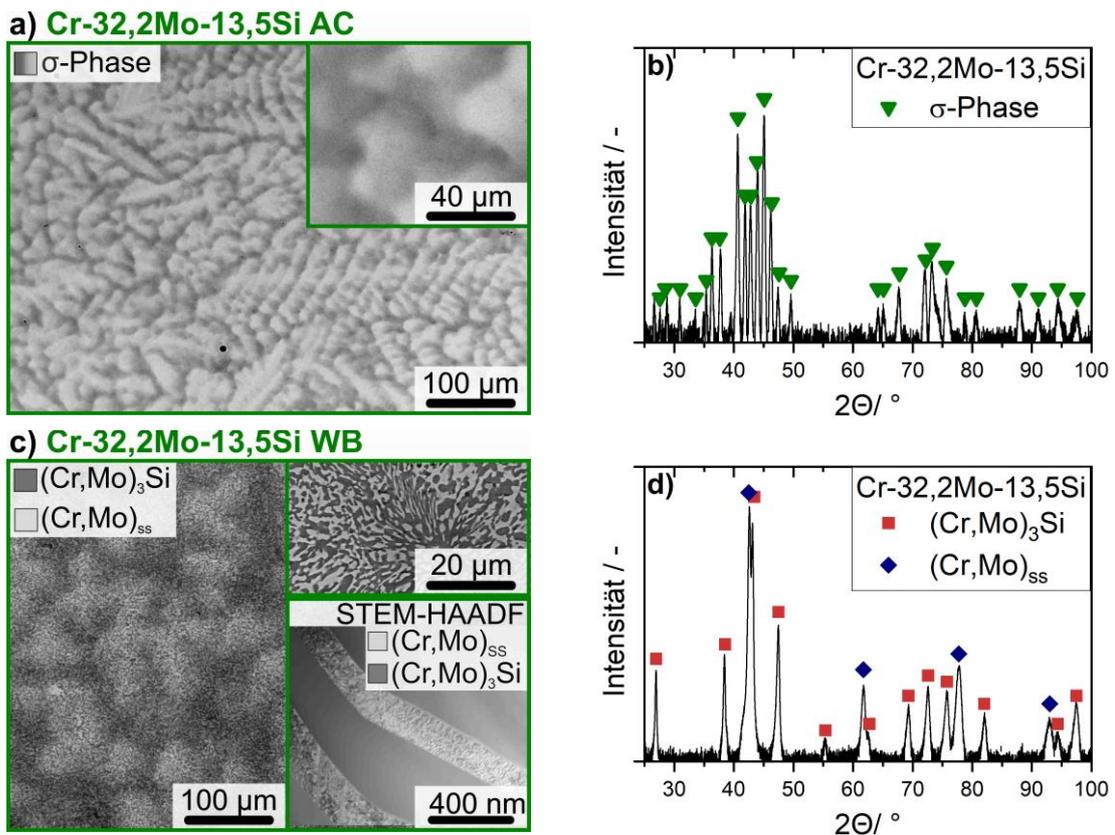


Abbildung 4.7: Gefügebildungen und Röntgendiffraktogramme von Cr-32,2Mo-13,5Si. a) BSE-Aufnahme im AC-Zustand b) Röntgendiffraktogramm im AC-Zustand, c) REM-BSE- und STEM-HAADF-Aufnahme im HT-Zustand, d) Röntgendiffraktogramm im HT-Zustand. Die Abbildungen sind teilweise in Ref. [58] veröffentlicht.

Tabelle 4.7: Chemische Zusammensetzung der Legierung **54,3Cr-32,2Mo-13,5Si** einschließlich REM-EDX-Punkt- und STEM-EDX-Flächenanalysen.

	Nominal	54,3Cr-32,2Mo-13,5Si				
	i	AC		HT		
		Gesamt	σ	Gesamt	A2	A15
REM-EDX (STEM-EDX)	Cr / At.%	55,0	50,9-60,3	54,5	55,1 (50,0)	55,6 (44,5)
	Mo / At.%	31,7	37,0-24,4	31,3	42,8 (44,8)	25,1 (29,3)
	Si / At.%	13,3	12,1-15,3	14,2	2,1 (5,2)	19,0 (26,2)
	rel. Cr/Mo				56:44 (53:47)	69:31 (60:40)
XRD	rel. Cr/Mo				57:43	64:36
	a / Å				3,006	4,696
BSE	v / Vol.%		100		44	56

Das makroskopische Erscheinungsbild der Schmelzknöpfe im Gusszustand vor der Probenentnahme wurde im Rahmen der Arbeit bisher noch nicht diskutiert. Bei der über den Probenquerschnitt inhomogenen Erstarrung bzw. Abkühlung der komplexen tetragonalen Kristallstruktur entstehen große Spannungen. Bei allen Legierungen, die im Gusszustand σ -Phase enthalten, führt das zu ausgeprägter Rissbildung. Bei großen Anteilen von σ -Phase (d. h. in den Legierungen **Cr-34,2Mo-13Si** und **Cr-32,2Mo-13,5Si**) sind die Spannungen groß genug, dass die Proben bei zu schneller Abkühlung während der Materialsynthese zerspringen. Bereits an dieser Stelle ist daher anzumerken, dass die hier angewandte Syntheseroute zwar zur grundlegenden Gefügecharakterisierung geeignet ist, aber der Einfluss der Rissoberflächen in Oxidationsexperimenten berücksichtigt werden muss. Während der Einfluss einer größeren Oberfläche durch die Risse für die Ergebnisse von Oxidationsexperimenten zumindest abgeschätzt werden kann, müsste zur Ermittlung relevanter mechanischer Kennwerte ein Syntheseprozess angewandt werden, der die Rissbildung verhindert oder die Primärerstarrung von σ umgeht. Letzteres ist zum Beispiel durch eine pulvermetallurgische Synthese (i) mit mechanischem Legieren oder (ii) durch additive Fertigung aus Pulvern mit oben genannter Zusammensetzung prinzipiell möglich.

Wie in Kapitel 2.1.2 umrissen wird, ist aus Ref. [56] neben dem Stabilitätsbereich der σ -Phase bei 1500 °C auch deren eutektoider Zerfall in A2 und A15 bei Temperaturen oberhalb von 1170°C bekannt. Allerdings wird in den dort vorgestellten Legierungen nach Wärmebehandlungen bei 1170 °C für 189 h bzw. 1250 °C für 100 h keine vollständige Umwandlung erreicht. In etlichen dort untersuchten Legierungen werden nach der

Wärmebehandlung bei 1170 °C noch geringe Anteile an σ -Phase nachgewiesen (vgl. Abbildung 2.6). Die Legierung mit der Zusammensetzung Cr-40Mo-14Si zeigt bei 1170 °C hingegen keine Zerfallsreaktion der σ -Phase, sodass sich der deren Stabilitätsbereich in einem engen Zusammensetzungsbereich möglicherweise bis etwa 1250 °C erstreckt. Es wird außerdem eine Einschnürung des σ -Phasen Gebiets hin zu höheren Zusammensetzungen vermutet [56]. Die Wärmebehandlungstemperatur für den eutektoiden Zerfall ist folglich so hoch zu wählen, dass die Festkörperumwandlung möglichst rasch abläuft, aber zugleich unterhalb des stabilen Bereiches der σ -Phase liegt.

In Abbildung 4.7c sind Aufnahmen der Gefüge von **Cr-32,2Mo-13,5Si** nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C für 100 h zu sehen. Um die feinlamellaren Gefügebereiche im HT-Zustand sichtbar zu machen, befindet sich in Abbildung 4.7c zusätzlich zu den Gefügaufnahmen im REM-BSE-Kontrast auch eine STEM-HAADF-Aufnahme. Nach der Wärmebehandlung erscheint das Gefüge in der BSE-Übersichtsaufnahme weiterhin dendritisch, eine vollständige Homogenisierung hat also nicht stattgefunden. Der vergrößerte BSE-Ausschnitt zeigt allerdings, dass trotz unvollständiger Homogenisierung ein feinlamellares, zweiphasiges Gefüge vorliegt. Es ist zu prüfen, ob die Gefügeumwandlung in allen Seigerungsbereichen stattgefunden hat, oder ob noch Reste der σ -Phase vorhanden sind. Das Röntgendiffraktogramm der Legierung nach der Wärmebehandlung wird in Abbildung 4.7d gezeigt. Der Vergleich mit dem Beugungsmuster für den Gusszustand in Abbildung 4.7b zeigt deutlich, dass im wärmebehandelten Zustand keine Maxima der σ -Phase nachweisbar sind. Das bedeutet, dass die σ -Phase durch die Wärmebehandlung *vollständig zerfallen* ist, obwohl die Dendriten des Gusszustands bei 1200 °C nicht beseitigt werden konnten.

Die Hauptanforderung an die Legierungsentwicklung, eine Legierung mit feinlamellarem Gefüge aus Mischkristall und Silizid herzustellen, wird damit von **Cr-32,2Mo-13,5Si** erfüllt. Eine Nebenanforderung an das Gefüge besteht aber zudem darin, dass der Mischkristall zur Verbesserung der Duktilität einen hohen Anteil am Gefüge ausmacht. Dies ist durch die gemessenen Volumenanteile der beiden Phasen am Gefüge mit (44 ± 2) bzw. (56 ± 2) Vol.-% für $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ bzw. $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ ebenfalls erfüllt. Der Lamellenabstand beträgt in den feinlamellaren Bereichen unter 500 nm. Um diese feinsten Gefügebereiche aufzulösen, wurde eine FIB-Lamelle für STEM-Untersuchungen angefertigt. Die FIB-Lamelle wurde senkrecht zu sehr eng nebeneinanderliegenden Lamellen entnommen. In Abbildung 4.7c ist eine STEM-HAADF-Aufnahme des entsprechenden Gefügebereichs im Bildausschnitt rechts unten abgebildet.

Die mittels NR-Analyse bestimmten kubischen Gitterparameter betragen $a_{A2} = 3,006 \text{ \AA}$ für $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $a_{A15} = 4,696 \text{ \AA}$ für $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$. Diese Werte stimmen gut mit Angaben in Ref. [56], für Legierungen mit ähnlichem Nennzusammensetzungsbereich überein: Die Gitterparameter nach der Zerfallsreaktion werden dort zwischen $a_{A2} = 2,98\text{-}3,02 \text{ \AA}$ und $a_{A15} = 4,69\text{-}4,71 \text{ \AA}$ angegeben. Die kristallographischen Dichten von $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ im AC-Zustand

werden mit Hilfe von Gleichung (20) zu $8,7 \text{ g cm}^{-3}$ für $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $7,8 \text{ g cm}^{-3}$ für $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ berechnet. Angesichts der Volumenanteile der beiden Phasen (vgl. Tabelle 4.7) beträgt die Dichte der Legierung etwa $8,2 \text{ g cm}^{-3}$. Die aus den Gitterparametern abgeleiteten Cr/Mo-Verhältnisse betragen 57:43 At.% in A2 und 64:36 At.% in A15. Diese Verhältnisse werden in Tabelle 4.1 den absoluten Cr-Gehalten und Cr/Mo-Verhältnissen aus REM-EDX- und STEM-EDX-Messungen gegenübergestellt.

Nach Gleichung (19) ergibt sich bei einer festgelegten Beschleunigungsenergie E_B der kleinste Wert für das räumliche Auflösungsvermögen R_{min} für eine hohe Linienenergie E_L und eine hohe Dichte ρ . Damit ergibt sich $R_{x,\text{min}}$ für die angeregten Zustände (vgl. Kapitel 3.5.1) mit $E_L(\text{Cr} - \text{K}\alpha) = 5,141 \text{ keV}$ und $\rho_{\text{A2}} = 8,7 \text{ g cm}^{-3}$ zu $R_{x,\text{min}} = 0,65 \mu\text{m}$. Bei einem feinlamellaren Gefüge, wie es für **Cr-32,2Mo-13,5Si HT** vorliegt, muss davon ausgegangen werden, dass bei der Quantifizierung der REM-EDX-Punktanalysen aufgrund des ausgedehnten Anregungsvolumens nicht nur die Zielphase analysiert wird. Für die vorliegende Legierung würde sich der Effekt besonders in einem zu hoch eingeschätzten Si-Gehalt der Mischkristallphase und in Abweichungen vom XRD-ermittelten Cr-Gehalt bemerkbar machen. Der Si-Gehalt beträgt laut REM-EDX-Analysen in A2 jedoch nur $(2,1 \pm 0,1) \text{ At.}\%$. Er liegt damit nicht nur kaum über dem Si-Gehalt in der vergleichbaren Legierung **Cr-34,2Mo-13Si HT** liegt, sondern sogar niedriger ist als in anderen Legierungen der Legierungsreihe mit größeren Mischkristallbereichen. Für die Quantifizierung der Zusammensetzung des Mischkristalls scheinen die durch das Sondenvolumen bedingten Messfehler der REM-EDX-Analysen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Im Silizid weichen die Ergebnisse von REM-EDX und XRD hinsichtlich des Cr-Gehalts jedoch um 4 At.% voneinander ab. Der absolute Si-Gehalt ist mit 19 At.% ebenfalls niedrig.

Mit mehr als 42 At.% ist der Mo-Anteil im Mischkristall hoch. Einerseits kann dies die mechanischen Hochtemperatureigenschaften positiv beeinflussen, es birgt allerdings auch die Gefahr, dass in Oxidationsexperimenten flüchtiges MoO_3 gebildet wird und dessen Bildung dominant gegenüber schützenden Oxiden sein könnte. Die Cr-Konzentration ist allerdings auch hoch und sie ist zwischen den Phasen gleich verteilt, wodurch der Mischkristall ein großes Potential hat, in Oxidationsexperimenten eine schützende Cr-Oxidschicht zu bilden. Entscheidend wird hier die Schichtbildungskinetik sein. Je nach Analyseverfahren ist der relative Cr-Gehalt im Mischkristall um bis zu 12 At.% geringer als im Silizid. Im Umkehrschluss liegt also eine geringe Anreicherung von Mo in A2 gegenüber den A15 vor. Während der relative Cr-Gehalt der A2-Phase in REM-EDX-Messungen den XRD-Analysen sehr gut entspricht, liegt der STEM-Wert leicht darunter (siehe Tabelle 4.7). Auch in der A15-Phase wird der relative Cr-Gehalt von STEM-EDX Flächenscans niedriger eingeschätzt, als durch XRD ermittelt wird. Die absoluten Werte der chemischen Zusammensetzung der STEM-EDX-Analysen sind nur bedingt aussagekräftig. Es muss beachtet werden, dass im Gusszustand ein dendritisches Gefüge mit Mo-Anreicherung im Dendritenzentrum und Cr- und Si-Anreicherung im interdendritischen Bereich vorliegt und dass die dendritische Struktur

durch die Wärmebehandlung bei 1200 °C nicht beseitigt wird. Da die STEM-EDX-Ergebnisse der FIB-Lamelle nur ein sehr kleines Probenvolumen repräsentieren, sind Abweichungen der Phasenzusammensetzung vom Durchschnitt der Probe zu erwarten. Der wesentliche Aspekt der EDX-Analysen ist in diesem Fall, dass der Cr-Gehalt in beiden Phasen hoch ist, was die Cr-Mo-Si-Legierung von der eutektischen Mo-Si-Ti-Referenzlegierung unterscheidet (vgl. Kapitel 2.3 [91]), bei der Ti im Silizid angereichert ist.

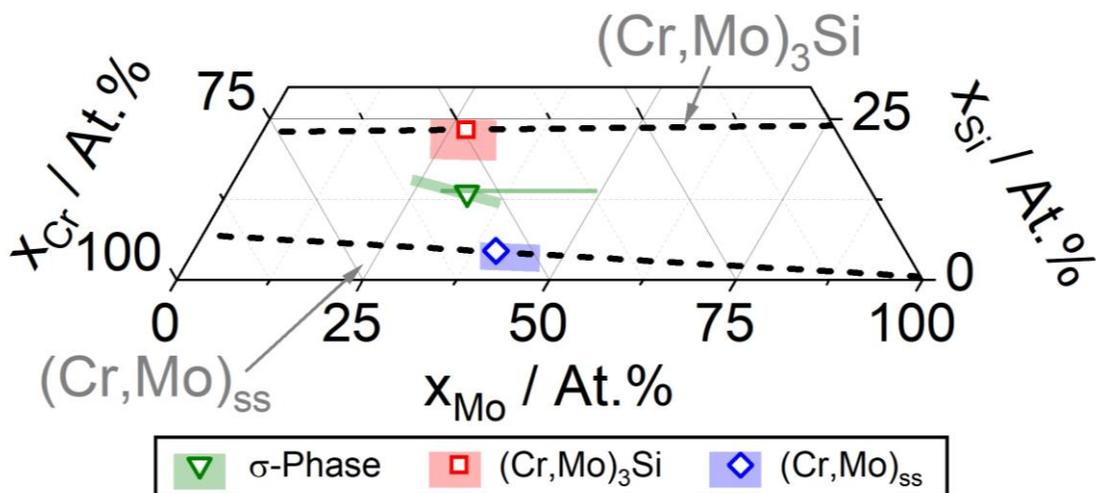


Abbildung 4.8: Zusammenfassung der Stabilitätsbereiche in Cr-32,2Mo-13,5Si inkl. Nennzusammensetzung der σ -Phase. Das grüne Dreieck markiert die Nennzusammensetzung der σ -Phase. Der halbtransparent grün hinterlegte Bereich zeigt den Zusammensetzungsbereich der Seigerungen im Gusszustand der σ -Phase. Zum Vergleich ist der in Ref. [56] angegebene Stabilitätsbereich von σ bei 1500 °C als horizontale Linie eingezeichnet. Die Zusammensetzungen und Standardabweichungen der A2 und A15-Phase nach der Zerfallsreaktion durch die Wärmebehandlung sind in rot und blau markiert. Die Abbildung ist in Ref. [58] veröffentlicht.

Eine Zusammenfassung der Stabilitätsbereiche von **Cr-32,2Mo-13,5Si** im AC- und HT-Zustand ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Nennzusammensetzung der σ -Phase ist mit einem grünen Dreieck markiert, der leicht schräge transparent grüne Bereich zeigt die Zusammensetzungsbereich der Seigerungen im Gusszustand an. Die halbtransparente grüne horizontale Linie wiederum markiert den in Ref. [56] benannten Stabilitätsbereich der σ -Phase bei 1500 °C. In rot und blau sind zudem die Zusammensetzungen des $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ eingetragen. Die halbtransparenten Boxen, zeigen den Zusammensetzungsbereich der jeweiligen Phase. Die Nennzusammensetzung weicht leicht von einer Konode ab, die die experimentell ermittelten Zusammensetzungsbereiche von $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ nach der Wärmebehandlung miteinander verbindet. Im Gleichgewicht wäre in Abbildung 4.8 eine fast

senkrechte Verbindungslinie durch alle drei Zusammensetzungen zu erwarten. Die Diskrepanz könnte auf eine Unterschätzung des Cr-Gehalts im Mischkristall durch die angewandten Methoden und die nach der Wärmebehandlung immer noch inhomogene Cr-Verteilung infolge der dendritischen Erstarrung der σ -Phase zurückzuführen sein.

Zusammenfassung der Gefügecharakterisierung

Es konnte erfolgreich eine Legierungszusammensetzung identifiziert werden, die monolithisch zu einer σ -Phase erstarrt. Die Frage, ob die σ -Phase aus der Schmelze erstarrt, oder durch eine Festkörperumwandlung entsteht blieb in Ref. [56] noch unbeantwortet. Die hier vorgestellten Ergebnisse der Gefügeanalyse belegen eindeutig die Erstarrung der σ -Phase *aus der Schmelze*. Weiterhin ist aus Ref. [56] ist der Zerfall der σ -Phase bei Temperaturen oberhalb von 1170°C bekannt. Für die hier untersuchte Legierung wurde eine Wärmebehandlungstemperatur von 1200 °C für 100 h gewählt. Durch die Wärmebehandlung wurde erfolgreich eine *vollständige* Gefügeumwandlung in A2 und A15 erreicht, sodass durch die eutektoide Umwandlung ein extrem feinlamellares, zweiphasiges Gefüge vorliegt.

Die Differenz der absoluten Cr-Gehalte zwischen den Phasen schwankt laut STEM-EDX-Analysen nur geringfügig um ca. 5 At.%. Für das Potential der Legierung bezüglich zyklischer Oxidationsversuche bedeutet das, dass Cr aus beiden Phasen zur Bildung von Cr-Oxid zur Verfügung steht und womöglich ein selektiver Oxidationsangriff der Mo-haltigen A2-Phase bei 800 °C verhindert werden kann. Die gleichmäßige Verfügbarkeit des Oxidbildners aus beiden Phasen unterscheidet sich daher von Gefügen bekannter, pestingbeständiger Mo-Si-Ti-Legierungen, bei denen signifikante Konzentrationsunterschiede hinsichtlich des Ti- und Si-Gehalts zwischen Mischkristall und Silizid vorliegen.

Herausforderungen bezüglich der Materialsynthese

Neben der erfolgreichen Synthese der gewünschten feinlamellaren Mikrostruktur werden jedoch auch Probleme bei der Herstellung der Proben aus **Cr-32,2Mo-13,5Si** festgestellt:

- (i) In Abhängigkeit der Dendritenarmabstände kann es zu einem nur unvollständigen Zerfall der σ -Phase während der Wärmebehandlung kommen. Eine BSE-Aufnahme eines nicht vollständig umgewandelten Gefüges wird im Anhang in Abbildung 10.1a gezeigt. Bei größeren Schmelzknöpfen (in der nicht vollständig umgewandelten Probencharge 80g Einwaagemasse anstelle der vorherigen 40g) ergeben sich langsamere Abkühlraten und infolgedessen größere Dendritenarmabstände. Um die von den interdendritischen Bereichen in die Dendritenzentren fortschreitende Festkörperumwandlung zu gewährleisten,

4.2.2 Oxidation

In diesem Kapitel wird die Oxidationsbeständigkeit von **Cr-32,2Mo-13,5Si** in zyklischen Oxidationsversuchen untersucht. Es wird geklärt, ob sich im Pestingregime eine schützende Oxidschicht auf beiden Phasen ausbildet, ob die gleichmäßige Verteilung von Cr auch zu einer gleichmäßigen Oxidschicht führt und ob sich auch bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C schützende Schichten bilden können.

Bei zyklischen Versuchen wird die Massenänderung diskontinuierlich nach dem Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur in einem vorgegebenen Wiegeschema erfasst (vgl. Kapitel 3.3). Im Unterschied zu isothermen Oxidationsversuchen wie z. B. der thermogravimetrischen Analyse, stellen Temperaturwechsel zwischen Raumtemperatur und Arbeitstemperatur anspruchsvollere, anwendungsnähere Testbedingungen für den Werkstoff dar. Eine aufwachsende Oxidschicht wird aufgrund der vom Substrat verschiedenen Bindungsstruktur, unterschiedlichen Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei zyklischer thermischer Belastung schneller versagen als bei isothermer Oxidation. Das bedeutet, dass ein Werkstoff, der in zyklischen Versuchen eine feste, schützende Schicht ausbildet, in isothermen Versuchen mindestens gleich beständig oder deutlich länger oxidationsbeständig ist. Die Oxidationsproben von **Cr-32,2Mo-13,5Si** wurden bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C oxidiert. Oxidationsversuche bei 800 °C dienen bei Legierungen mit hohen Anteilen an Mo-reichem Mischkristall zur Überprüfung der Pestingbeständigkeit. Mit 1100 °C wurde eine Versuchstemperatur gewählt, die das obere Ende der Einsatztemperaturen von Nickelbasislegierungen markiert. Darüber hinaus bildet sich bei 1100 °C für Cr-Basislegierungen bereits flüchtiges CrO₃. Dominante Abdampfung von flüchtigen Cr-Oxiden werden jedoch spätestens bei 1200 °C erwartet.

Massenänderung und Oxidschichtaufbau

Abbildung 4.10a zeigt je eine Oxidationsprobe nach 100 h Oxidation bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C. Die Oberflächen der Proben erscheinen nach 100 h je nach Versuchstemperatur unterschiedlich. Bei 800 °C bildet sich eine grünlich schimmernde Schicht auf der Oberfläche, durch die das Substrat immer noch sichtbar ist. Auf der Seitenfläche der 800 °C Probe in Abbildung 4.10a ist trotz der Oxidschicht die Spiegelung der 1100 °C-Probe zu erkennen. Die Probenform der 800 °C Probe erscheint makroskopisch unverändert gegenüber dem Ausgangszustand. Hinweise auf signifikante Schichtabplatzungen oder Desintegration des Substrats gibt es weder im makroskopischen Erscheinungsbild der Probe noch durch Rückstände im Probentiegel. Auf den Proben, die bei 1100 °C und 1200 °C getestet wurden, hat sich eine dickere Schicht mit rauem, dunklem Erscheinungsbild gebildet. Weder bei 1100 °C noch bei 1200 °C werden makroskopisch signifikante Abplatzungen, selektive Oxidation oder Desintegration der Proben beobachtet.

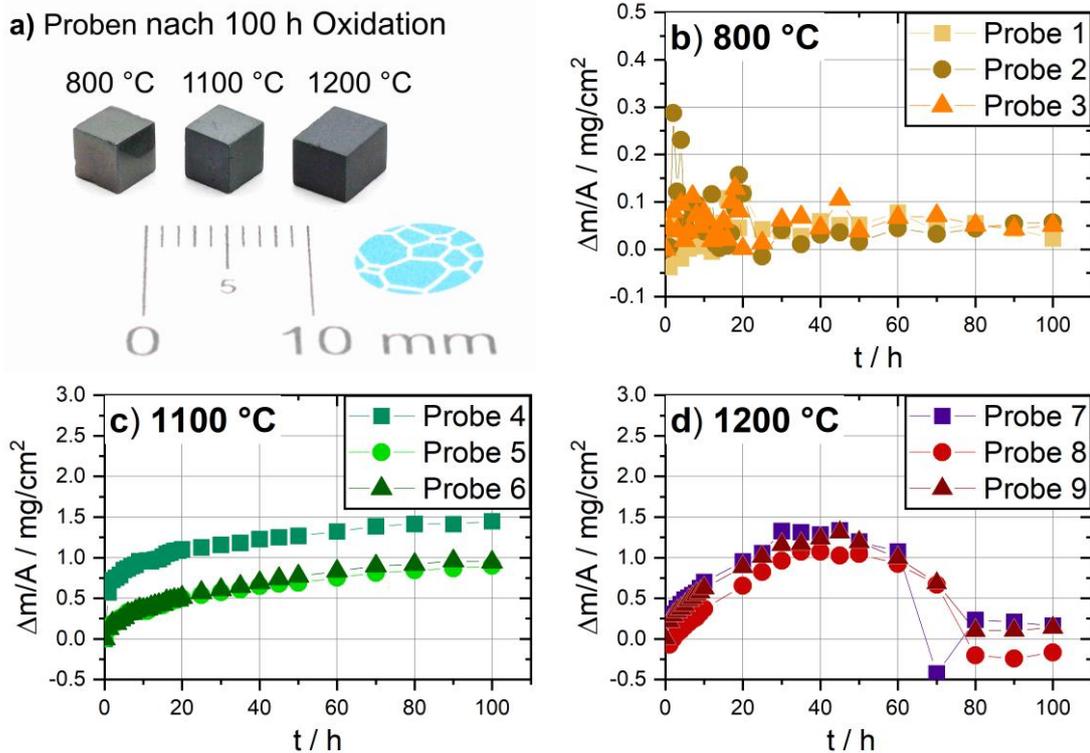


Abbildung 4.10: a) Makroskopische Probenaufnahmen nach 100 h Oxidation bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C und spezifische Massenänderung durch zyklische Oxidation in Luft bis 100 h bei b) 800 °C, c) 1100 °C und d) 1200 °C. Die Abbildungen sind in Ref. [58] veröffentlicht.

In Abbildung 4.10 sind in den Teilbildern b bis d die spezifischen Massenänderungen von je drei Einzelproben über die Oxidationszeit bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C aufgetragen. Die Massenänderung bei 800 °C ist minimal, und beträgt nach 100 h unter 0,1 mg cm^{-2} , sodass sich die Skalierung in Abbildung 4.10b von der in Abbildung 4.10c und d zur besseren Darstellung unterscheidet. Grundsätzlich könnte eine geringe Massenänderung sowohl durch die Bildung einer dichten, aber dünnen schützenden Oxidschicht als auch durch Überlagerung von Massenzunahme und gleichzeitiger Abdampfung flüchtigen MoO_3 entstehen. Die beständige Probengeometrie mit dem durchscheinenden Substrat unter der Oxidschicht deutet auf das Entstehen einer schützenden Oxidschicht und eine gute Oxidationsbeständigkeit im Pestingregime hin. Dies wird nachfolgend durch die Analyse von Schliffbildern der Oxidschicht bestätigt (siehe Abbildung 4.11). Die Ursache der anfänglichen Schwankungen bis ca. 20 h zyklischer Oxidation, ist nicht abschließend geklärt. Nach 20 h ergibt sich jedoch bei allen Einzelproben ein konsistenter Verlauf mit nur minimalen Abweichungen zwischen den Proben. Abbildung 4.11 zeigt in a bis d BSE-Aufnahmen von Schliffen oxidierten Proben nach

100 h bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C. Die entsprechenden STEM- und REM-EDX Elementkarten der Oxidschichten sind in Abbildung 4.12 in a, b und c abgebildet. Für 1200 °C ist in Abbildung 4.11c zusätzlich zu der nach 100 h Auslagerung (4.10d) eine REM-BSE Aufnahme der Oxidschicht nach 10 h gezeigt. Die BSE-Aufnahmen zeigen jeweils links eine Übersichtsaufnahme der Oxidschicht und des Substrats und rechts daneben eine vergrößerte Aufnahme der Oxidschicht. Es ist die von den restlichen Aufnahmen abweichende Skalierung der vergrößerten Ansicht in Abbildung 4.11a zu beachten.

Auf den **Cr-32,2Mo-13,5Si**-Proben bildet sich bei **800 °C** nach 100 h eine Schicht von unter 1 µm Dicke. Hinweise auf innere Oxidation und Nitrierung liegen anhand der BSE-Aufnahmen bei 800°C nicht vor. Die Röntgendiffraktogramme der Oxidschichten nach 100 h zyklischer Oxidation sind in Abbildung 4.13a-c gezeigt. Orangene Kreise kennzeichnen α -Cr₂O₃ (Korund-Strukturtyp, Raumgruppennummer 167), welches die äußere Oxidschicht aller Proben bildet. Bei der XRD-Analyse der Oxidschicht nach 100 h bei 800 °C wird nicht nur Cr₂O₃ identifiziert, sondern auch A2 (dunkelblauen Rauten) und A15 (roten Quadrate). Außerdem wird in den Diffraktogrammen der bei **800 °C** und 1100 °C oxidierten Proben ein zweites Beugungsmuster einer A2-Kristallstruktur identifiziert. Deren Maxima sind in Abbildung 4.13a und b mit hellblauen Dreiecken gekennzeichnet ist. Wie zuvor bei der Gefügecharakterisierung in Kapitel 4.1 wird in Abbildung 4.14 der kubische Gitterparameter in Abhängigkeit des Cr-Gehalts in A2 und A15 dargestellt. Der Aufbau von Abbildung 4.14 gleicht dem von Abbildung 4.6. Es sind die mittels Nelson-Riley-Analyse (NR) ermittelten kubischen Gitterparameter der Substratphasen (vgl. Tabelle 4.7) und der oberflächennahen Bereiche unter der Oxidschicht eingetragen. Die Symbole sind so gewählt, dass sie mit der Kennzeichnung in den Röntgendiffraktogrammen übereinstimmen. Der Gitterparameter des Mo-reichen A2-Mischkristalls im oberflächennahen Bereich der bei **800 °C** für 100 h oxidierten Probe, beträgt $a_{A2} = 3,144 \text{ \AA}$.

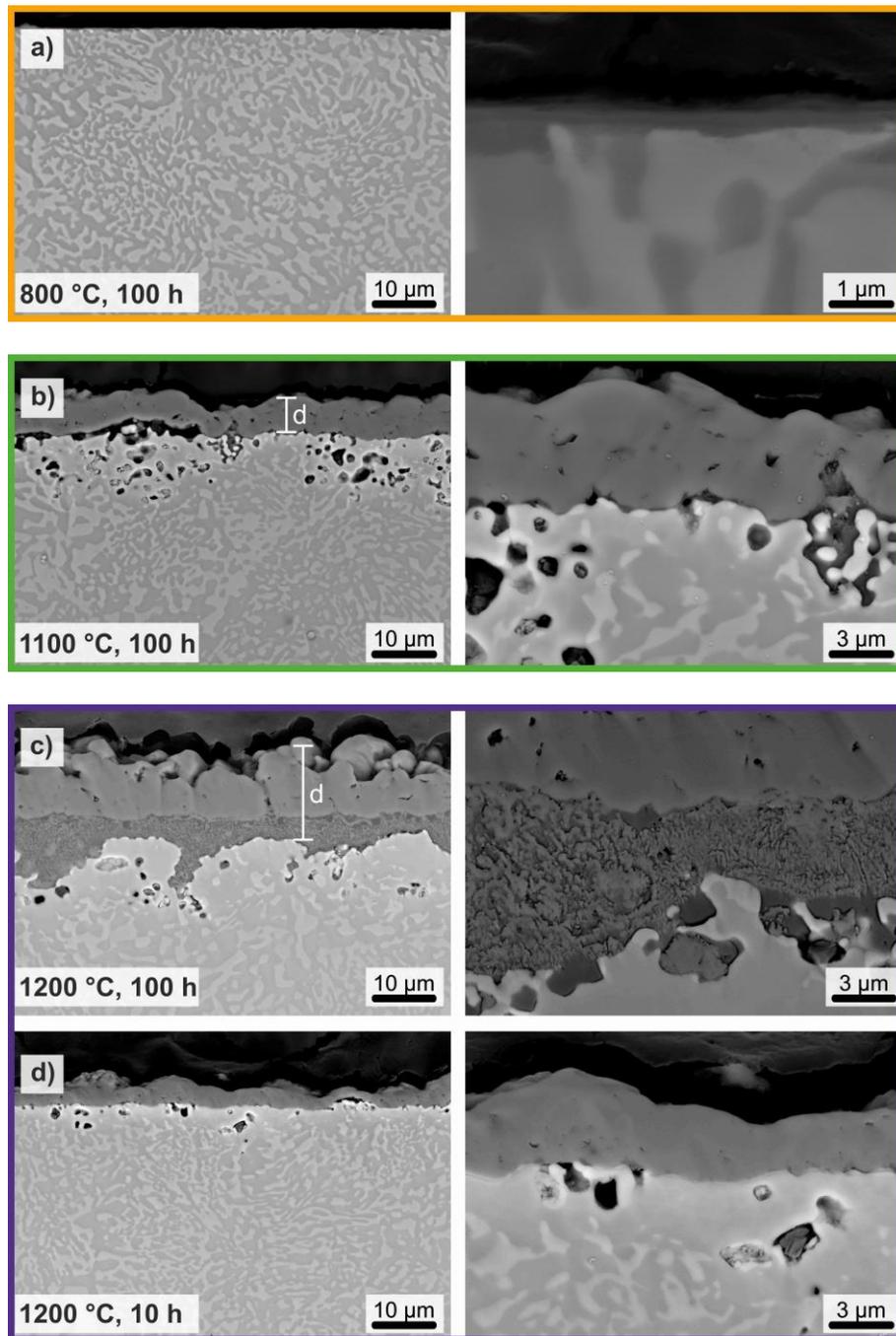


Abbildung 4.11: BSE-Aufnahmen (Übersicht links, Vergrößerung rechts) der Oxidschichten auf Cr-32,2Mo-13,5Si nach 100 h zyklischer Oxidation bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C. Für 1200 °C ist außerdem die Schicht nach 10 h Oxidation abgebildet.

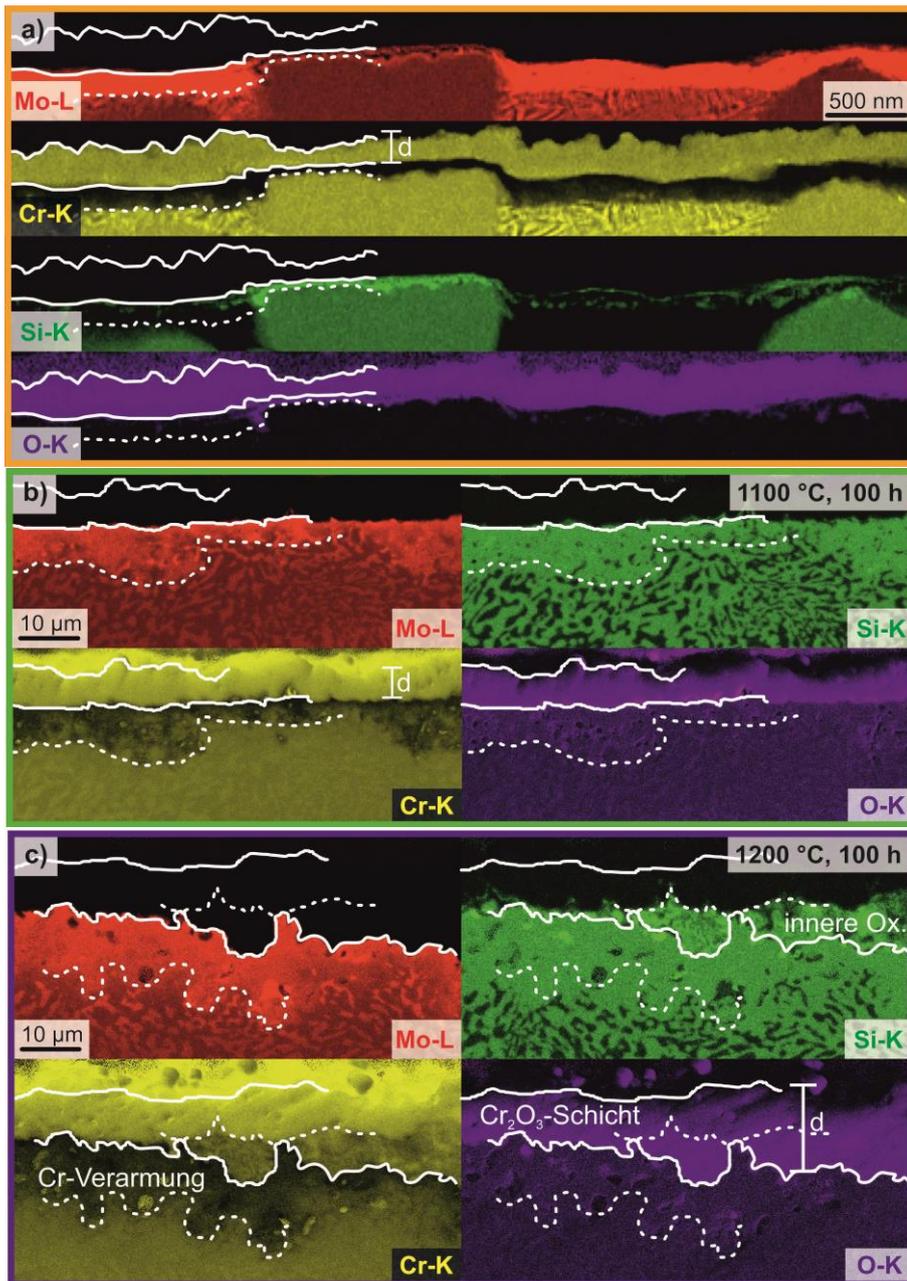


Abbildung 4.12: EDX-Elementkarten für Mo (rot), Si (grün), Cr (gelb) und O (violett) der Oxidschichten auf Cr-32,2Mo-13,5Si nach 100 h bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C. Durchgezogene Linien kennzeichnen die Oxidschicht (inkl innerer Oxidation in c)), gestrichelte Linien unterhalb der Oxidschicht kennzeichnen den Bereich der Cr-Verarmung. In c) ist der Bereich innerer Oxidation ebenfalls mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet.

Zur detaillierten Analyse des Schichtaufbaus werden die BSE- und XRD-Untersuchungen durch die Analyse von EDX-Elementkarten erweitert. Diese sind in Abbildung 4.12 abgebildet und so orientiert, dass das Substrat unten und die äußere Oxidschicht oben im Bild liegt. Aus den EDX-Elementkarten geht hervor, dass die äußere Oxidschicht in allen drei Testfällen (800 °C, 1100 °C, 1200 °C) ausschließlich aus Cr und O besteht. Zur besseren Sichtbarkeit begrenzen die weißen, durchgezogenen Linien die Cr- und O-reiche Schicht. Dies bestätigt die Zuordnung von Cr₂O₃ aus den Röntgendiffraktogrammen als äußere Oxidschicht. Die Cr₂O₃-Schicht ist in allen drei Fällen scharf vom darunterliegenden Gefüge abgegrenzt. Die oberflächennahe Elementverteilung nach 100 h Oxidation bei **800 °C** in Abbildung 4.12a zeigt, dass sich unterhalb der Cr₂O₃-Schicht eine an Cr-verarmte, Mo-reiche Zone befindet. Diese ist in Mischkristall-Substratbereichen ausgeprägter als in den Silizidlamellen. In der Karte der Mo-Verteilung ist dies deutlich zu erkennen. Die weiß gestrichelte Linie in Abbildung 4.12a zeigt den Übergang des Cr-verarmten Bereichs zum darunterliegenden Substrat an. An der Grenzfläche zwischen Mo-reichem Substratbereich und der Cr₂O₃-Schicht wird außerdem eine extrem dünne Si-Oxid Schicht beobachtet. Der ehemals homogene Mischkristall im Substrat entmischt sich hin zu einem lamellaren Gefüge aus Mo- bzw. Cr-reichem Mischkristall. Die Entmischung wurde in STEM-Untersuchungen an Proben beobachtet, die bei 800 °C oxidiert wurden – sowohl nahe der Oberfläche als auch in tiefer im Substrat liegenden Bereichen.

Die Massenänderung durch Oxidation bei **1100 °C** liegt für alle drei geprüften Proben in der gleichen Größenordnung. Wie aus den Massenänderungskurven in Abbildung 4.10b hervorgeht, liegt die Massenzunahme der Proben nach 100 h bei unter 1,5 mg cm⁻². Auf die Oxidationskinetik wird später noch detailliert eingegangen. Aus den BSE-Aufnahmen in Abbildung 4.11b kann geschlossen werden, dass an der Oberfläche eine durchgängige, gleichmäßige, ca. (4.8 ± 1.4) µm dicke Oxidschicht gebildet wird. Trotz der ausgeprägten Porenbildung unter der Oxidschicht nach 100 h Oxidationszeit gibt es in den BSE-Schliffbildern keine Hinweise auf ein Auf- oder Abplatzen der Oxidschicht. Wie schon bei den Proben, die bei 800 °C oxidiert wurden, gibt es auch bei **1100 °C** keine Indizien für innere Oxidation oder Nitrierung. Mittels XRD werden Cr₂O₃, A2 und A15 in oberflächennahen Bereichen nachgewiesen (siehe Abbildung 4.13b). Die NR-Analyse der A2- und A15-Struktur ergibt Gitterparameterwerte von $a_{A2} = 3,144 \text{ \AA}$ und $a_{A15} = 4.865 \text{ \AA}$. Durchgezogene weiße Linien veranschaulichen in Abbildung 4.12b die obere und untere Grenzfläche der Cr₂O₃-Schicht. Unter der Oxidschicht befindet sich eine signifikant an Cr-verarmte Zone. Diese wird durch die gestrichelte weiße Linie verdeutlicht. In diesem Bereich wird eine Anreicherung von Mo und Si festgestellt. Die Aufteilung von Si zwischen A2 und A15 scheint in diesem Bereich zu verschwinden, sodass Si homogen im Cr-verarmten Bereich verteilt ist. Für 800 °C und 1100 °C sind im Anhang in Abbildung 10.2 die spezifischen Massenänderungen bis 300 h Oxidation für jeweils eine Probe aufgetragen. Für 800 °C ändert sich die Masse zwischen 100 h

und 300 h kaum und nach 300 h beträgt die Massenänderung für die untersuchte Probe immer noch unter $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Bei 1100 °C wird hingegen bis 200 h eine Massenzunahme erfasst, die den zuvor beschriebenen parabolischen Verlauf fortsetzt. Zwischen 200 h und 300 h wird allerdings ein Massenverlust von $\approx 1 \text{ mg cm}^{-2}$ verzeichnet. Die Oxidschichten auf den Proben, die bis 300 h oxidiert wurden, sind Gegenstand zukünftiger Untersuchungen und werden an dieser Stelle nicht näher betrachtet. Da die Oxidation bis 300 °C nur an jeweils einer Probe durchgeführt wurde, wird an dieser Stelle nicht abschließend geklärt, ob der Massenverlust bei 1100 °C einen repräsentativen Verlauf abbildet.

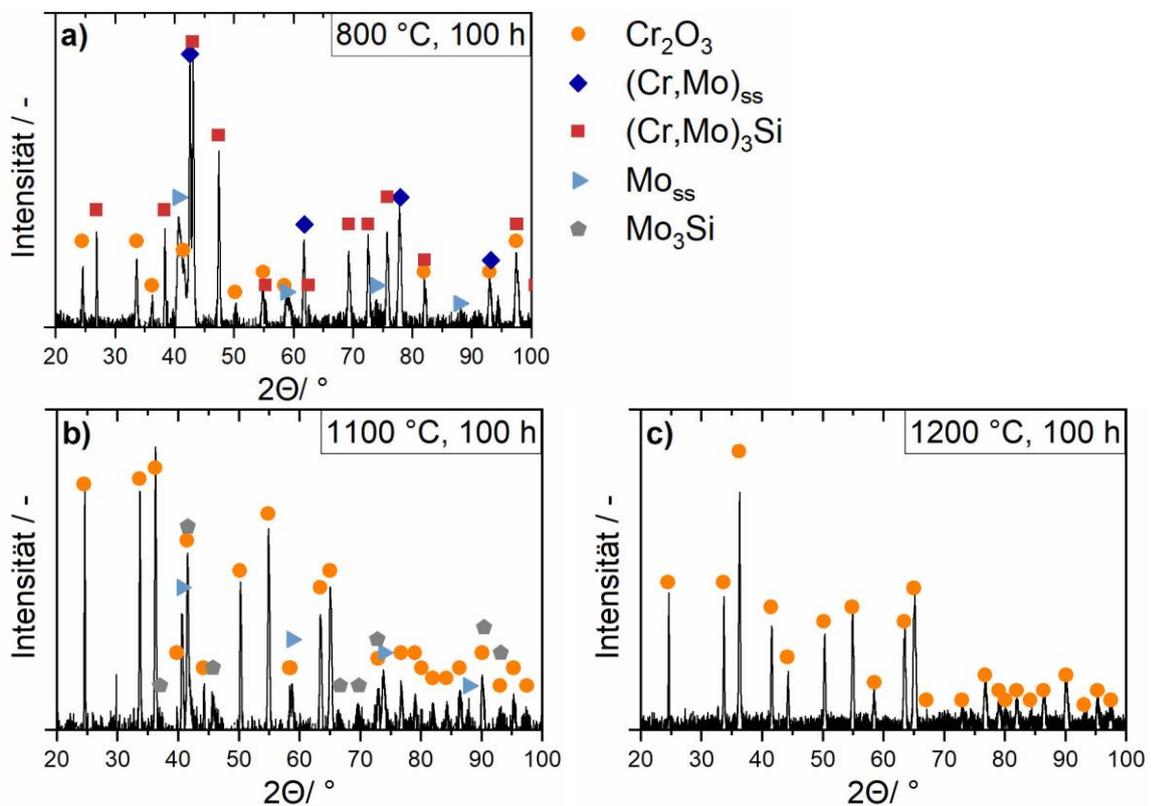


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme der Probenoberflächen von Cr-32,2Mo-13,5Si nach zyklischer Oxidation für 100 h bei a) 800 °C , b) 1100 °C und c) 1200 °C

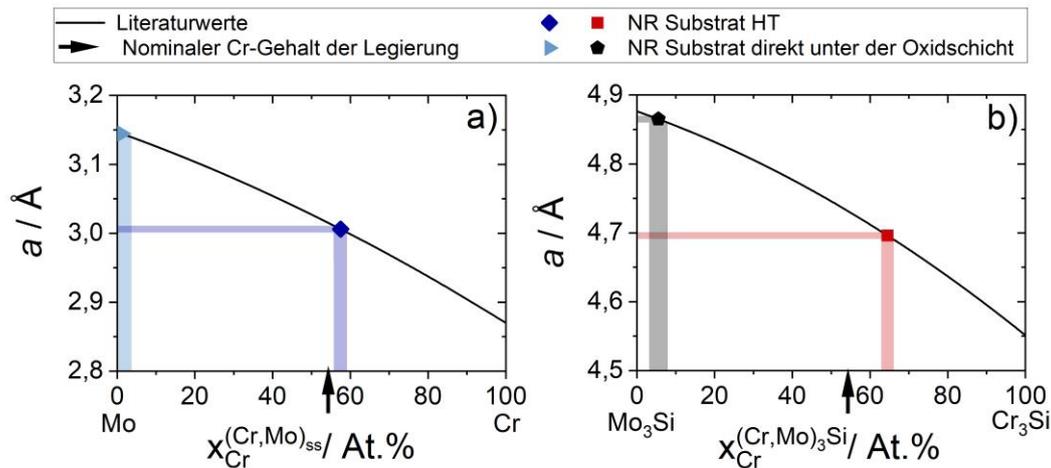


Abbildung 4.14: Gitterparameter oberflächennaher Substratphasen nach zyklischer Oxidation. Die Abbildungen sind in Ref. [58] veröffentlicht

In Abbildung 4.10d ist die spezifische Massenänderung der Proben bei **1200 °C** über 100 h aufgetragen. Bis 50 h Oxidationszeit wird eine Massenzunahme festgestellt, gefolgt von einer Massenabnahme für die nächsten 30 h. Danach sind zwischen 80 h und 100 h Oxidationszeit nur noch geringe Veränderungen der Probenmassen festgestellt worden. Abbildung 4.11c und -d zeigen BSE-Aufnahmen der entstandenen Schichten nach 10 h und 100 h. Nach **10 h** erscheint die äußere Schicht rissfrei und gut an das Substrat angebunden. Unter der Oxidschicht haben sich an einigen Stellen Poren gebildet. Die aufgewachsene Schicht hat eine gleichmäßige Schichtdicke von $(3.4 \pm 0.9) \mu\text{m}$. Nach **100 h** beträgt die Schichtdicke der äußeren Schicht $(7.9 \pm 2.0) \mu\text{m}$. Die Schicht ist weniger gleichmäßig als noch nach 10 h. Darunter erscheinen ausgeprägte Bereiche innerer Oxidation. Wie in der BSE-Aufnahme in Abbildung 4.11d zu erkennen ist, variiert die Tiefe des inneren Oxidationsangriffs stark. Im Mittel beträgt sie $(6.6 \pm 2.8) \mu\text{m}$. Unter den Bereichen innerer Oxidation hat sich das zweiphasige Gefüge des Substrats aufgelöst. Cr, Mo und Si liegen hier homogen verteilt vor, wobei der Cr-Gehalt gegenüber dem darunterliegenden Substrat reduziert ist. Weiterhin befinden sich Poren unterhalb der Bereiche innerer Oxidation. Die EDX-Elementkarten in Abbildung 4.12c zeigen den Unterschied zwischen der chemischen Zusammensetzung der äußeren Schicht und der des Bereiches innerer Oxidation deutlich. Die obere Grenzfläche der Probe und die Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Substrat sind mit durchgezogenen weißen Linien verdeutlicht. Die gestrichelten Linien markieren den Übergang zwischen äußerem Cr-Oxid und der mit Si angereicherter Oxidregion. Analog zu den Schichten der anderen Testtemperaturen befindet sich weder Mo noch Si in der äußeren Cr_2O_3 -Schicht. XRD-Analysen (vgl. Abbildung 4.13c) bestätigen wiederum das Auftreten von $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Es werden keine anderen Kristallstrukturen detektiert.

Diskussion Oxidschichtaufbau

Der Schichtaufbau der untersuchten Cr-Mo-Si-Legierung unterscheidet sich maßgeblich gegenüber pestingbeständigen Mo-Si-Ti Legierungen. In Cr-Mo-Si bildet sich eine homogene äußere Cr_2O_3 Schicht und darunter eine dünne Si-Oxidschicht. Bei Mo-Si-Ti-Legierungen hingegen liegen TiO_2 und SiO_2 Duplexschichten vor. Die nur minimale Massenänderung von **Cr-32,2Mo-13,5Si** nach 100 h bei 800 °C ist konsistent mit der sehr geringen Schichtdicke von unter 1 μm . Dies deutet darauf hin, dass keine signifikante Abdampfung auftritt oder dass diese vernachlässigbar gering ist. Für pestingbeständige Mo-Si-Ti Legierungen werden in Ref. [22, 109] Schichtdicken von 2,3-5 μm angegeben. Auf reinem Cr, Cr-9Ni und Cr-9,4Fe bilden sich nach nur 10 h zyklischer Oxidation bei 800 °C Schichtdicken von 2-3 μm [120]. Weil die Oxidschicht von **Cr-32,2Mo-13,5Si** nach 100 h bei 800 °C extrem dünn ist, werden im Röntgendiffraktogramm immer noch Beugungsmaxima der Substratphasen detektiert. Es werden je zwei verschiedene A2- und A15-Phasen unter der Oxidschicht identifiziert (vgl. die unterschiedlichen Gitterparameter in Abbildung 4.14). In diesen Regionen wurde das Cr/Mo-Verhältnis mittels NR-Analyse nach XRD bestimmt. Dies ist in Abbildung 4.14 mit einer hellblauen, transparenten Fläche gekennzeichnet. Für die A2-Phase, die sich während der Oxidation bildet, wird ein Cr/Mo-Verhältnis von (0-3):(100-97) ermittelt. Im HT-Ausgangszustand vor der Oxidation liegt hingegen ein Cr/Mo-Verhältnis von (56-59):(44-41) vor. Der geringe Cr-Anteil unter der Oxidschicht kann durch die Auswärtsdiffusion von Cr zur Bildung der Cr_2O_3 -Schicht erklärt werden, was in einer Mo-Anreicherung unter der Oxidschicht resultiert. Durch den Nachweis einer Mo-Anreicherung kann (signifikante) Bildung von MoO_3 und dessen Abdampfung ausgeschlossen werden. Die Mo-Anreicherung erscheint an der Grenze zwischen $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und Cr_2O_3 -Schicht stärker ausgeprägt zu sein als zwischen $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ und Cr_2O_3 . Gleichzeitig ist die Bildung von Si-Oxid auf $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ stärker ausgeprägt als auf $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$, was auf die höhere Verfügbarkeit von Si aus dem Silizid zurückzuführen ist. Die Beobachtungen stimmen mit der Annahme aus Ref. [31] überein, dass Si-Oxid als Barriere gegen die Auswärtsdiffusion von Cr wirkt und die Triebkraft für Eindiffusion von O aufgrund des höheren O-Gehalts von SiO_2 verglichen mit Cr_2O_3 reduziert wird. Elementkarten der Mo- und Cr-Verteilung weisen in $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ im Übergang zur Cr-verarmten Zone eine lamellare Struktur auf, was auf die lange Verweildauer im Bereich der Mischungslücke (vgl. Kapitel 2.1.1) im binären Cr-Mo-System während der zyklischen Oxidation zurückzuführen ist [37, 41]. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus nach 100 h zyklischer Oxidation bei 800 °C ist in Abbildung 4.15a dargestellt. Insgesamt folgt, dass **Cr-32,2Mo-13,5Si** bei 800 °C pestingbeständig ist, was auf die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht und einer extrem dünnen Si-Oxidschicht darunter zurückzuführen ist.

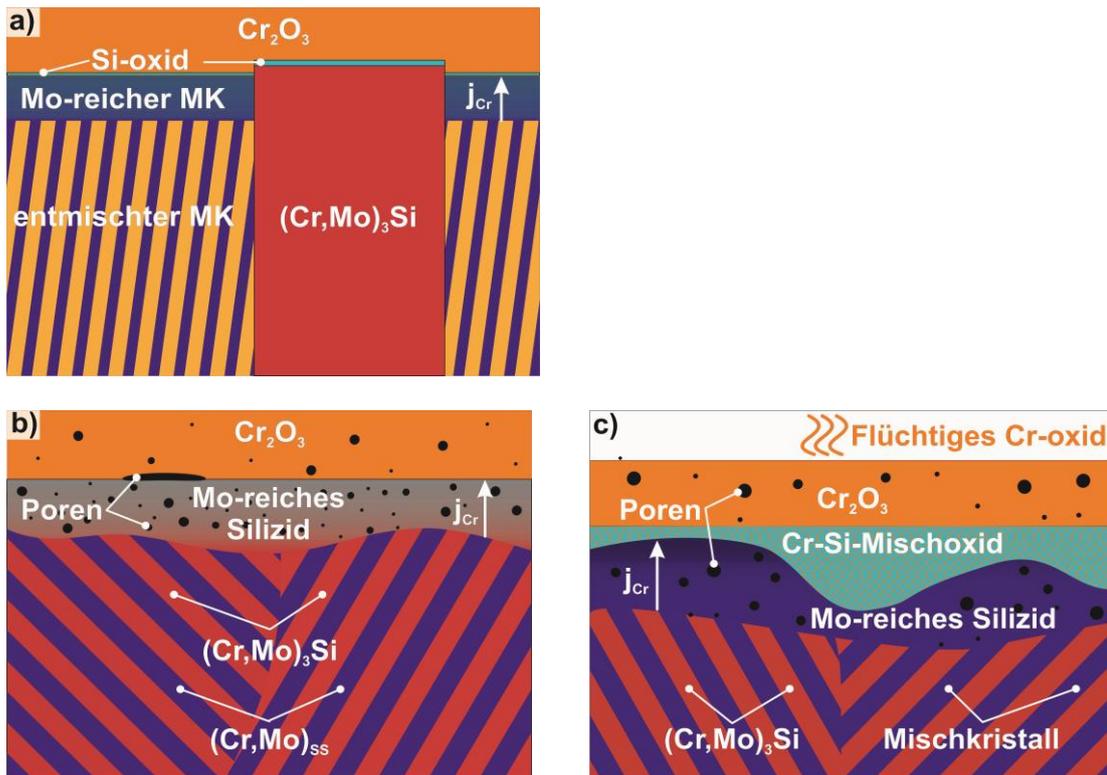


Abbildung 4.15: Schematischer Aufbau der Oxidschichten nach 100 h bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C, die Phasen sind in den jeweiligen Schemata definiert.

Bei **1100 °C** sind die Oxidschichten auf **Cr-32,2Mo-13,5Si** ebenfalls dünner als bei pestingbeständigen Mo-Si-Ti-Legierungen. Nach 1 h, 10 h und 100 h betragen die Oxidschichtdicken 0,5 µm, 3 µm und 5 µm, wohingegen auf Mo-20Si-52,8Ti unter den gleichen Bedingungen Schichtdicken von 5 µm, 13 µm und 26 µm gemessen werden [92]. Bei 1100°C wird für Ni-32,6Cr nach 50 h unter isothermen Bedingungen eine 12,5 µm dicke Cr₂O₃-Schicht festgestellt [121]. Auf Cr und Cr-9,4Fe bilden sich in zyklischen Versuchen nach 10 h bereits 17 µm und 20 µm dicke Cr₂O₃-Schichten [120]. Die Cr₂O₃-Schicht und die Elementverteilung unter der Oxidschicht der hier diskutierten Cr-Mo-Si-Legierung deuten auf Cr-Auswärtsdiffusion und die Ausbildung einer schützenden Schicht hin, die wirksam die Bildung flüchtigen MoO₃ unterdrückt. A2- und A15- Phasen können mittels XRD immer noch durch die Oxidschicht hindurch unter der Oberfläche detektiert werden. Die oberflächennahen A2- und A15-Phasen sind deutlich an Cr verarmt, was gut mit den EDX-Elementkarten übereinstimmt. Unter Berücksichtigung der geringen Löslichkeit von Si in (Cr,Mo)_{ss} (5 At.% bei 1100 °C im Gleichgewicht), zeigen die EDX-Karten, dass der zunehmende Si-Gehalt unter der Oberfläche zu einem abnehmenden, teils verschwindenden Volumenanteil der

Mischkristallphase führt – zugunsten einer fast monolithischen A15-Zone unter der Oxidschicht. Das Cr/Mo-Verhältnis der oberflächennahen A15-Zone beträgt (3,2-7,8):(96,8-92,2). Die Umwandlung des zunächst zweiphasigen Gefüges in eine A15-Zone führt zu ausgeprägter Porenbildung im oberflächennahen Bereich. Wie in Kapitel 4.2.1 erwähnt, beträgt die Dichte der Legierung im Ausgangszustand etwa $8,2 \text{ g cm}^{-3}$. Die kristallographische Dichte der oxidschichtnahen A15-Phase wird mit Hilfe des Gitterparameters ($a_{A15} = 4.865 \text{ \AA}$) und der daraus abgeleiteten chemischen Zusammensetzung (vgl. Abbildung 4.6b) errechnet. Damit ergibt sich eine Dichte von etwa $9,0 \text{ g cm}^{-3}$. Die Dichte des A15-Bereichs unter der Oxidschicht ist also wesentlich höher als die mittlere Dichte der Legierung. Es wird daher ein beachtliches freies Volumen zur Kompensation des Dichteunterschieds zwischen diesen beiden Gefügezuständen benötigt.

Es liegt nahe, dass die Schichtausbildung maßgeblich durch die Auswärtsdiffusion von Cr zur Bildung der schützenden Cr_2O_3 -Schicht bestimmt wird. In Abbildung 4.15 ist der Schichtaufbau schematisch dargestellt. Da mittels XRD außer $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ keine anderen Kristallstrukturen detektiert wurden, hat sich in den Si- und O-reichen Bereichen möglicherweise amorphes SiO_2 gebildet. Trotz des Massenverlusts nach 50 h zyklischer Oxidation, weisen die bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ oxidierten Proben keine signifikante Abplatzung auf. Die Schichtdicke von $15 \text{ }\mu\text{m}$ nach 100 h liegt im gleichen Bereich, wie sie in Ref. [31] für Cr-Si-X-Legierungen (mit $X = \text{Ge, Pt, Mo}$) nach isothermen Versuchen gemessen wurden. Aus den BSE-Aufnahmen in Abbildung 4.11c ist ersichtlich, dass nach 10 h noch keine Bereiche innerer Oxidation auftreten. Daraus folgt, dass zwischen 10 h und 100 h bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ die anfängliche Schutzwirkung der Cr_2O_3 -Schicht verloren geht und erhebliche innere Oxidation einsetzt. Weiterhin sind in Abbildung 4.11d Kanäle durch die Cr_2O_3 -Schicht zu erkennen, die die Eindiffusion von O möglich machen. Der Verlauf der Massenänderungskurve in Abbildung 4.10 deutet darauf hin, dass bis zu 50 h die Bildung von Cr_2O_3 die Schichtkinetik bestimmt und danach Abdampfung dominant wird, die folglich zu Massenverlusten führt. Es liegt nahe, dass CrO_3 die abdampfende Spezies ist und nicht MoO_3 . In der Oxidschicht wird nämlich kein Mo detektiert (vgl. Abbildung 4.12c) und ein niedriger Sauerstoff-Partialdruck in der Cr-armen Zone des Substrats machen die Bildung von MoO_3 unwahrscheinlich. Die geringen Massenänderungen nach 80 h lassen darauf schließen, dass entweder die Abdampfungsprozesse beendet sind oder eine entsprechende Massenzunahme die Verluste ausgleicht. In Abbildung 4.15c ist der Oxidationsprozess nach dem Übergangsbereich dargestellt, wenn die Abdampfung einer flüchtigen Spezies dominant ist, und erhebliche innere Oxidation auftritt.

Bemerkenswert ist, dass bei keiner der Versuchstemperaturen in den **Cr-32,2Mo-13,5Si**-Proben nach 100 h eine Nitrierung festgestellt wurde. Die Bildung von versprödemdem Cr_2N unter der Oxidschicht bzw. deren Unterdrückung ist eine der größten Herausforderungen für die Entwicklung oxidationsbeständiger Cr-Legierungen [25, 107, 122, 123]. Hinsichtlich der Massenänderung und Massenänderungskinetik führt die Bildung von Cr_2N zu dickeren

Schichten und folglich größerer Massenzunahme als ein ausschließliches Oxidwachstum [76]. Beispielsweise bildet sich nach isothermer Oxidation von purem Cr bei 1200 °C in synthetischer Luft eine 66 µm dicke Cr₂O₃-Schicht und zusätzlich eine 352 µm dicke Cr₂N-Schicht [31]. Hinzulegieren von Si, verbessert die Oxidationsbeständigkeit, da mit erhöhtem Si-Gehalt A15 Cr₃Si im Gefüge auftritt. Dass die A15-Phase intrinsisch beständig gegen Nitrierung ist, wurde in Ref. [98] durch thermodynamische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen festgestellt. Cr-Si-Legierungen, die aus A2 und A15 bestehen, zeigten nur in den Regionen Cr₂N-Bildung, in denen vor der Oxidation Cr_{ss} an der Oberfläche vorlag [98]. Eine Cr₂N-Schicht beeinflusst wiederum die mechanischen Eigenschaften negativ [124]. Die Nitridbildung wurde zuletzt vorwiegend auf das Versagen der Cr₂O₃-Schicht durch Rissbildung zurückgeführt und weniger auf Diffusion durch die Oxidschicht [103]. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zu **Cr-32,2Mo-13,5Si** können durch die Umwandlung der oberflächennahen Mikrostruktur erklärt werden, wie sie in Abbildung 4.12a und b zu sehen ist. Sowohl die Cr-Verarmung als auch die Anreicherung von Mo und Si führen zu einer fast einphasigen A15-Silizidregion, die womöglich das darunterliegende Substrat abschirmt und vor Nitrierung schützt. Zudem wird in Ref.[125] berichtet, dass das Hinzulegieren von Mo zu Cr zu einer erhöhten Resistenz gegenüber Nitrierung führt. Der Schwellenwert zur Erhöhung der Nitrierbeständigkeit liegt nach Ref. [125] bei etwa 5-8 At.% Mo in (Cr,Mo)_{ss}. Dies wird von den vorliegenden Ergebnissen für **Cr-32,2Mo-13,5Si** bestätigt bzw. erweitert. Da die untersuchte Legierung etwa 32 At.% Mo enthält, das sich etwa gleich auf beide Phasen aufteilt, wird die Nitrierbeständigkeit durch Hinzulegieren von Mo auch für deutlich höhere Mo-Gehalte als in Ref. [125] nachgewiesen.

Zusammengefasst ergibt sich, dass **Cr-32,2Mo-13,5Si** für jede der getesteten Temperaturen ein unterschiedliches Oxidationsverhalten zeigt. Während 800 °C komfortabel unterhalb der kritischen Temperatur signifikanter Cr-Oxid-Abdampfung liegt, ist das Oxidationsverhalten bei 1100 °C für viele Cr-Legierungen bereits von Abdampfung und Nitrierung geprägt. Die Massenzunahme und Schichtdicke deuten bei 1100 °C auf ein parabolisches Oxidationsverhalten und die Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht hin. Die Oxidationskinetik wird im nachfolgenden Abschnitt ausführlich diskutiert. Eindiffusion von N wurde für **Cr-32,2Mo-13,5Si** bei keiner der in dieser Arbeit getesteten Temperaturen bis 100 h festgestellt. Bei 1200 °C versagt die Schutzwirkung der Cr₂O₃-Schicht bei langer Oxidationsdauer und es kommt zu innerer Oxidation sowie Abdampfung.

Oxidationskinetik

Zur Bewertung der Oxidationskinetik wurde für den Zusammenhang der Oxidschichtdicke d als Funktion der Oxidationszeit t das allgemeine Potenzgesetz $d^n = k_{d,n} \cdot t$ (Gleichung (4), Kapitel 2.2) angewandt. $k_{d,n}$ ist die auf den Schichtdickenzuwachs bezogene Oxidationskonstante. Im Diagramm in Abbildung 4.16 sind die anhand von Schlibfbildern erfassten Schichtdicken nach über der Oxidationszeit aufgetragen. Zunächst wurde der Wachstumsexponent n individuell für das Schichtdickenwachstum der einzelnen Temperaturen angepasst, um eine optimale Fit-Qualität zu erhalten. Dies wird durch die gestrichelten Linien angezeigt. Zur Schichtvermessung wurde eine konservative Fehlerabschätzung verwendet. Bei 1200 °C wurde die gesamte Oxidschicht inkl. innerer Oxidationszone einbezogen. Für die Anpassungen werden statistische Schwankungen berücksichtigt und die Fehlerfortpflanzung bei weiteren Berechnungen beachtet.

Da für die variable Anpassung für 1100 °C und 1200 °C Oxidationsexponenten nahe 2 erhalten werden, wird $k_{d,n}$ außerdem für einen festen Wachstumsexponenten von $n = 2$ berechnet, was einem parabolischen Wachstumsgesetz (Gleichung (7)) entspricht [73]. Die errechneten Werte für $k_{d,n}$ sind inklusive des Bestimmtheitsmaßes der Regression R^2 in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Dadurch, dass Oxidationsversuche häufig unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden, wird der Oxidationsfortschritt oft nicht über die Schichtdickenänderung, sondern über die Massenänderung erfasst [61]. Das massenänderungsbezogene Oxidationsgesetz (Gleichung (5), Kapitel 2.2) beschreibt den Zusammenhang zwischen der flächenspezifischen Massenänderung $\Delta m/A$, der Oxidationszeit t und der massenänderungsbezogenen Oxidationskonstante $k_{m,n}$.

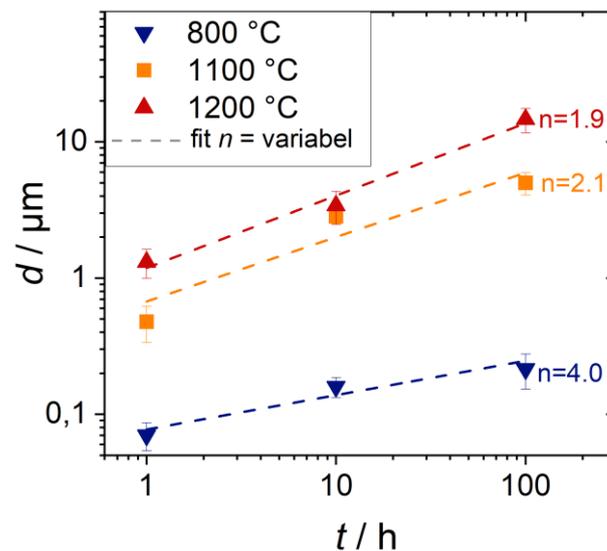


Abbildung 4.16: Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Oxidationszeit, mit individuell angepasstem Wachstumsexponenten n .

Der Verlauf der Massenänderung kann jedoch nicht ohne zusätzliche Informationen zum Verlauf der Oxidschichtdicke als Bestätigung eines parabolischen Oxidationsgesetzes herangezogen werden. Da die experimentell gemessene Massenänderung jedoch auch durch Abdampfungen beeinflusst werden kann, könnte die Massenänderungskurve auch einen parabolischen Verlauf anzeigen, obwohl sich keine schützende Schicht ausbildet. Das wäre der Fall, wenn sich an der Probenoberfläche ein Gleichgewicht aus Oxidbildung und Abdampfung einstellt, sodass keine signifikante Massenänderung detektiert wird, obwohl das Probensubstrat weiter degeneriert. Vergleicht man den Oxidschichtdickenverlauf in Abbildung 4.16 mit den Massenänderungskurven in Abbildung 4.10b-d, so ist ersichtlich, dass nur das Oxidationsverhalten bei 1100 °C tatsächlich als parabolisch eingestuft werden kann, da bei 1200 °C nach 50 h erhebliche Massenverluste verzeichnet werden. Für 800 °C ergibt $k_{d,n}$ mit $n=4$ ein quardtisches Wachstum mit akzeptablem R^2 . Das deutet darauf hin, dass ein sehr langsames Oxidschichtwachstum vorliegt, da bei 800 °C noch keine Verringerung der Schichtdicke durch abdampfendes CrO_3 auftritt. Dass die Massenänderung durch geringfügige Abdampfung von Mo beeinflusst ist, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.8: Schichtdicken- bzw. Massenänderungsbezogene Oxidationskonstanten

$T / ^\circ\text{C}$	Fit für	i	Einheit	$n / 1$	Wert von k	$R^2 / 1$
800	Schichtdicke	$k_{d,n}$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	3,96	$1,43 \cdot 10^{-24}$	0,91
				4	$1,01 \cdot 10^{-24}$	0,91
1100	Schichtdicke	$k_{d,n}$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	2,11	$4,19 \cdot 10^{-13}$	0,85
				2	$1,08 \cdot 10^{-12}$	0,85
	Schichtdicke*	$k_{d,n}^*$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	2	$1,09 \cdot 10^{-12}$	–
	Massenänderung	$k_{m,n}$	$\text{g}^n \text{cm}^{-2n} \text{s}^{-1}$	2,30–5,37	–	> 0,99
2				$2,97 \cdot 10^{-12}$	0,82–0,98	
1200	Schichtdicke	$k_{d,n}$	$\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	1,88	$1,11 \cdot 10^{-11}$	0,97
				2	$4,55 \cdot 10^{-12}$	0,96

In den Arrhenius-Diagrammen in Abbildung 4.17a und Abbildung 4.17b sind die schichtdickenbezogenen und massenänderungsbezogenen, parabolischen Oxidationskonstanten $k_{d,n=2}$ und $k_{m,n=2}$ über der Temperatur aufgetragen. Neben den als rote Rauten eingetragenen Werten für **Cr-32,2Mo-13,5Si** repräsentieren die weiteren Punktsymbole Literaturdaten für Oxidationskonstanten etlicher Cr_2O_3 -bildenden Legierungen aus Ref. [31,

98, 108, 120, 121] sowie für die pestingbeständige Mo-Si-Ti Referenzlegierung aus Ref. [22]. Die gestrichelten Linien verbinden Datenpunkte aus ein und derselben Studie und dienen ausschließlich als optische Hilfestellung. Parabolische Wachstumskonstanten $k_{d,n=2}$ wurden für **Cr-32,2Mo-13,5Si** für 1100 °C und 1200 °C ermittelt und in Abbildung 4.17 eingetragen. Die Datenpunkte für 800°C wurden in der Darstellung aufgrund des quartischen Wachstumsgesetzes nicht berücksichtigt. Gefüllte Symbole repräsentieren Datenpunkte, bei denen $k_{m,n=2}$ direkt aus Messungen der Schichtdicke ermittelt wurde. Halb gefüllte Symbole stehen für Untersuchungen, bei denen Werte für $k_{m,n=2}$ durch Bestimmung der Massenänderung angegeben wurden und die dann in eine schichtdickenbezogene Oxidationskonstante $k_{d,n}^*$ umgerechnet wurden. Zur Umrechnung von $k_{m,n=2}$ in $k_{d,n}^*$ wurde angenommen, dass die Massenänderung allein durch die Eindiffusion von O und die Bildung von festem Cr_2O_3 entsteht. Es werden keine flüchtigen Oxide gebildet. Die Kombination der Gleichungen (4) und (8) führt zu dem Zusammenhang:

$$k_{d,n}^* = k_{m,n} \left(\frac{d \cdot A}{\Delta m} \right)^n \quad (21)$$

Die Massenzunahme Δm durch die Bildung eines festen Oxids hängt über $\Delta m = N_{\text{O in Cr}_2\text{O}_3} M_{\text{O}} = 3 N_{\text{Cr}_2\text{O}_3} M_{\text{O}} = 3 \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ mit der Stoffmenge N der Substanz und der molaren Masse M zusammen. Die Masse von Cr_2O_3 $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ wurde unter Zuhilfenahme der Dichte $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ über die Oxidschichtdicke d und die Probenoberfläche A berechnet. Weiterhin wurde so das Volumen der Oxidschicht $V_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ abgeschätzt, sodass für $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \approx \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot d \cdot A$ gilt. Damit wird folgender Zusammenhang zwischen den Oxidationskonstanten erhalten:

$$k_{d,n}^* = k_{m,n} \left(\frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot 3 M_{\text{O}}} \right)^n \quad (22)$$

Die in Abbildung 4.17a eingetragenen Wachstumskonstanten der Schichtdicke $k_{d,n=2}^*$ wurden aus massenbezogenen $k_{m,n=2}$ -Werten berechnet. Zur Berechnung wurde für $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 152 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g mol}^{-1}$ und $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 5.2 \text{ g cm}^{-3}$ eingesetzt. Die grünen, halb gefüllten Symbole in Abbildung 4.17 stammen aus einer Untersuchung, in der der Si-Gehalt systematisch zwischen reinem Chrom und Cr-25Si variiert wurde [98].

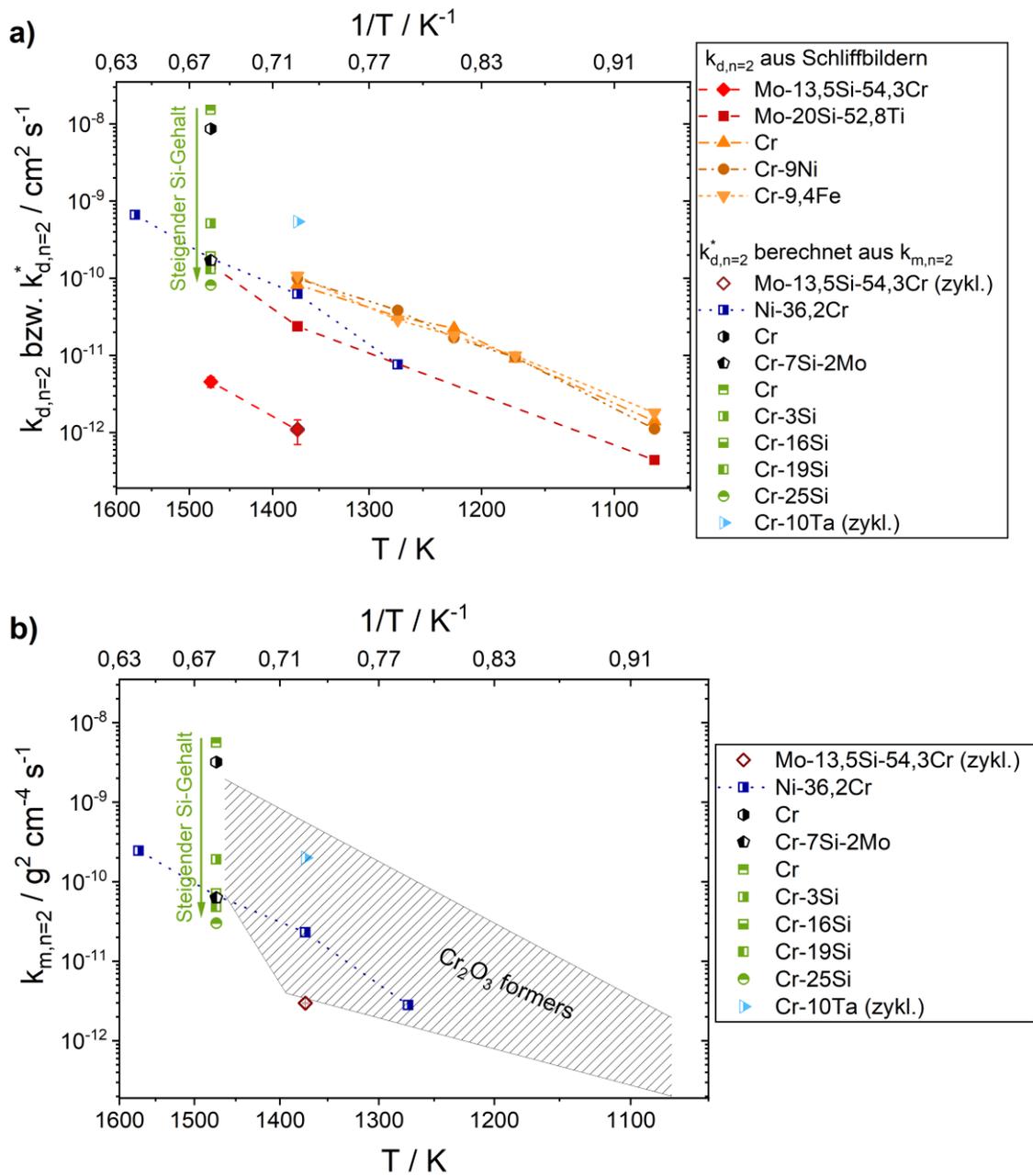


Abbildung 4.17: Oxidationskonstanten von Cr-32,2Mo-13,5Si und Cr_2O_3 -Bildnern aus [31, 98, 108, 120, 121] und pestingbeständigem Mo-20Si-52,8Ti [22]. a) Experimentell ermittelte und mit Hilfe von Gleichung (22) umgerechnete, schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstanten $k_{d,2}$ und $k_{d,2}^*$. b) Massenänderungsbezogene parabolische Oxidationskonstanten.

Der positive Einfluss von Si auf das Oxidationsverhalten und die Wachstumsrate geht aus dem Diagramm eindeutig hervor. Die berechneten Oxidationskonstanten für reines Cr aus Ref. [98] und [31] bei 1200 °C sind im Vergleich zu den extrapolierten, experimentellen $k_{d,n=2}$ -Werten aus Ref. [120] außergewöhnlich hoch. Allerdings könnten diese aus $k_{m,n=2}$ -Literaturdaten umgewandelten $k_{d,n=2}^*$ -Werte das Fortschreiten der Oxidation immer noch unterschätzen, da mögliche Abdampfung für die Berechnung vernachlässigt wird. Es ist außerdem zu bemerken, dass das berechnete $k_{d,n=2}^*$ für reines Cr aus Ref. [98] um mehr als eine Größenordnung über den berechneten $k_{d,n=2}^*$ der Cr-Si-Legierungen der gleichen Studie liegen. Dies zeigt wiederum klar den positiven Effekt von Si.

Schichtabplatzung, Abdampfung und Nitrierung der Schichten erschweren die Ermittlung von $k_{m,n}$ bei hohen Temperaturen. In isothermen Oxidationsversuchen, wie z. B. in Ref. [31], wird die parabolische Oxidationskonstante oft für den Anfangszeitbereich, d.h. vor der ersten starken Massenzunahme aufgrund von Schichtaufplatzung ermittelt. Wenn Schichtabplatzung auftritt, ist $k_{m,n=2}$ voraussichtlich deutlich höher als die direkt aus der Schichtdicke ermittelte Oxidationskonstante $k_{d,n=2}$. Dies muss speziell dann beachtet werden, wenn, wie in Abbildung 4.17, die Ergebnisse aus isothermen Versuchen mit zyklischen Oxidationsversuchen verglichen werden. Die Oxidationskonstanten $k_{d,n=2}$ der gewählten, Cr₂O₃ bildenden Legierungen liegt in etwa im Bereich von 10⁻¹⁰ cm² s⁻¹. **Cr-32,2Mo-13,5Si** liegt mit einem $k_{d,n=2}$ von 1,08 · 10⁻¹² und 4,55 · 10⁻¹² cm² s⁻¹ für 1100 °C und 1200 °C um mehr als eine Größenordnung darunter. Für 1100 °C ergibt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen der Umrechnung von $k_{m,n=2}$ zu $k_{d,n=2}^* = 1,09 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Gleichung (22)) und dem aus der Schichtdicke ermittelten $k_{d,n=2}$. Dies ist ein Hinweis darauf, dass keine signifikante Abdampfung, innere Oxidation oder Nitrierung stattfindet. Die Oxidschicht auf **Cr-32,2Mo-13,5Si** scheint bei 1100 °C ausschließlich aus festem Cr₂O₃ zu bestehen. Ein direkter Vergleich zwischen der experimentell ermittelten Massenänderung und der hypothetischen Massenänderung durch alleiniges Aufwachsen von monolithischem Cr₂O₃ ist in Abbildung 4.18 für alle getesteten Temperaturen dargestellt. Für 800 °C stimmt die Massenzunahme für ein Wachstumsgesetz mit $n=4$ zu langen Oxidationszeiten gut überein. Für 1100 °C liefert das parabolische Wachstumsgesetz bis 100 h eine gute Übereinstimmung. Dies bestätigt, dass die Massenänderung für 800 °C und 1100 °C aus dem ausschließlichen Aufwachsen festen Cr-Oxids hervorgeht. Bei 1200 °C ist die Übereinstimmung bis 50 h gut, was die zuvor aufgestellte Vermutung unterstützt, dass die Massenänderungskinetik bis zu diesem Zeitpunkt das Aufwachsen von festem Cr₂O₃ dominant gegenüber Verdampfung ist und danach durch die langsamere Aufwachsrate, die Verdampfung die Massenänderungskinetik bestimmt.

Ulrich et al. [31] beobachteten für Cr-7Si-2Mo, dass geringe Mo-Anteile in Cr-Si-Legierungen die Bildung flüchtiger Spezies verringern. Die Ergebnisse für **Cr-32,2Mo-13,5Si** unterstützen diese Beobachtungen und erweitern die Gültigkeit der Aussage hin zu weitaus größeren Mo-Gehalten. Bis zu 100 h zyklischer Oxidation, zeigt **Cr-32,2Mo-13,5Si** nicht nur im Vergleich zu

vielen Cr_2O_3 -bildenden Legierungen ein außergewöhnlich gutes Oxidationsverhalten, sondern auch gegenüber den meisten Mo-Legierungen mit hohem Mischkristallanteil, die üblicherweise Pestingverhalten zeigen.

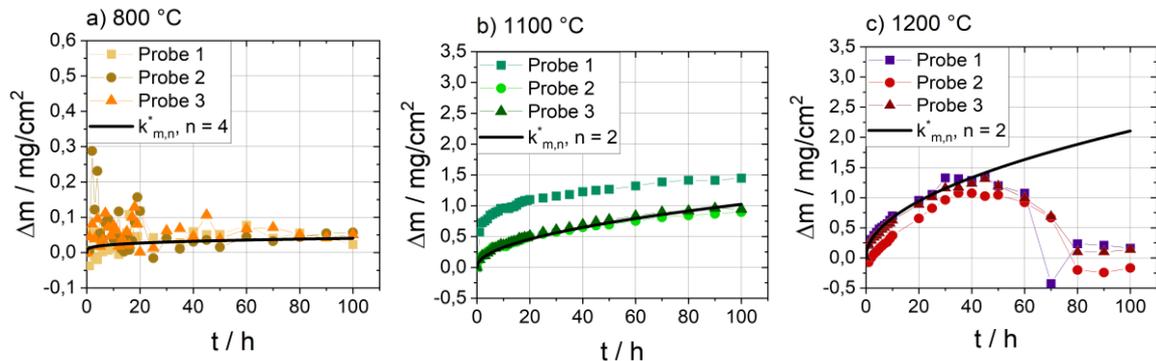


Abbildung 4.18: Vergleich zwischen experimenteller Massenänderung und dem mit Hilfe von Gleichung (22) aus der Schichtdickenzunahme der Cr_2O_3 -Schicht berechneten Massenänderungsverlauf von Cr-32,2Mo-13,5Si bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C.

4.3 Konsequenzen

Cr-32,2Mo-13,5Si erfüllt die zu Beginn gestellten Anforderungen hinsichtlich Gefüge und Oxidationsbeständigkeit. Industrielle Anwendungsmöglichkeiten, die von der herausragenden Oxidationsbeständigkeit von **Cr-32,2Mo-13,5Si** profitieren könnten, sind dadurch erschwert, dass bei der schmelzmetallurgischen Materialsynthese die monolithische σ -Phase entsteht. Die Entstehung und Umwandlung der σ -Phase hat zur Folge, dass schon bei kleinen Proben Risse im Werkstoff auftreten (siehe Abbildung 4.9). Dies könnte durch eine Bottom-up-Verarbeitung von mechanisch legierten Pulvern und die direkte Synthese des zweiphasigen Gefüges aus einem übersättigten Zustand vermieden werden. Ein anderer Ansatz könnte die Vermeidung der σ -Phase durch die Herstellung von Legierungen ohne oder mit wenig Si sein. Cr als das relevante Element für die Oxidationsbeständigkeit, ist weitgehend homogen im Mischkristall und Silizid verteilt. Da keine selektive Oxidation des Mischkristalls festgestellt und auf den Mischkristallbereichen eine gleichmäßige Cr_2O_3 -Schicht gebildet wird, ist ein hoher Anteil an Silizid in Cr-Mo-Si möglicherweise gar nicht notwendig, um gute Oxidationseigenschaften sicherzustellen. *Cr-Mo-Si-Legierungen mit geringem Si-Gehalten und hohen Anteilen an duktilem Mischkristall könnten daher ebenfalls eine gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen.* Um dies zu überprüfen, werden nachfolgend die Gefüge und Oxidationseigenschaften zweier Cr-Mo-Si Mischkristalllegierungen untersucht. Besonderes Augenmerk wird auf den Einfluss geringer Mengen an Si auf die Oxidationseigenschaften gelegt.

5 Einphasige Cr-Mo(-Si)-Mischkristalle

Die Ausbildung einer gleichmäßigen Cr_2O_3 -Schicht auf den Mischkristallbereich der in Kapitel 4.2.2 untersuchten Legierung ist ein Indiz dafür, dass auch silizidfreie Cr-Mo(-Si)-Legierungen intrinsisch pestingbeständig sein könnten. Die Schutzwirkung der Cr_2O_3 -Schicht könnte dennoch entscheidend von der Ausbildung einer dünnen Si-Oxidschicht im Übergang zwischen äußerem Cr_2O_3 und dem metallischen Substrat abhängen. Um die Pestingbeständigkeit und den Einfluss von Si auf die Oxidationsbeständigkeit von Cr-Mo(-Si)-Mischkristallen zu testen, werden nachfolgend zwei Mischkristalllegierungen vorgestellt und untersucht.

5.1 Legierungen Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si

Für die Überführung in Si-arme Legierungen liegt die Beibehaltung des Cr/Mo-Verhältnisses der pestingbeständigen Cr-Mo-Si-Legierung **Cr-32,2Mo-13,5Si** nahe. Es werden daher zum einen die Si-freie Legierung **Cr-37,2Mo** und zum anderen eine Si-haltige Variante mit 3 At.% Si, **Cr-36,1Mo-3Si** untersucht. Die Zusammensetzungen sind im isothermen Schnitt in Abbildung 5.1 visualisiert. Nachfolgend wird in Abschnitt 5.1.1 zunächst das Gefüge der Legierungen charakterisiert, bevor in Abschnitt 5.1.2 das Oxidationsverhalten dargestellt wird.

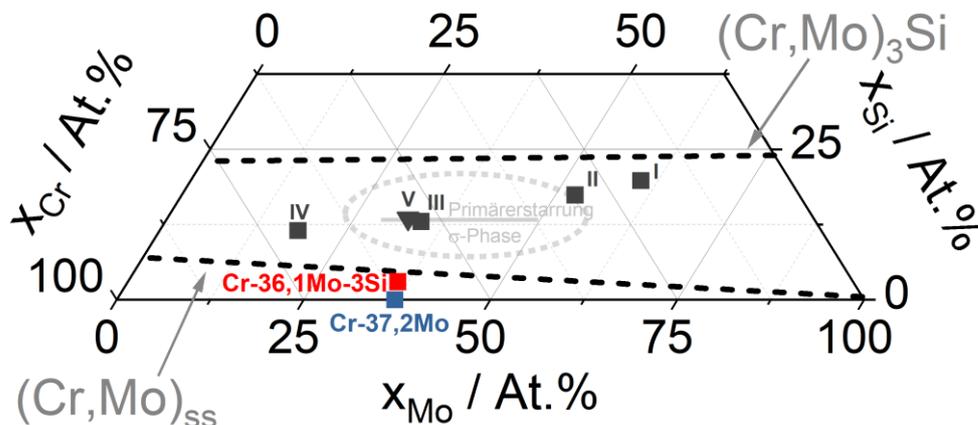


Abbildung 5.1: Isothermer Schnitt durch das ternäre System Cr-Mo-Si bei 1200 °C, die Zusammensetzungen der Mischkristalllegierungen sind in rot bzw. blau dargestellt, die schwarzen Quadrate zeigen die in Kapitel 4 diskutierten Legierungen.

5.1.1 Gefüge

Aufgrund der Legierungszusammensetzungen ist zu erwarten, dass beide Legierungen einphasig als Mischkristall mit A2-Kristallstruktur erstarren. In Abbildung 5.2a und Abbildung 5.3a sind BSE-Aufnahmen der Gussgefüge von **Cr-37,2Mo** und **Cr-36,1Mo-3Si** mit jeweils einer Übersicht und einem vergrößerten Ausschnitt zu sehen. Die Übersichtsaufnahmen zeigen für den Gusszustand typische dendritische Gefüge. Die Dendritenkerne erscheinen im BSE-Kontrast heller, die interdendritischen Bereiche dunkler. Die vergrößerten Bildausschnitte zeigen, dass der Z-Kontrast kontinuierlich vom dendritischen in den interdendritischen Bereich übergeht. Die Kontrastunterschiede entstehen folglich aufgrund von Seigerungen. Neben den BSE-Aufnahmen sind in die zugehörigen Röntgendiffraktogramme inklusive der Phasenzuordnung der Beugungsmaxima abgebildet. Die Beugungsmaxima beider Legierungen werden jeweils einer A2-Kristallstruktur zugeordnet. Weitere Kristallstrukturen werden nicht nachgewiesen.

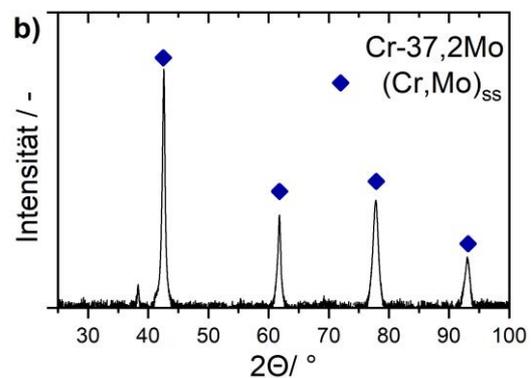
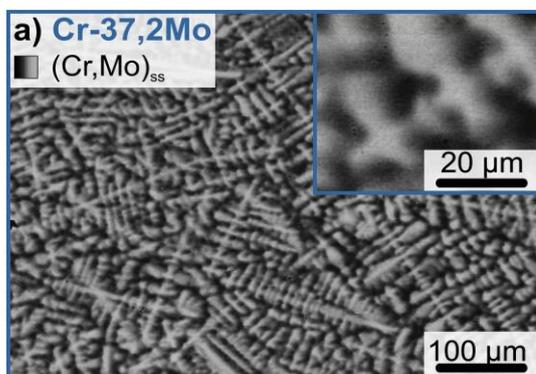


Abbildung 5.2: a) REM-BSE-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von Cr-37,2Mo im AC-Zustand

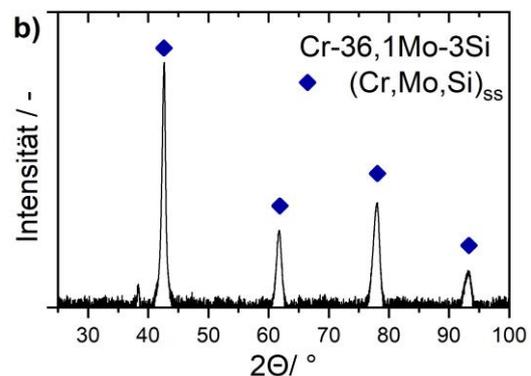
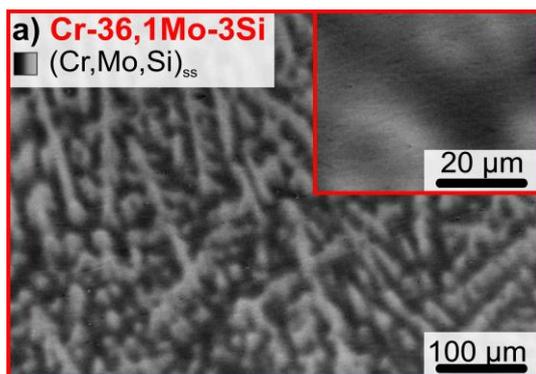


Abbildung 5.3: a) REM-BSE-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von Cr-36,1Mo-3Si im AC-Zustand.

Der Gitterparameter und die kristallographische Dichte betragen bei der Si-freien Legierung **Cr-37,2Mo** $a_{0Si} = 3,003 \text{ \AA}$ und $\rho_{0Si} = 8,42 \text{ g cm}^{-3}$. Für **Cr-36,1Mo-3Si** beträgt der Gitterparameter $a_{3Si} = 2,998 \text{ \AA}$ und die Dichte $\rho_{3Si} = 8,27 \text{ g cm}^{-3}$. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind in der Tabelle 5.1 zusammen mit den REM-EDX-Ergebnissen eingetragen. Die angestrebten Gesamtzusammensetzungen der Legierungen konnten durch quantifizierte REM-EDX-Spektren bestätigt werden. Nach dem Lichtbogenschmelzen lag die Zusammensetzung bei $(62,1 \pm 0,1)\text{Cr}-(37,9 \pm 0,1)\text{Mo}$ und $(60,7 \pm 0,1)\text{Cr}-(37,9 \pm 0,2)\text{Mo}-(2,7 \pm 0,0)\text{Si}$. In Übereinstimmung mit dem helleren Kontrast in den BSE-Aufnahmen, wird durch EDX-Punktanalysen in den Dendritenzentren ein gegenüber dem interdendritischen Bereich erhöhter Mo-Gehalt nachgewiesen. Dadurch verschiebt sich das Cr/Mo-Verhältnis zwischen Dendritenzentrum und interdendritischem Bereich für **Cr-37,2Mo** von 56,5:43,5 zu 68:32 sowie von 60:40 zu 67:33 für **Cr-36,1Mo-3Si**. Es handelt sich bei diesen Verhältnissen um die lokalen Extremwerte aus EDX-Punktanalysen im Zentrum der Dendriten und den im BSE-Kontrast am dunkelsten erscheinenden interdendritischen Bereichen. Durch den kontinuierlichen Übergang der Zusammensetzung im Gefüge, führt dies in den Röntgendiffraktogrammen jedoch bei keiner der beiden Legierungen zu einer starken Verbreiterung oder gar Aufspaltung der Beugungsmaxima. In Abbildung 5.4 sind die zusammensetzungsabhängigen Gitterparameter (analog zur Darstellung in Abbildung 4.6) für die beiden Mischkristalllegierungen in rot und blau eingetragen. Der türkis markierte Gitterparameter wird im nachfolgenden Kapitel zur Oxidation erläutert. Die Gitterparameter der Mischkristalllegierungen und folglich die abgetragenen Zusammensetzungsbereiche unterscheiden sich im Rahmen der Messungenauigkeit nicht signifikant. Weiterhin stimmen die XRD-Ergebnisse gut mit den Ergebnissen von quantifizierten EDX-Spektren überein.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung, Gitterkonstanten und kristallographische Dichten von **Cr-37,2Mo** und **Cr-36,1Mo-3Si** aus EDX- und XRD-Analysen

	Nominal	Cr-37,2Mo			Cr-36,1Mo-3Si		
	i	Gesamt	Dendritenzentrum	Interdendritisch	Gesamt	Dendritenzentrum	Interdendritisch
EDX	Cr / At.%	62,1	56,5	67,7	60,7	59,1	64,8
	Mo / At.%	37,9	43,5	32,3	36,6	39	31,6
	Si / At.%	-	-	-	2,7	1,9	3,6
	rel. Cr/Mo	62:38	56,5:43,5	68:32	62:38	60:40	67:33
XRD	rel. Cr/Mo	58:42 - 61:39			59:41 - 62,5:37,5		
	a / Å	3,003			2,998		
	ρ / g cm ⁻³	8,42			8,27		

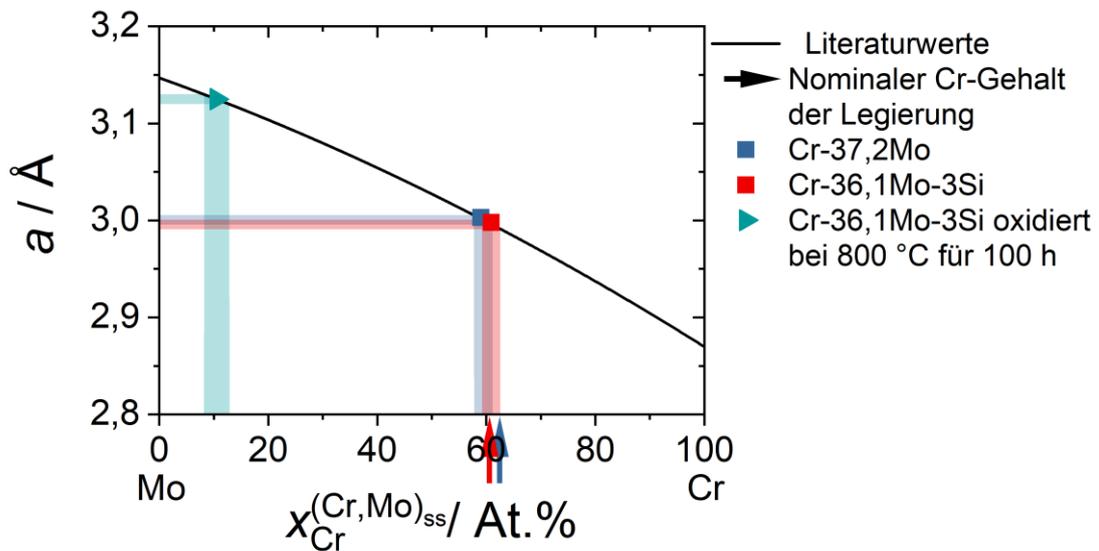


Abbildung 5.4: Gitterparameter der Mischkristalllegierungen (rot und blau) im Gusszustand und im oberflächennahen Bereich nach Oxidation (türkis)

Die Ergebnisse bestätigen, dass in beiden Fällen einphasige Mischkristalle vorliegen und dass folglich die Zugabe von 3 At.% Si in Cr-36,1Mo-3Si nicht zur Bildung eines Silizids führt. Eine Aufspaltung der A2-Struktur wird nicht beobachtet. Die Kontrastunterschiede in den BSE-Aufnahmen sind daher explizit nicht auf Phasengrenzen zwischen A2-Kristallstrukturen aufgrund der für Temperaturen unter 900 °C vorhergesagten Mischungslücke [37] zurückzuführen. Die beiden Mischkristalllegierungen unterscheiden sich nur unwesentlich hinsichtlich ihrer Dichte, Kristallstruktur, ihres Gefüges und Cr/Mo-Verhältnisses. Man kann daher davon ausgehen, dass Unterschiede im Oxidationsverhalten und den mechanischen Eigenschaften direkt auf den Si-Gehalt zurückzuführen sind. Die nachfolgenden Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit werden an den aufgezeigten Gussgefügen durchgeführt. Auf eine homogenisierende Wärmebehandlung wird an dieser Stelle zunächst verzichtet, da die Oxidationsbeständigkeit des Gussgefüges in mehrfacher Hinsicht interessant ist. Wärmebehandlungen bei 1200 °C führen auch nach 200 h noch nicht einer Homogenisierung des dendritischen Gefüges (siehe Anhang, Abbildung 10.3). Um eine Homogenisierung in anwendungsrelevanter Zeit durchzuführen, müsste die Wärmebehandlung voraussichtlich bei >1400 °C durchgeführt werden. Gleichzeitig besteht die Gefahr, dass sich der Gehalt an interstitiell gelösten Legierungselementen während der Wärmebehandlung durch Kontakt mit Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen in der Atmosphäre deutlich erhöht, was potenziell negative Auswirkungen auf die Duktilität des Materials haben kann. Daher wird das Potential der Legierung zunächst im prozesstechnisch

einfachsten Materialzustand untersucht. Eine Gefügeoptimierung ist dann anzuschließen, wenn die Legierungen gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen und mechanisch charakterisiert werden sollen. Weiterhin können Seigerungen Hinweise auf das Oxidationsverhalten in einem erweiterten Zusammensetzungsbereich liefern. Die selektive Oxidation einzelner Gefügebereiche, z. B. der Mo-reichen Dendritenkerne, könnte Grenzen der Oxidationsbeständigkeit in Richtung hoher Mo-Gehalte aufzeigen. Eine gleichmäßige Oxidation, bzw. ein gleichmäßiger Schichtaufbau liefert hingegen Hinweise darauf, dass Pestingbeständigkeit auch für erhöhte Mo-Gehalte gegeben sein kann.

5.1.2 Oxidation

Cr-37,2Mo und **Cr-36,1Mo-3Si** werden analog zu den Untersuchungen an **Cr-32,2Mo-13,5Si** in zyklischen Oxidationsversuchen bei 800 °C an Luft oxidiert, da Pestingbeständigkeit eine zentrale Forderung für die Anwendung neuer Werkstoffe ist. Weiterhin werden Oxidationsversuche bei 1100 °C durchgeführt, um die Grenze der Einsatzfähigkeit zu ermitteln.

Massenänderung

In Abbildung 5.5 sind die spezifischen Massenänderungen über der Versuchsdauer aufgetragen. Die Massenänderung der Si-freien Legierung **Cr-37,2Mo** für Oxidation an Laborluft bei 800 °C ist in Abbildung 5.5a für drei Einzelproben aufgetragen. Der Verlauf der Massenänderungskurven ist für alle Proben konsistent. Die Abweichungen zwischen den Proben sind gering. Direkt von Beginn an werden Massenverluste verzeichnet. Zunächst betragen die Verluste in den ersten 20 h weniger als 1 mg cm⁻². Im weiteren Verlauf treten jedoch stärkere, kontinuierliche Massenverluste auf. Nach 100 h liegt die spezifische Massenabnahme der Proben bei 5,5 – 6 mg cm⁻². Der Massenänderungsverlauf deutet darauf hin, dass die Si-freie Legierung bei 800 °C keine schützende Oxidschicht ausbildet, welche das Abdampfen eines flüchtigen Oxids unterbinden würde. Gleichzeitig sind die Massenverluste mit unter 6 mg cm⁻² wesentlich kleiner als bei Legierungen mit Pestingverhalten, bei denen schon innerhalb der ersten Stunden spezifische Massenverluste von >100 mg cm⁻² mit vollständiger Desintegration der Probe verzeichnet werden [21].

In Abbildung 5.5b ist die Massenänderung durch zyklische Oxidation bei 800 °C für **Cr-36,1Mo-3Si** aufgetragen. Die von Abbildung 5.5b abweichende Skalierung der Massenänderungsachse ist zu beachten. Die Massenänderung der drei Einzelproben beträgt nach 100 h weniger als ± 0,05 mg cm⁻², was auf eine sehr gute Oxidations- und insbesondere Pestingbeständigkeit hindeutet, falls nicht ein Gleichgewicht aus Oxid-Abdampfung sowie Eindiffusion und Schichtwachstum zu den geringen Massenänderungen führt. Dies wird nachfolgend durch die Analyse der Oxidschichten untersucht.

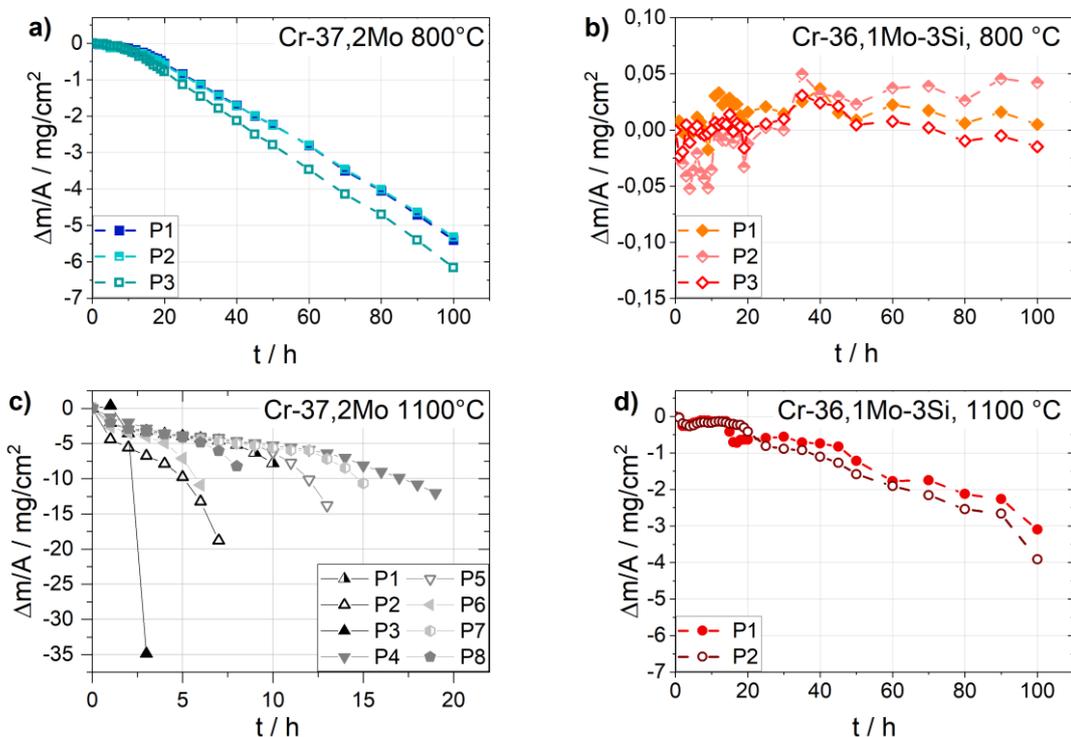


Abbildung 5.5: Massenänderungskurven von Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si für zyklische Oxidationsversuche bei a, b) 800°C und c, d) 1100°C

In den Abbildung 5.5c und d sind die Massenänderungsverläufe von Einzelproben der binären und ternären Mischkristalllegierungen bei 1100 °C aufgetragen. Für **Cr-37,2Mo** (Abbildung 5.5c) ist die abweichende Skalierung der Zeitachse zu beachten. Die Einzelproben von **Cr-37,2Mo** weisen durchgängig Massenverluste ab dem ersten Oxidationszyklus auf. Die getesteten Proben zeigen zunächst etwas stärkere Massenverluste von bis zu 5 mg cm^{-2} in den ersten Stunden auf, gefolgt von einem Zeitraum mit geringerer Verlustrate, bevor die Geschwindigkeit der Massenabnahme für alle Proben wieder stark zunimmt. Betrag und Zeitpunkt der verschiedenen Bereiche sind nicht reproduzierbar. Auch eine Erhöhung der Probenanzahl liefert keine reproduzierbaren, konsistenten Zeitabhängigkeiten. Die Massenverluste bei 1100 °C betragen zwischen 35 mg cm^{-2} nach nur 3 h und 12 mg cm^{-2} nach 19 h. Offensichtlich ist, dass jede der Proben zu einem nicht näher eingrenzbaeren Zeitpunkt zu erhöhten Massenverlustraten übergeht. Aufgrund dieses zufälligen Verhaltens ist klar, dass 1100 °C jenseits der Einsatzfähigkeit von **Cr-37,2Mo** liegt. Das Oxidschichtwachstum wird daher nachfolgend nicht detailliert untersucht und die Anwendbarkeit der Legierung an Luft bei 1100 °C ohne zusätzliche Schutzschicht wird bereits an dieser Stelle ausgeschlossen.

Die beiden Massenänderungskurven von **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C (Abbildung 5.5d) zeigen in den ersten drei Stunden eine Massenabnahme, die jedoch danach für die folgenden 5-10 h so kompensiert wird, dass eine leichte Massenzunahme auftritt. Nach spätestens 20 h Oxidation werden jedoch wieder Massenverluste dominant und die Proben verlieren an Gewicht. Nach 100 h liegt der Massenverlust bei 3-4 mg cm⁻². Während **Cr-37,2Mo** bei 800 °C in Abbildung 5.5a, nach spätestens 20 h eine konstante Massenänderungsgeschwindigkeit aufweist, verläuft die Massenänderung von **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C in aufeinanderfolgenden Stadien mit langsameren und schnelleren Abnahmen. Dies deutet auf ein komplexes Zusammenspiel aus Abdampfung und Schichtwachstum hin. Da die Massenabnahme trotzdem weiter fortschreitet, kann nicht von einer nachhaltigen Schutzwirkung durch die entstehende Schicht ausgegangen werden. Dominante Massenverluste sind bei 1100 °C aufgrund der Bildung flüchtiger Mo- und Cr-Oxide wahrscheinlich. Um die entstandenen Oxide zu analysieren und die Oxidationsprozesse, die zu den Massenänderungen führen, zu verstehen, werden die Oxidschichten bei 800°C und 1100 °C untersucht.

Oxidschichtaufbau und Schichtdicken bei 800 °C

In Abbildung 5.6 sind in a) und b) Proben nach 1 h, 10 h und 100 h Oxidation, in c) und d) BSE-Aufnahmen der Oxidschicht nach 100 h und in e) und f) die jeweiligen Röntgendiffraktogramme der Probenoberflächen nach 100 h Oxidation abgebildet. Die Oxidationsproben der binären Legierung in Abbildung 5.6a zeigen schon nach einer Stunde eine dunkle Oxidschicht. Nach längerer Oxidation wird zunehmend grünliches, loses, staubartiges Oxid auf der Probenoberfläche beobachtet. Die Probengeometrie verändert sich makroskopisch bis zu 100 h Oxidation nur marginal. Nach 100 h erscheinen Probekanten leicht abgerundet, die quaderförmige Ausgangsgeometrie verbleibt jedoch weiterhin intakt.

Die Oxidschichtdicke beträgt nach 1 h, 10 h und 100 h $(2,3 \pm 0,6)$ µm, $(5,1 \pm 0,9)$ µm und (88 ± 14) µm. In Abbildung 5.6b ist eine BSE-Aufnahme der Oxidschicht von **Cr-37,2Mo** nach 100 h Oxidation bei 800 °C zu sehen. Die äußere Schicht ist aus lose übereinanderliegenden Oxidlagen aufgebaut. Zwischen den Lagen bilden sich Hohlräume. An der Grenzfläche zum Substrat befinden sich bis zu 15 µm dicke, grobe Gefügemerkmale, die eine höhere Rückstreuintensität in BSE aufweisen, als die Lagenstruktur darüber.

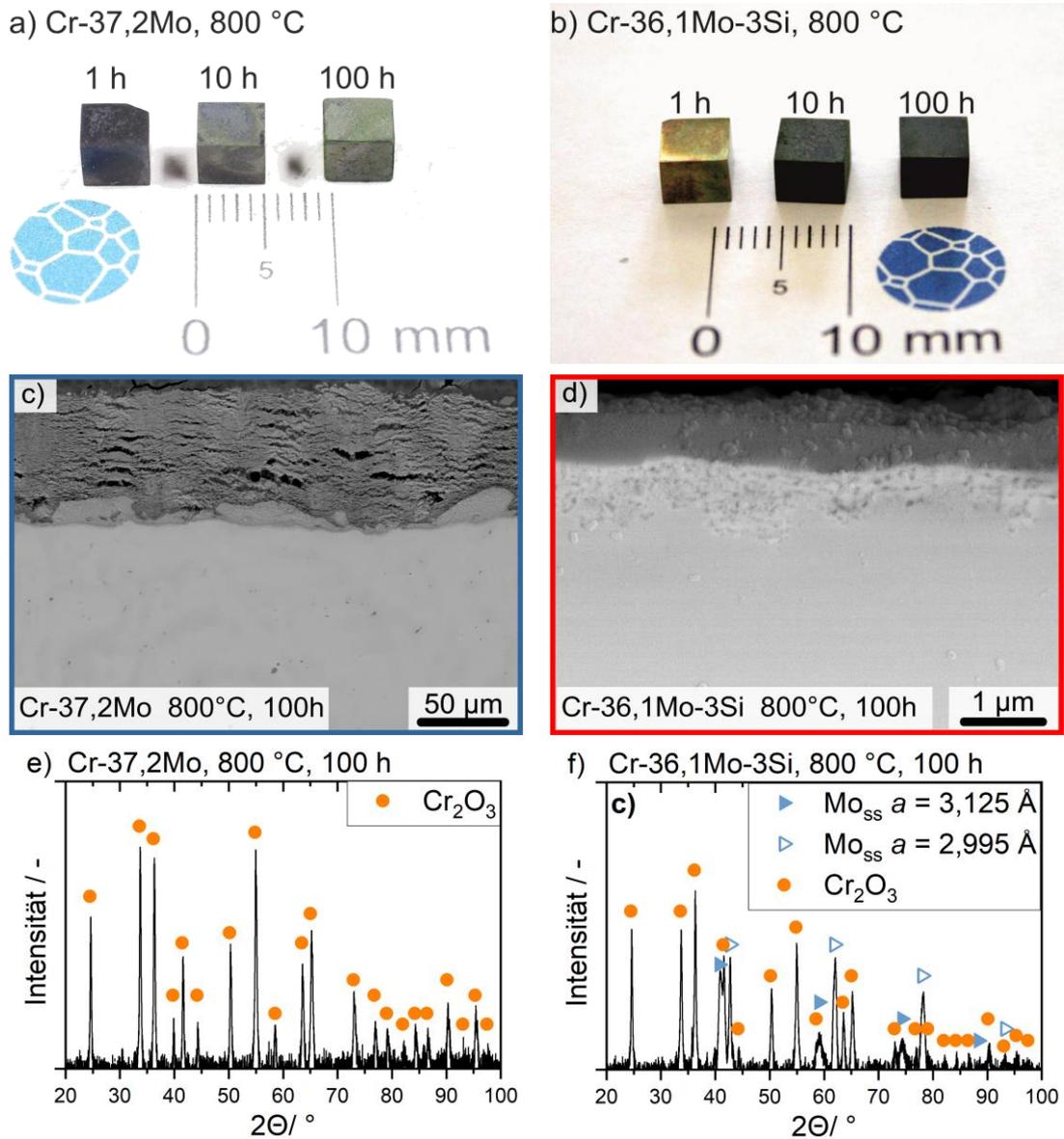


Abbildung 5.6: a, b) Makroaufnahmen der Proben Cr-37,2Mo bzw. Cr-36,1Mo-3Si nach der Oxidation, c, d) BSE-Aufnahmen der Oxidschichten und e, f) Röntgendiffraktogramme nach 100 h bei 800 °C

Eine ausgeprägte Delamination von Schichtlagen wird in Schliffbildern nach 1 h und 10 h Oxidation nicht festgestellt (siehe Abbildung 10.4 im Anhang). Ein selektiver Oxidationsangriff eines bestimmten Gefügebereichs geht aus den BSE-Aufnahmen nicht hervor. Nach 100 h Oxidation wird anhand des Beugungsmusters in Abbildung 5.6c ausschließlich α -Cr₂O₃ identifiziert. Aufgrund der Schichtdicke wird nur die Kristallstruktur der äußeren, delaminierenden Schicht im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen. Die Kristallstruktur der

groben, globularen Merkmale an der Grenzfläche, kann aufgrund der dicken Cr_2O_3 -Schicht nicht bestimmt werden. In Abbildung 5.7 sind die Elementkarten der Schicht nach 100 h bei 800 °C in einer Übersicht (obere Reihe) und in einer Vergrößerung (untere Reihe) abgebildet. In der Übersicht sind die Seigerungen der Dendriten im Substrat gut ersichtlich. Die äußere Oxidschicht besteht aus Cr und O. Eine selektive Oxidation von Dendritenkern oder interdendritischen Bereichen wird nicht beobachtet, genauso wenig wie eine Mo-Anreicherung unterhalb der Oxidschicht oder eine Nitrierschicht unter der Oxidschicht. Konsistent mit dem helleren Signal in den BSE-Aufnahmen werden die globularen, groben Bereiche am Übergang zwischen Oxid und Substrat als Mo-reich identifiziert. In Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen, besteht die delaminierende äußere Schicht in den Elementkarten nur aus Cr und O.

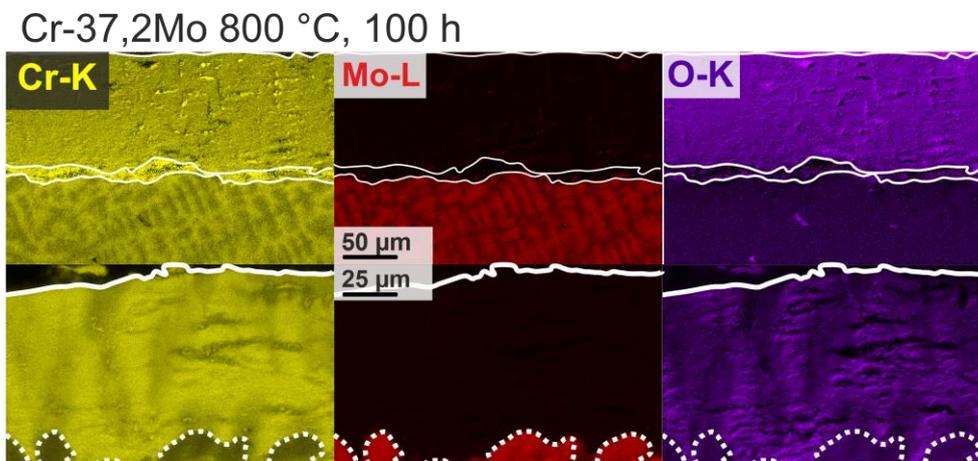


Abbildung 5.7: EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-37,2Mo) nach 100 h bei 800 °C, Farbgebung wie in der Abbildung erläutert.

Die Oxidationsproben von **Cr-36,1Mo-3Si** sind in Abbildung 5.6b gezeigt. Nach einer Stunde bei 800 °C bildet sich auf der Probenoberfläche ein dünnes, grün schimmerndes Oxid. Das Substrat ist durch die Oxidschicht noch sichtbar. Nach 10 h hat sich eine dunkle Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet, deren Erscheinungsbild sich bis 100 h Oxidation nicht maßgeblich verändert. Es werden makroskopisch keine losen Oxide oder abplatzende Schichtstücke auf den Proben beobachtet. Die Probengeometrie bleibt unverändert. Die Schichtdicken betragen nach 1 h, 10 h und 100 h nur $(0,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$, $(0,6 \pm 0,05) \mu\text{m}$ und $(1,6 \pm 0,5) \mu\text{m}$. Eine BSE-Aufnahme eines Schliffs nach 100 h Oxidation ist in Abbildung 5.6d zu sehen. Die Oxidschicht haftet gut am darunterliegenden Substrat. Es werden keine Schichtablösungen oder Porenbildung beobachtet. Vereinzelt erscheint unter dem dunklen äußeren Oxid ein etwas hellerer, strukturierter Bereich, wie im vergrößerten Bildausschnitt in Abbildung 5.6d gezeigt. Im Beugungsmuster in Abbildung 5.6f werden zusätzlich zur $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Kristallstruktur der äußeren Schicht, auch Maxima von zwei A2-Kristallstrukturen mit unterschiedlichen

Gitterkonstanten identifiziert. Die mit Hilfe der Röntgendiffraktogramme ermittelten Gitterparametern betragen 2,995 Å und 3,125 Å. Aus den EDX-Elementkarten in Abbildung 5.8 geht hervor, dass die äußere Schicht im Wesentlichen aus Cr und O besteht, was die XRD-Analyse bestätigt. Unter der Cr_2O_3 -Schicht befinden sich eine Cr-verarmte, Mo-angereicherte Zone. Si ist homogen im gesamten Substrat unterhalb der Oxidschicht verteilt. Eine Si-Anreicherung an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Substrat wird nicht nachgewiesen. N wird weder innerhalb der Schicht noch an der Grenzfläche oder im Substrat unter der Oxidschicht detektiert.

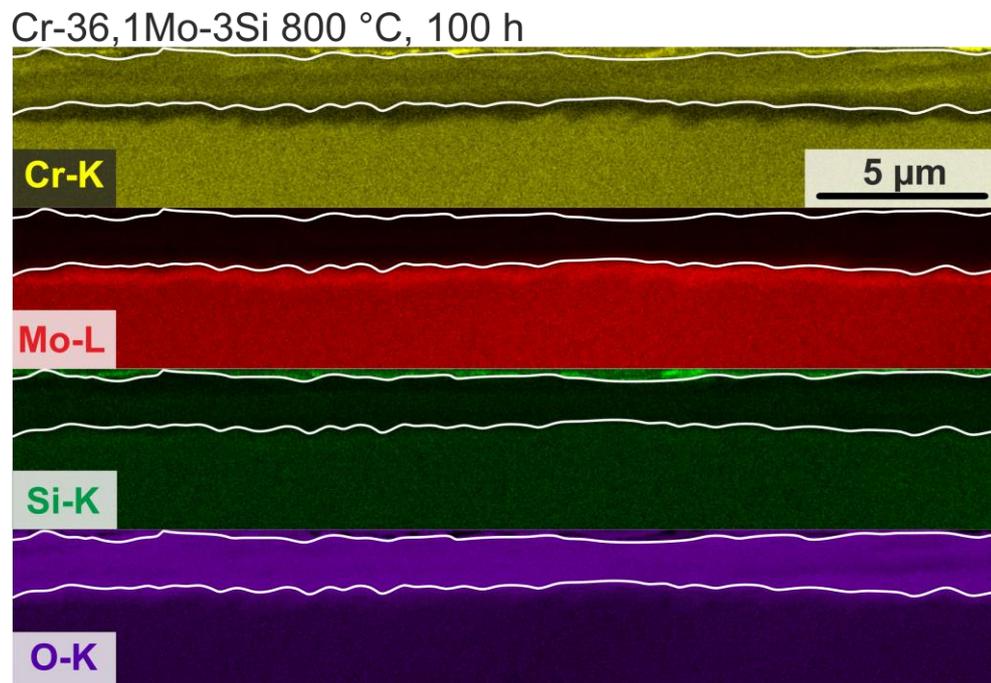


Abbildung 5.8: EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-36,1Mo-3Si) nach 100 h bei 800 °C, Farbgebung wie in der Abbildung erläutert,

Oxidschichtaufbau und Schichtdicken bei 1100 °C

In Abbildung 5.9a ist das makroskopische Erscheinungsbild der Oxidationsproben der Legierung **Cr-36,1Mo-3Si** nach 1 h, 10 h und 100 h Oxidation bei 1100 °C abgebildet. Nach einer Stunde ist die Probenoberfläche grau verfärbt und matt. Stellenweise entsteht grünliches Oxid auf der Oberfläche. Nach 10 h hat sich das makroskopische Erscheinungsbild nur unwesentlich verändert. Auf der grauen Probenoberfläche wird jedoch vermehrt loses grünes Cr-Oxid beobachtet. Anzeichen für großflächige Schichtabplatzung gibt es bis 10 h Oxidation nicht. Nach 100 h befindet sich auf der Probe eine dunkelgraue Oxidschicht und etliche Flecken grünen Cr-Oxids. Von der Schicht haben sich stellenweise dünne Lagen abgelöst. Aus der BSE-Schichtaufnahme in Abbildung 5.9b geht der Schichtaufbau übereinanderliegender Lagen hervor. Die äußere Oxidschicht mit dem dunkelgrauen Kontrast im BSE-Modus ist durchzogen von dunkleren Streifen zwischen einzelnen Schichtlagen. Die Ablösung einer Schichtlage von der Oberfläche ist in der linken Bildhälfte zu sehen. Die Schichtdicke beträgt nach 1 h ($2,8 \pm 0,6$) μm , nach 10 h ($5,0 \pm 0,6$) μm und nach 100 h ($25,2 \pm 2,8$) μm . An der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Substrat befindet sich ein dünner Streifen mit hellem BSE-Kontrast, der auf eine Mo-Anreicherung zurückzuführen ist.

a) Cr-36,1Mo-3Si, 1100 °C

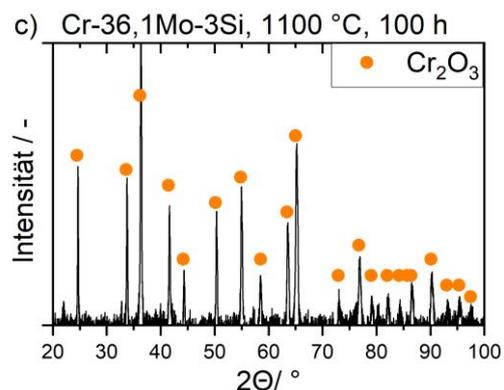
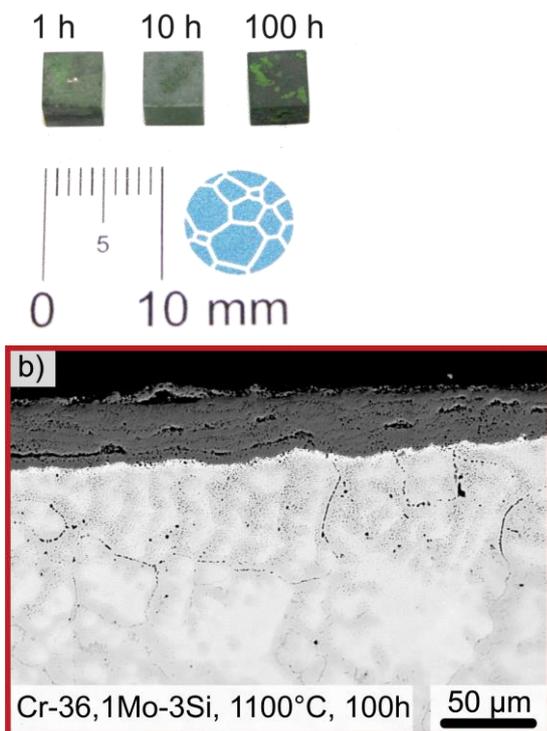


Abbildung 5.9 Oxidation von Cr-36,1Mo-3Si bei 1100 °C a) Fotos der Proben, b) BSE-Aufnahme der Oxidschicht nach 100 h, c) Diffraktogramm nach 100 h

Die äußere Schicht besteht nach 100 h aus Cr_2O_3 , wie aus dem entsprechende Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.9 hervorgeht. Die Detektion der Kristallstruktur des Mo-reichen Grenzflächenbereichs ist durch die über $25\ \mu\text{m}$ dicke Cr_2O_3 -Schichtdicke nicht möglich. Oberflächennah werden im BSE-Kontrast darüber hinaus Gefügeveränderungen an den Korngrenzen des Substrats festgestellt. In der BSE-Aufnahme der Schicht in Abbildung 5.9b sind an den oberflächennahen Korngrenzen Partikel mit dunklerem BSE-Kontrast zu sehen. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche erscheinen die Partikel im BSE-Kontrast heller. In der äußeren Einflusszone, in der die Korngrenzen dunkel erscheinen, werden auch intragranulare dunkle Partikel beobachtet. Diese befinden sich vornehmlich in den Cr-reichen Seigerungsbereichen des dendritischen Substrats.

Die Identifizierung der Partikel innerhalb der Körner und an den Korngrenzen erfolgt unter Zuhilfenahme von EDX-Elementkarten (siehe Abbildung 5.10) und EDX-Punktanalysen: Die durchgezogenen weißen Linien in den Elementkarten in Abbildung 5.10 begrenzen den Bereich der äußeren Cr_2O_3 -Schicht, darunter ist in den Elementkarten von Cr und Mo der Cr-verarmte Bereich unter der Oxidschicht gekennzeichnet. Im Bereich unter der Oxidschicht ist in der Si-Elementkarte zu erkennen, dass an den Korngrenzen (verglichen mit der Mischkristallmatrix) eine erhöhte Si-Konzentration vorliegt. Weiterhin ist die Si-Konzentration in den intragranularen Ausscheidungen erhöht. Die O-Karte offenbart, dass es sich sowohl bei den intragranularen Partikeln als auch bei den schichtnahen Partikeln an den Korngrenzen um eine Si-oxid handelt. Die Intensität des Sauerstoffsignals an den Korngrenzen ist jedoch nur bis etwa $60\ \mu\text{m}$ unterhalb der Oxidschicht erhöht. Der Bereich in dem Si-oxid an den Korngrenzen vorliegt ist in Abbildung 5.10 in den Elementkarten von Si und O gekennzeichnet. Für weiter innen liegende Bereiche ist in den EDX-Karten zwar das Si-Signal an den Korngrenzen erhöht, das Sauerstoffsignal jedoch nicht. Die über drei EDX-Punktanalysen gemittelte Zusammensetzung eines Oxidpartikels an der Korngrenze beträgt $(25 \pm 3)\text{Cr}-(17 \pm 1)\text{Mo}-(25 \pm 3)\text{Si}-(34 \pm 1)\text{O}$. Es muss davon ausgegangen werden, dass umgebendes Substrat mit quantifiziert wird, da der gemessene Sauerstoffgehalt mit keiner gängigen Verbindung korreliert werden kann, die Bildung von SiO_2 wäre jedoch plausibel. Die Zusammensetzungen der Korngrenzenoxide und der O-freien, Si-reichen Korngrenzenphase kann mit EDX-Punktanalysen aufgrund des Anregungsvolumens, allerdings nicht eindeutig bestimmt werden, da die Partikelgröße unter $1\ \mu\text{m}$ beträgt und für die vorliegenden Legierungszusammensetzungen das laterale Auflösungsvermögen nach Gleichung (19) bei etwa $0,8\ \mu\text{m}$ liegt. Unter der Annahme, dass der Cr- und Mo-Gehalt vollständig dem umgebenden Substrat zuzuordnen ist und das Oxidpartikel nur aus Si und O besteht, geht aus dem Si/O Verhältnis ein O-Gehalt von ca. 60 At.% im Oxid hervor. Es ist anzunehmen, dass Analysemethoden mit höherer Auflösung bestätigen, dass an den Korngrenzen SiO_2 -Partikel vorliegen. Der herauszustellende Aspekt besteht allerdings insbesondere im Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Korngrenzenoxide in Schichtnähe und der O-freien Korngrenzenpartikel. Quantifizierte EDX-Punktmessungen ergeben für die Partikel an der

Korngrenze in weiter innen liegenden Bereichen eine Zusammensetzung von $(52 \pm 1)\text{Cr}$ - $(28 \pm 1)\text{Mo}$ - $(20 \pm 1)\text{Si}$. Es wird kein Sauerstoff detektiert. Daraus lässt sich schließen, dass an den Korngrenzen $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ -Partikel vorliegen.

In der äußeren Oxidschicht sind ebenfalls Stellen mit erhöhter Intensität in der Si-Elementkarte zu erkennen. Si ist in der Elementkarte in Abbildung 5.10 in der unteren Hälfte der Oxidschicht vorhanden. Eine durchgängige Si-reiche Schicht bildet sich jedoch nicht. Punktanalysen des weit von der Oxidschicht entfernt liegenden Mischkristalls ergeben eine chemische Zusammensetzung von $(62,4 \pm 0,5)\text{Cr}$ - $(35,8 \pm 0,4)\text{Mo}$ - $(1,8 \pm 0,2)\text{Si}$. Es wird kein Sauerstoff detektiert.

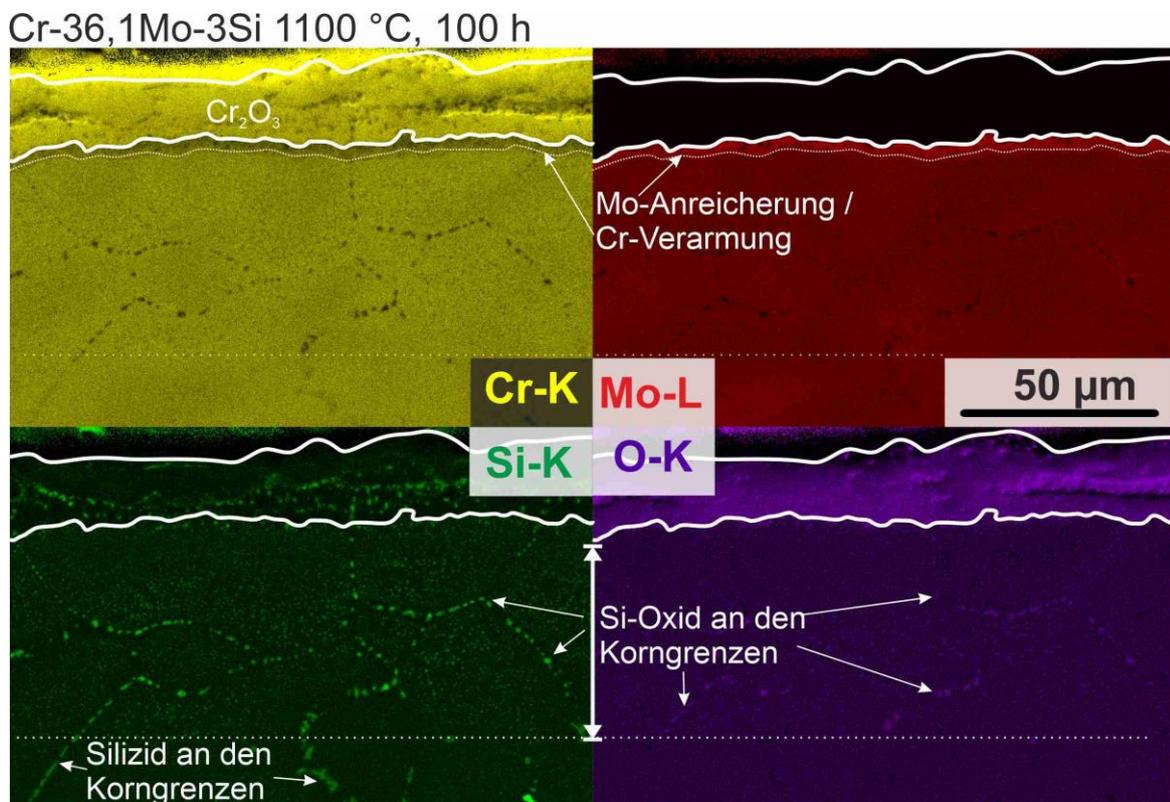


Abbildung 5.10: EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-36,1Mo-3Si) nach 100 h bei 1100 °C. Farbgebung wie in der Abbildung erläutert. In den Elementkarten von Cr und Mo ist der Cr-verarmte Bereich unter der Oxidschicht gekennzeichnet. Die gestrichelte dünne Linie im unteren Bildbereich der Elementkarten kennzeichnet den Übergang zwischen dem Bereich, in dem an der Korngrenze Si-Oxid auftritt und dem Bereich darunter, in dem an der Korngrenze Silizidpartikel vorliegen.

Diskussion des zyklischen Oxidationsverhaltens

Das Oxidationsverhalten der Si-freien Mischkristalllegierung bei 800 °C unterscheidet sich signifikant von dem Verhalten der Si-haltigen Legierung. Obwohl sich in beiden Fällen Cr_2O_3 an der Oberfläche bildet, ist diese nur für die ternäre Legierung schützend. An der Oberfläche der Si-freien Legierung finden dauerhaft komplexe Aufwachs- und Abdampfvorgänge statt. Ein möglicher Prozessablauf beginnt zunächst damit, dass sich an der Oberfläche durch eindiffundierenden Sauerstoff sowohl flüchtiges Mo-Oxid bildet als auch eine dünne Cr_2O_3 Schicht. Sich kompensierende Massenänderungen durch Abdampfung und Oxidschichtwachstum stehen im Einklang mit der anfänglich relativ flachen Massenänderungskurve in Abbildung 5.5d. Der eindiffundierende Sauerstoff erreicht jedoch in diesem Fall Mo-reiche Substratbereiche und bildet Mo-Oxid. Dies führt in der Si-freien Legierung zur Bildung von Mo-Oxiden unter der Cr_2O_3 Schicht, die zu Schichtversagen und folglich zu ihrem Abdampfen führen. Zurückbleibendes Cr-reiches Substrat bildet eine neue Schicht Cr_2O_3 . Repetitive Abdampf- und Schichtbildungsprozesse führen zu einer porösen Cr_2O_3 Schicht, die sich in Lagen vom Substratinneren aufbaut und keine ausgeprägte Mo-Anreicherung unterhalb der Cr_2O_3 Schicht aufweist. Schichtdicken von $\sim 90 \mu\text{m}$ nach 100 h können sich hier nur aufgrund dieses porösen Schichtaufbaus aufbauen, durch den keine Aufwölbungen und Ablösungen von der Grenzfläche entstehen. Durch die losen Oxidlagen bauen sich keine nennenswerten Spannungen trotz der vorhandenen Gitterfehlpassung zwischen Cr_2O_3 und $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{ss}}$ auf. Stellenweise kommt es zur Ablösung von Schichtlagen, was bei der Messung der Schichtdicke zu hohen Standardabweichungen von $\pm 14 \mu\text{m}$ führt. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus ist in Abbildung 5.11a zu sehen. Das einphasige Substrat ist gelb dargestellt. Ein Diffusionsstrom j_{Cr} zeigt vom Substrat in Richtung Oxidschicht. An der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem in orange dargestellten, welligen Cr_2O_3 befindet sich, rot dargestellt, das grobe Mo-Oxid. Von diesem aus ist ein Pfeil zur Probenoberfläche eingetragen, der die Auswärtsdiffusion von Mo-Ionen aufzeigt. An der Oberfläche ist das Abdampfen flüchtigen MoO_3 dargestellt. Trotz der Bildung und Abdampfung von MoO_3 liegt bis 100 h kein katastrophales Materialversagen vor. Um zu beurteilen, ob das Schichtdickenwachstum im Laufe der Zeit womöglich die Abdampfung unterbindet, werden schichtbildende Cr-Ionen in Relation zu verflüchtigenden Mo-Ionen gesetzt.

Die Schichtdicke und der Schichtaufbau von **Cr-37,2Mo** bei 800 C unterscheidet sich maßgeblich von der auf der Si-haltigen Legierung. Hinzulegieren von 3 At.% Si hat eine Reduktion der Oxidschichtdicke von $\approx 90 \mu\text{m}$ auf weniger als $2 \mu\text{m}$ nach 100 h bei 800 °C zur Folge. Damit ist die Oxidschicht auf **Cr-36,1Mo-3Si** nur etwa doppelt so dick wie die entsprechende Schicht auf der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Legierung **Cr-32,2Mo-13,5Si**. Der schematische Aufbau der Oxidschicht von **Cr-36,1Mo-3Si** nach 100 h bei 800 °C ist in Abbildung 5.11b dargestellt. In orange ist die dichte Cr_2O_3 -Schicht dargestellt, darunter ist als gestrichelte Linie eine Lage vorliegenden SiO_2 eingezeichnet. Zwischen der SiO_2 -Lage und dem

in Gelb dargestellten Substrat befindet sich der durch Cr-Auswärtsdiffusion entstandene Mo-reiche Mischkristallbereich. Ein Cr-Diffusionsstrom transportiert Cr aus dem Substrat zur Metall-Oxid-Grenzfläche. Die mittels XRD ermittelte A2-Gitterkonstante von $a = 3,125 \text{ \AA}$ ist diesem Mo-reichen Bereich unter dem Oxid zuzuordnen. Aus der Gitterkonstante lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der grenzflächennahen A2-Phase schließen. Aus Abbildung 5.4 geht hervor, dass oberflächennah mit $a_{A2} = 3,125 \text{ \AA}$ ein Cr-Gehalt von 8 – 13 At.% vorliegt. Der zweite A2-Gitterparameter (siehe Abbildung 5.6f) mit $a_{A2} = 2,995 \text{ \AA}$ entspricht dem Substrat.

Obwohl mittels EDX keine Si-Anreicherung an der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat festgestellt werden kann, ist davon auszugehen, dass sich eine dünne, aber nicht zwingend durchgängige Lage Si-Oxid bildet, die in ihrer Ausdehnung unterhalb der Auflösungsgrenze von REM-EDX liegt. Falls die Si-Anreicherung an der Grenzfläche ähnlich zu der auf den Mischkristallbereichen von **Cr-32,2Mo-13,5Si** ist, beschränkt sich die Ausdehnung auf einige Nanometer und (vgl. Abbildung 4.12) ist dementsprechend mittels REM kaum auflösbar.

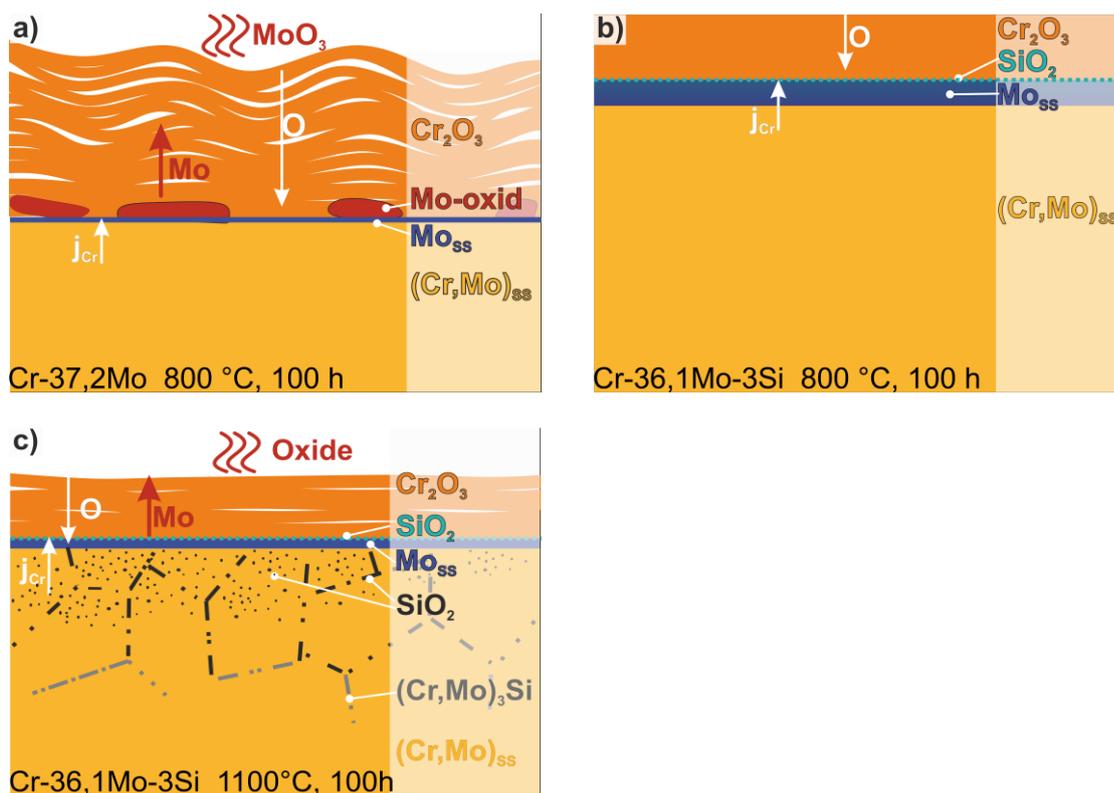


Abbildung 5.11: Schematischer Aufbau der Oxidschichten nach 100 h von a) Cr-37,2Mo bei 800 °C, b) Cr-36,1Mo-3Si bei 800 °C und c) Cr-36,1Mo-3Si bei 1100 °C

Die Schutzwirkung der Si-Anreicherung an der Grenzfläche geht aus der Stabilität von SiO_2 schon bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken hervor (vgl. Abbildung 2.7 in Kapitel 2.2). Dispers an der Grenzfläche verteiltes Si bildet SiO_2 und wirkt als Sauerstoffgetter. Der lokale Sauerstoffpartialdruck sinkt an der Grenzfläche, sodass das darunterliegende Substrat nicht oxidiert [98]. Der positive Effekt von Si an der Oxid-Substrat-Grenzfläche auf die Oxidation von Cr_2O_3 -Schichten wurde in Ref. [98] in isothermen Versuchen bei 1200 °C auch schon für den binären Mischkristall Cr-3Si beobachtet. Exakte Angaben zur Cr_2O_3 -Oxidschichtdicke liegen in Ref. [98] nicht vor. Aus [31] ist bekannt, dass die Zugabe von geringen Mengen Mo zu Cr-Si-Legierungen, die Nitriertiefe durch Ausbildung einer Mo-reichen A15-Phase an der Grenzfläche zum Substrat reduziert. In Kapitel 4.2.2 wird die Schutzwirkung gegenüber Nitrierung für höhere Mo-Gehalte bestätigt, wobei sich unter dem dispers verteilten SiO_2 nicht A15, sondern ein Bereich Mo-reichen Mischkristalls ausbildet. Entgegen der anfänglichen Annahme, dass bei 800 °C zur Unterbindung von MoO_3 -Abdampfung ein Si-Reservoir in Form eines Silizids vorhanden sein muss, um die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Schicht zu gewährleisten, wird klar, dass

- (i) auch mit Mo-Gehalten von über 36 At.% im Mischkristall keine Silizidphase im Gefüge vorhanden sein muss, um Pestingbeständigkeit zu erreichen,
- (ii) SiO_2 an der Grenzfläche für eine gute Oxidationsbeständigkeit unabdingbar ist, jedoch 3 At.% im Mischkristall gelösten Si bereits ausreichen, um das Fortschreiten der Oxidation stark zu reduzieren und
- (iii) der Mo-Mischkristall unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht gegen Nitrierung geschützt ist.

Der Si-Effekt spiegelt sich auch in der zeitlichen Schichtdickenentwicklung wider. Analog zur Untersuchung der Wachstumskinetik in Kapitel 4.2.2 sind in Abbildung 5.12 die Schichtdicken in Abhängigkeit der Oxidationszeit aufgetragen. Die anhand von BSE-Aufnahmen gemessenen Schichtdicken nach 1 h, 10 h, und 100 h Oxidation und deren Standardabweichungen sind als schwarze Symbole in den Diagrammen eingetragen. Die gestrichelten Linien repräsentieren jeweils Anpassungen des Potenzgesetzes nach Gleichung (4). Zunächst wurde eine Anpassung mit variablem Oxidationsexponenten n_{var} durchgeführt, um das Wachstumsgesetz der Schicht beurteilen zu können. Auf Basis dessen fand eine Anpassung mit jeweils einem entsprechend naheliegenden, ganzzahligen, festen Exponenten n_{fix} statt (vgl. Kapitel 4.2.2). Zur Beurteilung der Anpassungen wird das Bestimmtheitsmaß R^2 herangezogen. Die errechneten Werte für n_{var} , n_{fix} , $k_{d,n}$ und R^2 sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

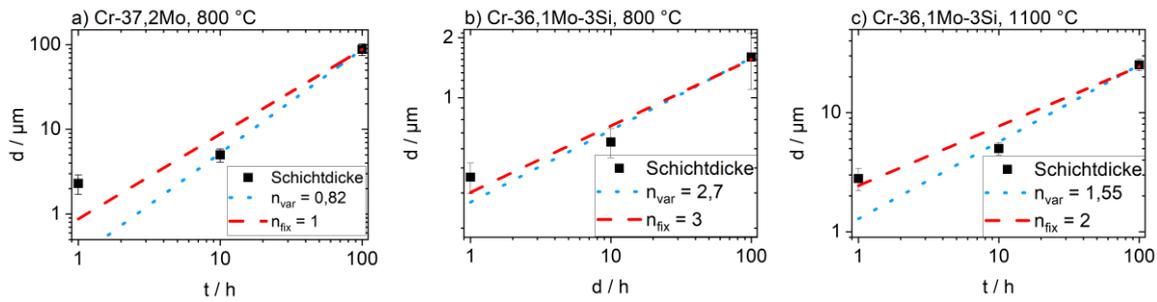


Abbildung 5.12: Schichtdickenwachstum. Anpassungen für das Wachstumsgesetz mit variablem und festem Wachstumsexponenten n

Tabelle 5.2: Oxidationskonstanten der Mischkristalllegierungen

Legierung	T / °C	$n / 1$	$k_{d,n}$ in $\text{cm}^n \text{s}^{-1}$	R^2
Cr-37,2Mo	800 °C	0,82	$5,84 \cdot 10^{-8}$	0,99
		1	$2,43 \cdot 10^{-8}$	0,99
Cr-36,1Mo-3Si	800 °C	2,7	$8,45 \cdot 10^{-17}$	0,97
		3	$1,05 \cdot 10^{-17}$	0,97
	1100 °C	1,55	$2,59 \cdot 10^{-10}$	0,98
		2	$1,65 \cdot 10^{-11}$	0,97

Schichtdickenkinetik

Die in Abbildung 5.12a eingezeichneten, gestrichelten Linien repräsentieren die Anpassungskurven für n_{var} und n_{fix} von **Cr-37,2Mo** bei 800 °C. Die Anpassung mit variablem Wachstumsexponenten ergibt einen Exponenten von $n_{\text{var}} = 0,82$, bei einem guten angepassten Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,99$. Ein Wachstumsexponent $n < 1$ würde allerdings nicht nur bedeuten, dass keine schützende Schicht entsteht, sondern auch, dass die Oxidation mit der Zeit beschleunigt abläuft. Für einen Wachstumsexponenten $n < 1$ gibt es keine physikalisch plausible Interpretation. Der nächstliegende physikalisch deutbare Wachstumsexponent ist das lineare Wachstumsgesetz mit $n = 1$. Für lineares Wachstum gilt, dass die Oxidation mit konstanter Oxidationsgeschwindigkeit fortschreitet, ohne dass sich eine Schicht bildet, die eine wirksame Barriere für Diffusion darstellt. Mit einer Anpassung mit festem Exponenten von $n_{\text{var}} = 1$ liegt die Anpassungsqualität R^2 ebenfalls bei 0,99. Bei der Interpretation der

Oxidationskonstante ist allerdings der poröse Schichtaufbau nach 100 h Oxidation beachtet werden. Die poröse Lagenstruktur repräsentiert nicht die Schichtdicke die festes, dichtes Cr_2O_3 hätte. Die Schichtdicke wird dadurch deutlich zu groß eingeschätzt. Das bedeutet, dass die errechnete lineare Oxidationskonstante für $n_{\text{fix}} = 1$ von $k_{d,1} = 2,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ allenfalls eine grobe Näherung darstellt.

In Abbildung 5.12b sind die angepassten Schichtwachstumskurven von **Cr-36,1Mo-3Si** bei 800 °C dargestellt. Für Cr-36,1Mo-3Si werden Bestimmtheitsmaße $R^2 \geq 0,97$ erreicht. Dies ist nicht zuletzt auf die kompakte, gut messbare Cr_2O_3 -Schicht zurückzuführen. Für eine Anpassung mit variablem Wachstumsexponenten ergibt sich $n_{\text{var}} = 2,7$. Das heißt, der nächstliegende ganzzahlige Wachstumsexponent ist $n = 3$ und steht für ein sehr langsames, kubisches Oxidschichtwachstum. Die Anpassung für den festgelegten kubischen Exponenten $n_{\text{fix}} = 3$ ein gutes Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,97$. Die für kubisches Wachstum errechnete Oxidationskonstante $k_{d,3}$ beträgt $1,05 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die errechneten Oxidationskonstanten zeigen das langsame Wachstum der Oxidschicht des Si-haltigen Mischkristalls speziell im Vergleich zum linearen Wachstum des Si-freien Mischkristalls eindrücklich auf.

Bei der Oxidation von **Cr-36,1Mo-3Si** findet bei 1100 °C ein komplexes Zusammenspiel aus Abdampfung, Schichtwachstum, A15-Ausscheidungsbildung und deren Reaktion zu A2 und SiO_2 statt. Die Cr_2O_3 -Schichtdicke ist nach 100 h ähnlich dick wie auf der zweiphasigen Legierung **Cr-32,2Mo-13,5Si** nach 100 h bei 1100 °C. Es wird davon ausgegangen, dass eine durchgängige, kompakte Schicht vorliegt. Zwar sind in der BSE-Aufnahme in Abbildung 5.9b Hinweise auf einen Lagenaufbau zu erkennen, allerdings wird keine signifikanten Ablösungen der Lagen oder Porosität der Schicht entdeckt. Weiterhin befinden sich SiO_2 -Partikel in der EDX-Karte in den unteren Lagen innerhalb der Oxidschicht. Intragranulare SiO_2 Partikel sind vornehmlich in Cr-reichen, interdendritischen Substratbereichen vorhanden, da die Mo-reichen Dendritenzentren schon bei der Erstarrung an Si verarmen (vgl. Tabelle 5.1). Die Eindiffusion von O entlang der Korngrenzen, sowie die Bildung von A15-Ausscheidungen im Mischkristall sind wesentliche Unterschiede zur Schichtbildung der zweiphasigen Legierung **Cr-32,2Mo-13,5Si**. Die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke, der Breite der Mo-Anreicherung und der Eindringtiefe von Sauerstoff an den Korngrenzen, ist für **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C in Abbildung 5.13 aufgetragen. Die aus BSE-Aufnahmen bestimmten Dicken bzw. Eindringtiefen sind mit farbigen Symbolen in das Diagramm eingetragen. Die gestrichelten Linien zwischen den Symbolen dienen lediglich der besseren Lesbarkeit.

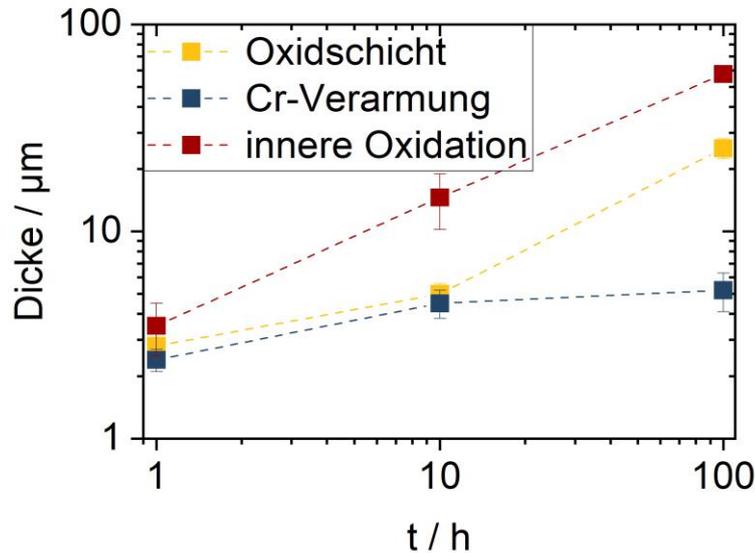


Abbildung 5.13: Zeitliche Entwicklung von Schichtdicke, Cr-Verarmung und innerer Oxidation während der Oxidation von Cr-36,1Mo-3Si bei 1100 °C

Die Eindringtiefe von O über die Korngrenzen und die daraus resultierende Bildung von SiO_2 beträgt nach 1 h ($3,5 \pm 1$) μm , nach 10 h (15 ± 4) μm und nach 100 h (58 ± 5) μm . Sie folgt damit einem parabolischen Wachstumsgesetz. Die Wachstumskonstante beträgt $(8 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die starke Zunahme der Oxidschichtdicke ist auf die Lagenbildung und die Porosität der Oxidschicht zurückzuführen. Während die äußere Cr_2O_3 -Schicht in BSE-Aufnahmen nach 10 h noch dicht erscheint und Porosität vornehmlich für die Cr-verarmte Zone unter der Oxidschicht beobachtet wird, zeigt der Schichtaufbau nach 100 h ausgeprägte Porosität in Cr_2O_3 Bereichen und Ablösung einzelner Oxidlagen. Dadurch wird die Auswärtsdiffusion und somit das Fortschreiten der Oxidation sowohl von Cr als auch von Mo im Vergleich zu einer dichten Schicht erleichtert. Deswegen stellt die Cr-verarmte Zone bis ca. 10 h eine Breite von ($4,5 \pm 0,7$) μm ein. Danach findet bis 100 h keine nennenswerte Verbreiterung der Zone mehr statt, obwohl gleichzeitig die Cr_2O_3 -Schichtdicke weiter steigt.

Der Schichtaufbau von **Cr-36,1Mo-3Si** nach 100 h bei 1100 °C ist schematisch in Abbildung 5.11c dargestellt. Unter dem mehrlagigen Schichtaufbau von Cr_2O_3 (orange) befindet sich eine dünne Zone Mo-reichen Mischkristalls (blau). SiO_2 an den Korngrenzen und in den oxidschichtnahen Körnern ist in schwarz dargestellt. A15-Ausscheidungen an den Korngrenzen, die tiefer im Material liegen, sind in grau dargestellt. Der lagenweise Aufbau der Cr_2O_3 -Schicht entsteht, wie schon für die Schicht von **Cr-37,2Mo** bei 800 °C beschrieben, durch repetitive Abdampf- und Schichtwachstumsvorgänge. Si-Segregation zu den Korngrenzen führt dort zur Bildung von $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$. Eindiffusion von O führt dann zu innerer Oxidation. Auch der Sauerstoff diffundiert bevorzugt entlang der Korngrenzen. Die Stabilität

von SiO₂ bei geringen Sauerstoffpartialdrücken führt mutmaßlich zur Umwandlung von (Cr,Mo)₃Si in SiO₂ und (Cr,Mo)_{ss}. Anhand der EDX-Karte für Cr kann vermutet werden, dass an den Korngrenzen nur Si zu SiO₂ oxidiert, aber nicht Cr zu Cr₂O₃. Geht man von Gleichgewichtsbedingungen aus, lässt sich der Sauerstoffpartialdruck daher mit Hilfe des Ellingham-Richardson-Diagramms auf $p_{O_2} < 10^{-19}$ Pa (vgl. Abbildung 2.7) abschätzen. Die Beobachtung fein verteilter intragranularer SiO₂ Partikel stimmt mit Ergebnissen aus Ref. [98] und [126] für Oxidation von Cr(-Si) bei 1200 °C und 1300 °C überein.

In Abbildung 5.12c sind die angepassten Schichtwachstumskurven von **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C dargestellt. Die Anpassung mit variablem Exponenten liefert einen Wachstumsexponenten $n_{\text{var}} = 1,55$ mit $R^2 = 0,98$. Gegenüber einem parabolischen Wachstum deutet dies zunächst auf eine weniger schützende Oxidschicht hin. Die Anpassung für parabolisches Wachstum mit $n_{\text{fix}} = 2$ erreicht mit $R^2 = 0,97$ ebenfalls ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß. Für die parabolische Wachstumskonstante ergibt sich damit $k_{d,2} = 1,65 \cdot 10^{-11}$ cm² s⁻¹. Sie liegt damit im unteren Bereich für Cr₂O₃-Bildner (vgl. Abbildung 4.17). Es ist zu berücksichtigen, dass bei 1100 °C Abdampfung von CrO₃ von der Oberfläche wahrscheinlich ist. Die Schichtdicke spiegelt daher nicht in vollem Umfang die Menge an oxidierten Cr-Ionen wider.

Beurteilung von Schichtwachstum und Abdampfung

Im Folgenden soll das Langzeitoxidationsverhalten der Legierungen anhand der Menge oxidierter Cr- und Mo-Ionen zu beurteilt werden. Aus der mittleren Schichtdicke $d_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, und der Probenoberfläche A wird zunächst das Volumen $V_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ ermittelt. Mit Hilfe der Dichte von $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 5,21$ g cm⁻³ und der molaren Masse $M_0 = 151,99$ g mol⁻¹ wird unter Annahme einer kompakten Cr₂O₃-Schicht die Masse $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}}$ der Oxidschicht und die Stoffmenge $N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}}$ der Cr₂O₃-Formeleinheiten in der Schicht ermittelt. Die Masse m_0^{scale} und die Stoffmenge N_0^{scale} des reagierten Sauerstoffs folgt schließlich aus

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}} = \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (23)$$

$$N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}} = \frac{m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}}}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \quad (24)$$

$$N_0^{\text{scale}} = 3N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}} \quad (25)$$

$$m_0^{\text{scale}} = N_0^{\text{scale}} M_0. \quad (26)$$

Die Masse der abdampfenden Ionen wird dann mit

$$m^{\text{vapor}} = m_{\text{O}}^{\text{scale}} - m_{\text{real}} \quad (27)$$

berechnet. m_{real} entspricht dabei der experimentell ermittelten Massenänderung. Für Versuche bei 800 °C wird angenommen, dass kein flüchtiges CrO_3 gebildet und daher Cr nur zu Cr_2O_3 oxidiert wird. Die Menge umgesetzter Cr-Ionen entspricht dann $N_{\text{Cr}}^{\text{scale}} = 2N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{scale}}$. Massenverluste werden bei 800 C allein auf die Bildung von MoO_3 zurückgeführt. Dementsprechend ist $m^{\text{vapor}} = m_{\text{Mo}}^{\text{vapor}}$ und damit

$$N^{\text{vapor}} = \frac{m_{\text{Mo}}^{\text{vapor}}}{M_{\text{Mo}}} \quad (28)$$

Das Verhältnis zwischen oxidierten Cr- und Mo-Ionen entspricht

$$\frac{N_{\text{Cr}}^{\text{scale}}}{N_{\text{Mo}}^{\text{vapor}}} \quad (29)$$

Dieses Verhältnis ist in Abbildung 5.14a für **Cr-37,2Mo** und **Cr-36,1Mo-3Si** bei 800 °C dargestellt. Bei der Berechnung der Unsicherheiten wurde die Fortpflanzung der Standardabweichungen der Schichtdickenmessung, der Massenermittlung und der Flächenmessung berücksichtigt. Dies führt im Falle der sehr dünnen Schichten und geringen Massenänderungen von **Cr-36,1Mo-3Si** bei 800 °C zu großen Unsicherheiten. Das Cr/Mo Verhältnis der Oxide liegt jedoch auch für die Minimalwerte deutlich oberhalb des Cr/Mo-Verhältnisses der Legierungszusammensetzung von nominell $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Mo}} = 1,69$. Cr wird also verglichen mit Mo in größerem Ausmaß oxidiert, als es von der Legierung bereitgestellt wird. Zunächst hat das zur Folge, dass das Substratmaterial an Cr verarmt. Ein hohes Cr/Mo Verhältnis bedeutet in diesem Fall außerdem: Es wird wenig Mo verbraucht, weil sich eine schützende Schicht bildet. Ist das Verhältnis groß, weil sehr wenig Mo verbraucht wird, ist dies direkt ein Hinweis auf eine schützende Schicht, da bei 800 °C eine nicht schützende Schicht sofort zu signifikanter Abdampfung von MoO_3 führen würde. Bei einer schützenden Schicht muss das Cr/Mo-Verhältnis mit der Zeit steigen und die flächenbezogene Abdampftrate von Beginn an gering sein oder mit der Zeit kleiner werden. Die Menge flüchtiger Ionen ist in Abbildung 5.14c aufgetragen. Für **Cr-36,1Mo-3Si** sind die errechneten Werte für 800 °C konsistent mit den Ergebnissen der Massen und Schichtdickenanalysen. Auf Basis der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass **Cr-36,1Mo-3Si** bei 800 °C auch bei langen Oxidationsdauern eine schützende Schicht aufweist.

Bei der Interpretation der Kennwerte aus Abbildung 5.14 für muss im Falle von **Cr-37,2Mo** bei 800 °C unbedingt der Schichtaufbau der Oxidschicht beachtet werden. Nach 1 und 10 h ist für **Cr-37,2Mo** noch kein poröser Schichtaufbau beobachtet worden. Daher sind das Cr/Mo-

Verhältnis und N_{vapor} für die geringen Oxidationszeiten noch gut bestimmbar. Durch den porösen Schichtaufbau nach 100 h wird allerdings die oxidierte Menge an Cr-Ionen drastisch und in unbekanntem Umfang überschätzt. Folglich ist das tatsächliche Cr/Mo-Verhältnis nach 100 h geringer als in Abbildung 5.14a angegebenen ($2,9 \pm 0,2$). Dies verstärkt den sinkenden Trend des Cr/Mo-Verhältnisses. Für lange Oxidationszeiten bedeutet das, dass die Oxidschicht kein Hindernis für abdampfendes Mo darstellt, und die Oxidation weiter fortschreiten wird. Allerdings muss auch bei der abdampfenden Menge an Mo beachtet werden, dass der poröse Schichtaufbau zur Folge hat, dass die Masse des in der Schicht umgesetzten Sauerstoffs $m_{\text{O}}^{\text{scale}}$ zu groß eingeschätzt wird, und infolgedessen nach Gleichung (25) auch m^{vapor} überschätzt wird. Dadurch liegt der in Abbildung 5.14c eingetragene Wert für N_{vapor} bei $(210 \pm 15) \mu\text{mol cm}^{-2}$, was ein ähnlich starker Massenverlust wäre, wie er für die unter Pestung leidende Legierung Mo-21Si-34Ti in Ref. [92] bei 1200 °C ermittelt wurde. Bei dieser wurde ein Verlust von $(280 \pm 40) \mu\text{mol cm}^{-2}$ nach 100 h festgestellt. Tatsächlich wird N_{vapor} für **Cr-37,2Mo** bei 800 °C niedriger liegen. Anhand der Ergebnisse ist jedoch nicht zu erwarten, dass der Trend der stetigen Massenabnahme (vgl. Abbildung 5.5a) nach langen Zeiten zum Erliegen kommt, sondern das Probenmaterial kontinuierlich durchoxidiert.

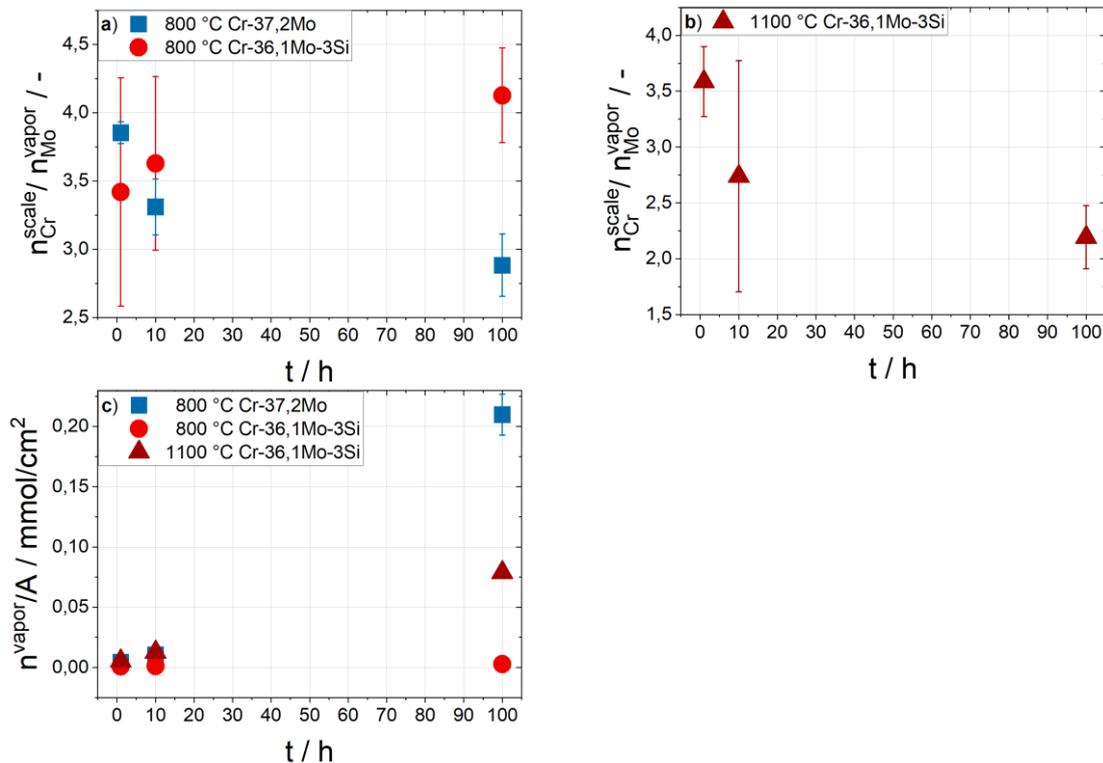


Abbildung 5.14: Verhältnis von Schichtbildung durch Cr_2O_3 zu Abdampfung von MoO_3 (gemäß Gleichung(29)) bei a) 800 °C und b) 1100 °C. c) Menge der als MoO_3 verdampfenden Mo-Ionen

Bei den Kennwerten für **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C fließt ein weiterer Faktor in die Interpretation des Cr/Mo-Verhältnisses und N^{vapor} ein, nämlich die Bildung und Verdampfung von flüchtigem CrO_3 von der Oberfläche. Abdampfendes CrO_3 verringert die Schichtdicke und dadurch die berechnete Menge oxidiertes Cr-Ionen in unbekanntem Ausmaß. In der Abschätzung nach Gleichung (27) tauchen diese Ionen in keinem der Massenausdrücke auf. Der Massenverlust durch Cr-Abdampfung wird in den Momentaufnahmen der Schichtdicken nicht sichtbar und dadurch auch in der Massenbilanz nicht erfasst. Würde kein Cr abdampfen, wäre die Schicht dicker und das in der Schicht umgesetzte Cr könnte bestimmt werden. Dampft ein Teil der Cr-Ionen ab, reduziert sich die Schichtdicke. Es wird folglich eine geringere umgesetzte Menge an oxidierten Cr-Ionen errechnet. Die verringerte Schichtdicke kompensiert direkt den Einfluss der Abdampfung auf die Massenänderung. Das bedeutet, dass die Menge abdampfender Mo-Ionen weiterhin direkt über N^{vapor} wiedergegeben wird, die Menge oxidiertes Cr-Ionen kann jedoch auf diese Weise für Temperaturen jenseits von 1000 °C nicht beurteilt werden. Das in Abbildung 5.14b dargestellte Cr/Mo-Verhältnis berücksichtigt demnach nur in der Schicht verbliebenes, oxidiertes Cr. Dass das Verhältnis zwischen 1 h und 100 h sinkt, wird zwar einerseits einem vermehrten Auftreten von Schichtfehlern/-versagen geschuldet sein, durch das Mo in Kontakt mit O gerät und abdampft, andererseits setzt flüchtiges Cr die Schichtdicke und damit das Cr/Mo Verhältnis herab. Die große Standardabweichung bei 10 h macht außerdem eine Einschätzung schwierig, welchem Verlauf die Abnahme zwischen 1 h und 100 h folgt. Unabhängig davon zeigt die Entwicklung von N^{vapor} für **Cr-36,1Mo-3Si** bei 1100 °C in Abbildung 5.14c einen steigenden Trend für abdampfendes Mo an. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass sich bei 1100 °C der in Abbildung 5.5b aufgezeigte Trend der Massenabnahme auch bei langen Zeiten fortsetzt und die Verdampfung nicht durch eine dicker werdende Oxidschicht gehemmt wird.

Die Betrachtung der oxidierten Cr- und Mo-Mengen zeigt, dass aufgrund der verschiedenen Einflussfaktoren nur die Kennwerte **Cr-36,1Mo-3Si** bei 800 °C belastbar sind, da nur für diesen Fall die Voraussetzung einer dichten Oxidschicht und vernachlässigbarer Cr-Abdampfung erfüllt sind. In den anderen Fällen sind für die Interpretation die Einflüsse von Schichtmorphologie und Verdampfung des schichtaufbauenden Elements zu berücksichtigen.

6 Zusammenfassung

Durch eine schmelzmetallurgische Prozessroute kann eine *monolithische σ -Phase* mit der Zusammensetzung **Cr-32,2Mo-13,5Si** hergestellt werden, die durch eine Festkörperumwandlung bei 1200 °C vollständig in ein *feinlamellares Gefüge* aus $(\text{Cr,Mo})_{\text{ss}}$ und $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ zerfällt. Das Verhältnis der Volumenanteile der beiden Phasen in dem resultierenden Gefüge beträgt ca. 1:1. Der Cr-Anteil unterscheidet sich zwischen den Phasen nur geringfügig um ≈ 5 At.%.

In zyklischen Oxidationsversuchen an Laborluft für 100 h bei 800 °C zeigt **Cr-32,2Mo-13,5Si** eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit durch die Ausbildung einer gleichmäßigen, schützenden Cr_2O_3 -Schicht sowohl auf den Silizidlamellen als auch auf den Mischkristallbereichen. Die Bildung der Cr_2O_3 -Schicht führt zu einem Mo-reichen Mischkristall und einer dünnen Si-Oxid Schicht im Bereich unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht. Die Mo- und Si-Anreicherung unterhalb der Cr_2O_3 Schicht *verhindert die Nitrierung* des Substrats. Die Anbindung der Schicht an das Substrat ist außergewöhnlich gut. Bis 100 h werden bei 800 °C keine Hinweise auf ein Aufplatzen der Oxidschicht beobachtet. Bei 1100 °C bilden sich in zyklischen Oxidationsversuchen bis 100 h ebenfalls schützende Cr_2O_3 -Schichten aus. Ein gleichmäßiger, Mo-reicher $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ -Bereich unterhalb der Oxidschicht verhindert Nitrierung des Substrats. Er entsteht in Folge der Auswärtsdiffusion von Cr zur Oxidbildung. Bei 1200 °C wird bis zu 50 h ein gutes Oxidationsverhalten mit parabolischer Massenzunahme beobachtet, danach wird die Abdampfung der Cr_2O_3 -Schicht dominant und es werden Massenverluste verzeichnet. Nach 1 h und 10 h Oxidation bei 1200 °C befindet sich eine fest haftende gleichförmige Cr_2O_3 -Schicht auf dem Substrat. Nach 100 h Oxidationszeit sind unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht ungleichförmige Bereiche eines Cr-Si-Mischoxids und Mo-reiche $(\text{Cr,Mo})_3\text{Si}$ -Bereiche vorhanden. Es kommt zudem zu Schichtablösung und ausgeprägter Porenbildung. Die Massenänderungs- und Schichtdickenentwicklung folgen bei 800 °C einem quartischen und bei 1100 °C einem parabolischen Wachstumsgesetz. Die parabolischen massen- bzw. schichtdickenbezogenen Oxidationskonstanten sind niedrig, sowohl im Vergleich zu pestingbeständigen Mo-Basislegierungen als auch zu Cr-Basislegierungen.

Die Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit der ternären Mischkristalllegierungen **Cr-36,1Mo-3Si** und **Cr-37,2Mo** bei 800 °C und 1100 °C ergibt, dass **Cr-36,1Mo-3Si** hervorragende Oxidationsbeständigkeit im Pestingregime bei 800 °C aufweist, während der Si-freie binäre Mischkristall **Cr-37,2Mo** deutliche Massenverluste erleidet. Unterhalb der Oxidschicht auf **Cr-36,1Mo-3Si** befindet sich ein Mo-reicher Bereich, der Nitrierung unterbindet. Die Ergebnisse zeigen, dass Pestingbeständigkeit nicht an das Vorhandensein eines Si-Reservoirs in Form einer Silizid-Zweiphasen gebunden ist, jedoch ist ein geringer Anteil an Si in Lösung erforderlich, um eine schützende Schicht auszubilden. Für Versuche bei

1100 °C wird für **Cr-37,2Mo** ein nicht reproduzierbares Oxidationsverhalten mit großen Massenverlusten in den ersten 20 h festgestellt. Die Proben der Legierung **Cr-36,1Mo-3Si** weisen bei 1100 °C konsistente Verläufe der Massenänderungen auf. Die Massenverluste 7 mg cm^{-2} sind zwar nicht katastrophal, eine Analyse der Schichtdickenentwicklung und der Menge abdampfender Ionen deutet jedoch darauf hin, dass sich auch bei längeren Oxidationsdauern keine schützende Schicht ausbilden und die Oxidation kontinuierlich fortsetzen wird. Die Bildung einer Cr_2N -Schicht wird für **Cr-36,1Mo-3Si** auch bei 1100 °C nicht beobachtet.

7 Literatur

- [1] U.S. Department of Transportation. *Bureau of Transportation Statistics F41 Schedule P12A as of 8/5/2023*. <https://www.transtats.bts.gov/fuel.asp> (Zugriff am: 5. August 2023).
- [2] B. Weigand, *Turbinenschaufel-Kühlung*, in *Stationäre Gasturbinen* (VDI-Buch), C. Lechner und J. Seume, Hg., 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, S. 609–636.
- [3] M. Ramsperger, R. F. Singer und C. Körner, *Microstructure of the Nickel-Base Superalloy CMSX-4 Fabricated by Selective Electron Beam Melting*, *Metall and Mat. Trans. A*, Jg. 47, Nr. 3, S. 1469–1480, 2016, doi: 10.1007/s11661-015-3300-y.
- [4] T. M. Pollock und S. Tin, *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties*, *J. Propul. Power*, Jg. 22, Nr. 2, S. 361–374, 2006, doi: 10.2514/1.18239.
- [5] oerlikon metco. *Schaufeln*. <https://www.oerlikon.com/metco/de/maerkte/luftfahrt/schaufeln/> (Zugriff am: 23. August 2023).
- [6] B. Predel, *Introduction*, in *Ac-Ag ... Au-Zr* (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry), W. Martienssen und B. Predel, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, S. 1–23.
- [7] Special Metals Corporation. *Product Handbook of high-performance Nickel alloys*. <https://www.specialmetals.com/documents/nickel-alloy-handbook.pdf> (Zugriff am: 5. August 2023).
- [8] W. Martienssen und B. Predel, Hg. *Ac-Ag ... Au-Zr* (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [9] S. Majumdar et al., *A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo-TZM alloy*, *J. Nucl. Mater.*, Jg. 385, Nr. 3, S. 545–551, 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.049.
- [10] G. Liu et al., *Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility*, *Nat. Mater.*, Early Access. doi: 10.1038/nmat3544.
- [11] H. A. Calderon, G. Kostorz und G. Ullrich, *Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM)*, *Mater. Sci. Eng., A*, Jg. 160, Nr. 2, S. 189–199, 1993, doi: 10.1016/0921-5093(93)90447-M.

- [12] J. V. Cathchart und W. D. Manly, *The Mass Transfer Properties of Various Metals and Alloys in Liquid Lead*, Corrosion, Jg. 12, Nr. 2, S. 43–47, 1956, doi: 10.5006/0010-9312-12.2.43.
- [13] G. R. Smolik, D. A. Petti und S. T. Schuetz, *Oxidation and volatilization of TZM alloy in air*, J. Nucl. Mater., Jg. 283-287, S. 1458–1462, 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00303-2.
- [14] F. Yang et al., *La doping effect on TZM alloy oxidation behavior*, J. Alloys Compd., Jg. 593, S. 196–201, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.270.
- [15] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel, *Hochtemperaturlegierungen*, in *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 333–496.
- [16] J. J. Petrovic, *Mechanical behavior of MoSi₂ and MoSi₂ composites*, Mater. Sci. Eng., A, Jg. 192-193, S. 31–37, 1995, doi: 10.1016/0921-5093(94)03246-7.
- [17] J. J. Petrovic, *MoSi₂ -Based High-Temperature Structural Silicides*, MRS Bull., Jg. 18, Nr. 7, S. 35–41, 1993, doi: 10.1557/S0883769400037519.
- [18] D. M. Dimiduk und J. H. Perepezko, *Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material*, MRS Bull., Jg. 28, Nr. 9, S. 639–645, 2003, doi: 10.1557/mrs2003.191.
- [19] J. H. Perepezko, M. Krüger und M. Heilmaier, *Mo-Silicide Alloys for High-Temperature Structural Applications*, Matls. Perf. Charact., Jg. 10, Nr. 2, S. 20200183, 2021, doi: 10.1520/MPC20200183.
- [20] J. A. Lemberg und R. O. Ritchie, *Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications*, Adv. Mater., Early Access. doi: 10.1002/adma.201200764.
- [21] D. Schliephake et al., *Constitution, oxidation and creep of eutectic and eutectoid Mo-Si-Ti alloys*, Intermetallics, Jg. 104, S. 133–142, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2018.10.028.
- [22] S. Obert et al., *Microstructural and chemical constitution of the oxide scale formed on a pesting-resistant Mo-Si-Ti alloy*, Corros. Sci., Jg. 178, S. 109081, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109081.
- [23] W. Trzebiatowski, H. Ploszek und J. Lobzowski, *X-Ray Analysis of Chromium-Molybdenum and Chromium-Tungsten Alloys*, Anal. Chem., Jg. 19, Nr. 2, S. 93–95, 1947, doi: 10.1021/ac60002a006.
- [24] L. Pandelaers und R. Schmid-Fetzer, Hg. *Chromium – Molybdenum – Silicon* (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11E3). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [25] A. S. Dorcheh und M. C. Galetz, *Challenges in Developing Oxidation-Resistant Chromium-Based Alloys for Applications Above 900°C*, JOM, Jg. 68, Nr. 11, S. 2793–2802, 2016, doi: 10.1007/s11837-016-2079-7.

- [26] L. Royer et al., *Oxidation and Nitridation of Pure Chromium at Elevated Temperature in Synthetic Air – Effect of Silicon Addition*, Mater. Sci. Forum, Jg. 595-598, S. 1047–1055, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.1047.
- [27] H. Bei et al., *Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr–Cr₃Si alloys*, Acta Mater., Jg. 51, Nr. 20, S. 6241–6252, 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00447-6.
- [28] A. Tomasi et al., *Microstructure and oxidation behaviour of chromium–molybdenum silicides*, Mater. Sci. Eng., A, Jg. 239-240, Nr. 11, S. 877–881, 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00678-3.
- [29] S. V. Raj, *An evaluation of the properties of Cr₃Si alloyed with Mo*, Mater. Sci. Eng., A, Jg. 201, 1-2, S. 229–241, 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09767-8.
- [30] S. Ochiai, *Improvement of the oxidation-proof property and the scale structure of Mo₃Si intermetallic alloy through the addition of chromium and aluminum elements*, Intermetallics, Jg. 14, 10-11, S. 1351–1357, 2006, doi: 10.1016/j.intermet.2006.01.059.
- [31] A. S. Ulrich et al., *Improving the oxidation resistance of Cr-Si-based alloys by ternary alloying*, Corros. Sci., Jg. 165, Nr. 5956, S. 108376, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108376.
- [32] S. Burk et al., *Oxidation behavior of Mo-Si-B-(X) alloys: Macro- and microalloying (X= Cr, Zr, La₂O₃)*, JOM, Jg. 63, Nr. 12, S. 32–36, 2011, doi: 10.1007/s11837-011-0203-2.
- [33] P. Villars et al., *W*, in *Structure Types. Part 1: Space Groups (230) Ia-3d -(219)-F43-c* (Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter), P. Villars und K. Cenzual, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2004, S. 1.
- [34] P. Villars et al., *Cr₃Si*, in *Structure Types. Part 1: Space Groups (230) Ia-3d -(219)-F43-c* (Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter), P. Villars und K. Cenzual, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2004, S. 1.
- [35] B. Predel, Hg. *Cr - Si (Chromium - Silicon)* (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 12B). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [36] A. B. Gokhale und G. J. Abbaschian, *The Cr–Si (Chromium-Silicon) system*, J. Phase Equilib., Jg. 8, Nr. 5, 1987, doi: 10.1007/BF02893156.
- [37] M. Venkatraman und J. P. Neumann, *The Cr–Mo (Chromium-Molybdenum) system*, in *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, Bd. 8, G. D. Considine, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005, S. 216–220.
- [38] A. W. Hull, *X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals*, Phys. Rev., Jg. 17, Nr. 5, S. 571–588, 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.571.
- [39] S. R. Baen und P. Duwez, *Constitution of Iron-Chromium-Molybdenum Alloys at 1200°F*, JOM, Jg. 3, Nr. 4, S. 331–335, 1951, doi: 10.1007/BF03397314.

- [40] D. S. Bloom und N. J. Grant, *An investigation of the systems formed by chromium, molybdenum, and nickel*, JOM, Jg. 6, Nr. 2, S. 261–268, 1954, doi: 10.1007/BF03398009.
- [41] V. Jindal, B. N. Sarma und S. Lele, *A thermodynamic assessment of the Cr–Mo system using CE-CVM*, Calphad, Jg. 43, S. 80–85, 2013, doi: 10.1016/j.calphad.2013.10.003.
- [42] M. Laffitte und O. Kubaschewski, *Activities of chromium in chromium-molybdenum solid solutions*, Trans. Faraday Soc., Jg. 57, S. 932, 1961, doi: 10.1039/tf9615700932.
- [43] T. Hahn *et al.*, *International Tables for Crystallography (A)*. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006.
- [44] René Rausch. *Das Periodensystem der Elemente online: 24, Chrom (Cr)*. <https://www.periodensystem-online.de/index.php?id=property&el=24> (Zugriff am: 29. August 2023).
- [45] René Rausch. *Das Periodensystem der Elemente online: 42, Molybdän (Mo)*. <https://www.periodensystem-online.de/index.php?id=property&el=42> (Zugriff am: 29. August 2023).
- [46] N. Lebrun *et al.* *C-Cr-Si Ternary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*. https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_011150_01 (Zugriff am: 16. Juli 2023).
- [47] P. Franke und H. J. Seifert, *Binary System Mo-Si*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [48] H. Nowotny *et al.*, *Der Aufbau einiger Silizidsysteme von Übergangsmetallen*, Monatsh. Chem., Jg. 84, Nr. 3, S. 579–584, 1953, doi: 10.1007/BF00900790.
- [49] J.-E. Jörgensen und S. E. Rasmussen, *A neutron diffraction study of Cr₃Si*, Acta Crystallogr B Struct Sci, Jg. 38, Nr. 1, S. 346–347, 1982, doi: 10.1107/S0567740882002891.
- [50] J.-E. Jørgensen und S. E. Rasmussen, *Growth of chromium silicide, Cr₃Si, crystals*, J. Cryst. Growth, Jg. 47, Nr. 1, S. 124–126, 1979, doi: 10.1016/0022-0248(79)90167-2.
- [51] I. Rosales und J. Schneibel, *Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si*, Intermetallics, Jg. 8, Nr. 8, S. 885–889, 2000, doi: 10.1016/S0966-9795(00)00058-3.
- [52] D. H. Templeton und C. H. Dauben, *The crystal structure of Mo₃Si*, Acta Cryst, Jg. 3, Nr. 4, S. 261–262, 1950, doi: 10.1107/S0365110X50000689.
- [53] B. Predel, Hg. *Mo-Si (Molybdenum-Silicon)* (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.

- [54] E. M. Carnicom et al., *New σ -phases in the Nb-X-Ga and Nb-X-Al systems (X = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, and Au)*, Dalton Trans., Jg. 46, Nr. 41, S. 14158–14163, 2017, doi: 10.1039/c7dt02955a.
- [55] P. Villars et al., *U β* , in *Structure Types. Part 10: Space Groups (140) I4/mcm – (136) P42/mnm* (Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter), W. Martienssen, P. Villars und K. Cenzual, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 822.
- [56] E. Rudy und H. Nowotny, *Eine sigma-Phase im System Chrom-Molybdän-Silicium*, Monatsh. Chem., Nr. 105, S. 156–168, 1974.
- [57] P. Villars et al., *Cr₆Fe₇*, in *Structure Types. Part 10: Space Groups (140) I4/mcm – (136) P42/mnm* (Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter), W. Martienssen, P. Villars und K. Cenzual, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 821.
- [58] F. Hinrichs et al., *A novel nitridation- and pesting-resistant Cr-Si-Mo alloy*, Corros. Sci., Jg. 207, S. 110566, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110566.
- [59] G. Bergman und D. P. Shoemaker, *The determination of the crystal structure of the σ phase in the iron–chromium and iron–molybdenum systems:* <https://doi.org/10.1107/S0365110X54002605>, Acta Cryst, Jg. 7, Nr. 12, S. 857–865, 1954, doi: 10.1107/S0365110X54002605.
- [60] E. O. Hall und S. H. Algie, *The Sigma Phase*, Metall. Rev., Jg. 11, Nr. 1, S. 61–88, 1966, doi: 10.1179/mtlr.1966.11.1.61.
- [61] N. B. Pilling und R. E. Bedworth, *Oxidation of Copper-Nickel Alloys at High Temperatures*, Ind. Eng. Chem., Jg. 17, Nr. 4, S. 372–376, 1925, doi: 10.1021/ie50184a013.
- [62] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel, *Hochtemperaturkorrosion*, in *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 253–331.
- [63] H. J. T. Ellingham, *Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes*, J. Soc. Chem. Ind., S. 125–133, 1944.
- [64] H. J. Grabke und G. H. Meier, *Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds*, Oxid. Met., Jg. 44, 1-2, S. 147–176, 1995, doi: 10.1007/BF01046726.
- [65] C. Wagner, *Formation of Composite Scales Consisting of Oxides of Different Metals*, J. Electrochem. Soc., Jg. 103, Nr. 11, S. 627, 1956, doi: 10.1149/1.2430176.
- [66] C. Wagner, *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs*, Z. Phys. Chem., Jg. 21B, Nr. 1, S. 25–41, 1933, doi: 10.1515/zpch-1933-2105.

- [67] P. Kofstad und K. P. Lillerud, *On High Temperature Oxidation of Chromium: II. Properties of and the Oxidation Mechanism of Chromium*, J. Electrochem. Soc., Jg. 127, Nr. 11, S. 2410–2419, 1980, doi: 10.1149/1.2129481.
- [68] G. C. Wood, *High-temperature oxidation of alloys*, Oxid. Met., Jg. 2, Nr. 1, S. 11–57, 1970, doi: 10.1007/BF00603581.
- [69] T. E. Mitchell, D. A. Voss und E. P. Butler, *The observation of stress effects during the high temperature oxidation of iron*, J Mater Sci, Jg. 17, Nr. 6, S. 1825–1833, 1982, doi: 10.1007/BF00540812.
- [70] E. A. Gulbransen und K. F. Andrew, *Kinetics of the Oxidation of Chromium*, J. Electrochem. Soc., Jg. 104, Nr. 6, S. 334–338, 1957.
- [71] C. Wagner, *Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys*, J. Electrochem. Soc., Jg. 99, Nr. 10, S. 369, 1952. doi: 10.1149/1.2779605.
- [72] P. Kofstad und K. P. Lillerud, *Chromium transport through Cr₂O₃ scales I. On lattice diffusion of chromium*, Oxid. Met., Jg. 17, 3-4, S. 177–194, 1982, doi: 10.1007/BF00738381.
- [73] G. Tammann, *Über Anlauffarben von Metallen*, Z. Anorg. Allg. Chem., Jg. 111, Nr. 1, S. 78–89, 1920, doi: 10.1002/zaac.19201110107.
- [74] W. E. Campbell und U. B. Thomas, *The Oxidation of Metals*, Trans. Electrochem. Soc., Jg. 91, Nr. 1, S. 623, 1947, doi: 10.1149/1.3071795.
- [75] H. Taimatsu, *Kinetic Analysis of High-Temperature Oxidation of Metals Accompanied by Scale Volatilization*, J. Electrochem. Soc., Jg. 146, Nr. 10, S. 3686–3689, 1999, doi: 10.1149/1.1392534.
- [76] A. S. Ulrich, U. Glatzel und M. C. Galetz, *Discontinuities in Oxidation Kinetics: A New Model and its Application to Cr–Si-Base Alloys*, Oxid. Met., Jg. 95, 5-6, S. 445–465, 2021, doi: 10.1007/s11085-021-10029-8.
- [77] H. E. Evans, A. T. Donaldson und T. C. Gilmour, *Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel*, Oxid. Met., Jg. 52, 5/6, S. 379–402, 1999, doi: 10.1023/A:1018855914737.
- [78] C. S. Tedmon, *The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys*, J. Electrochem. Soc., Jg. 113, Nr. 8, S. 766, 1966, doi: 10.1149/1.2424115.
- [79] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew und F. A. Brassart, *Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C*, J. Electrochem. Soc., Jg. 110, Nr. 9, S. 952, 1963, doi: 10.1149/1.2425918.
- [80] J. H. Westbrook und D. L. Wood, *“PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds*, J. Nucl. Mater., Jg. 12, Nr. 2, S. 208–215, 1964, doi: 10.1016/0022-3115(64)90142-4.

- [81] E. Fitzner, *Molybdenum disilicide as a high temperature material*, Plansee Proceedings, Jg. 3, 1955.
- [82] H. J. Grabke und G. H. Meier, *Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds*, Oxid. Met., Jg. 44, 1-2, S. 147–176, 1995, doi: 10.1007/BF01046726.
- [83] K. Yanagihara, K. Przybylski und T. Maruyama, *The role of microstructure on pesting during oxidation of MoSi₂ and Mo(Si,Al)₂ at 773 K*, Oxid. Met., Jg. 47, 3-4, S. 277–293, 1997, doi: 10.1007/BF01668515.
- [84] S. Knittel, S. Mathieu und M. Vilasi, *Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500 °C*, Intermetallics, Jg. 18, Nr. 12, S. 2267–2274, 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.07.003.
- [85] J. B. Berkowitz-Mattuck und R. R. Dils, *High-Temperature Oxidation*, J. Electrochem. Soc., Jg. 112, Nr. 6, S. 583, 1965, doi: 10.1149/1.2423612.
- [86] I. Rosales et al., *Oxidation performance of Mo₃Si with Al additions*, Corros. Sci., Jg. 51, Nr. 3, S. 534–538, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.004.
- [87] Y. Kimura und D. P. Pope, *Ductility and toughness in intermetallics*, Intermetallics, Jg. 6, 7-8, S. 567–571, 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(98)00061-2.
- [88] P. Jain und K. S. Kumar, *Tensile creep of Mo–Si–B alloys*, Acta Mater., Jg. 58, Nr. 6, S. 2124–2142, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2009.11.054.
- [89] J. Schneibel, M. Kramer und D. Easton, *A Mo–Si–B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix*, Scr. Mater., Jg. 46, Nr. 3, S. 217–221, 2002, doi: 10.1016/S1359-6462(01)01227-1.
- [90] D. Schliephake et al., *High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents*, Metall Mater. Trans. A, Jg. 45, Nr. 3, S. 1102–1111, 2014, doi: 10.1007/s11661-013-1944-z.
- [91] S. Obert et al., *On the chemical and microstructural requirements for the pesting-resistance of Mo–Si–Ti alloys*, J. Mater. Res. Technol., Jg. 9, Nr. 4, S. 8556–8567, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.002.
- [92] S. Obert, A. Kauffmann und M. Heilmaier, *Characterisation of the oxidation and creep behaviour of novel Mo-Si-Ti alloys*, Acta Mater., Jg. 184, Nr. 6, S. 132–142, 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2019.11.045.
- [93] I. Rosales et al., *Effect of Chromium Addition on the Cyclic Oxidation Resistance of Pseudo-Binary (Mo,Cr)₃Si Silicide Alloy*, High Temp. Mater. Processes, Jg. 37, 9-10, S. 943–949, 2018, doi: 10.1515/htmp-2017-0099.

- [94] A. Holt und P. Kofstad, *Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. I. High temperatures (>1000°C)*, Solid State Ionics, Jg. 69, Nr. 2, S. 127–136, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90401-4.
- [95] W. C. Hagel und A. U. Seybolt, *Cation Diffusion in Cr₂O₃*, J. Electrochem. Soc., Jg. 108, Nr. 12, S. 1146, 1961, doi: 10.1149/1.2427973.
- [96] H. G. Sockel, B. Saal und M. Heilmaier, *Determination of the grain boundary diffusion coefficient of oxygen in Cr₂O₃*, Surf. Interface Anal., Jg. 12, Nr. 10, S. 531–533, 1988, doi: 10.1002/sia.740121005.
- [97] E. A. Gulbransen und K. F. Andrew, *A Preliminary Study of the Oxidation and Vapor Pressure of Chromium*, J. Electrochem. Soc., Jg. 99, Nr. 10, S. 402, 1952, doi: 10.1149/1.2779609.
- [98] A. Soleimani-Dorcheh und M. C. Galetz, *Oxidation and Nitridation Behavior of Cr–Si Alloys in Air at 1473 K*, Oxid. Met., Jg. 84, 1-2, S. 73–90, 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9544-5.
- [99] T. Mills, *The solubility of nitrogen in solid chromium*, J. Less-Common Met., Jg. 23, Nr. 4, S. 317–324, 1971, doi: 10.1016/0022-5088(71)90042-7.
- [100] T. Mills, *Nitriding of chromium in nitrogen gas at high temperatures*, Oxid. Met., Jg. 15, 5-6, S. 437–445, 1981, doi: 10.1007/BF00603535.
- [101] T. Mills, *Diffusivity of nitrogen in chromium subnitride "Cr₂N"*, Oxid. Met., Jg. 15, 5-6, S. 447–454, 1981.
- [102] D. J. Young et al., *Penetration of protective chromia scales by carbon*, Scr. Mater., Jg. 77, S. 29–32, 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.01.009.
- [103] A. Solimani et al., *Nitrogen transport through thermally grown chromia scales*, Corros. Sci., Jg. 145, S. 180–190, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.007.
- [104] A. S. Dorcheh, M. Schütze und M. C. Galetz, *Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air*, Corros. Sci., Jg. 130, S. 261–269, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.006.
- [105] L. Royer et al., *Elaboration and Characterization of the Properties of Refractory Cr Base Alloys, in 5th Forum on new Materials Part A*, 2010, S. 46–52, doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.72.46.
- [106] M. P. Brady, P. F. Tortorelli und L. R. Walker, *Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys*, Mater. High Temp., Jg. 17, Nr. 2, S. 235–241, 2000, doi: 10.1179/mht.2000.17.2.009.

- [107] M. P. Brady et al., *Oxidation Behavior of Cr₂N, CrNbN, and CrTaN Phase Mixtures Formed on Nitrated Cr and Laves-Reinforced Cr Alloys*, *Oxid. Met.*, Jg. 61, 5/6, S. 379–401, 2004, doi: 10.1023/B:OXID.0000032330.95411.ec.
- [108] M. P. Brady et al., *Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites*, *Intermetallics*, Jg. 8, 9-11, S. 1111–1118, 2000, doi: 10.1016/S0966-9795(00)00046-7.
- [109] S. Obert et al., *The Creep and Oxidation Behaviour of Pesting-Resistant (Mo,Ti)₅Si₃-Containing Eutectic-Eutectoid Mo-Si-Ti Alloys*, *Metals*, Jg. 11, Nr. 1, S. 169, 2021, doi: 10.3390/met11010169.
- [110] L. Spieß et al., *Beugung von Röntgenstrahlung*, in *Moderne Röntgenbeugung*, L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 41–94.
- [111] J. B. Nelson und D. P. Riley, *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*, *Proc. Phys. Soc.*, Jg. 57, S. 160–177, 1945.
- [112] L. Spieß et al., *Zellparameterbestimmung*, in *Moderne Röntgenbeugung*, L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 275–290.
- [113] L. Spieß et al., *Methoden der Röntgenbeugung*, in *Moderne Röntgenbeugung*, L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 167–234.
- [114] J. Bernardi, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, in *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A Compendium, Volume 1: Part I: Ex vivo biological imaging*, A. Walter, J. G. Mannheim und C. J. Caruana, Hg., IOP Publishing, 2021.
- [115] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott und D. C. Joy, Hg. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [116] J. J. Friel und C. E. Lyman, *X-ray mapping in electron-beam instruments*, *Microsc Microanal.*, Jg. 12, Nr. 1, S. 2–25, 2006, doi: 10.1017/S1431927606060211.
- [117] AMETEC Inc. *Periodic table*. <https://www.edax.com/resources/periodic-table> (Zugriff am: 30. August 2023).
- [118] C. A. Schneider, W. S. Rasband und K. W. Eliceiri, *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*, *Nat Methods*, Jg. 9, Nr. 7, S. 671–675, 2012. doi: 10.1038/nmeth.2089.

- [119] K. Ioroi et al., *Melting Point of Pure Cr and Phase Equilibria in the Cr-Si Binary System*, J. Phase Equilib. Diffus., Jg. 43, Nr. 2, S. 229–242, 2022, doi: 10.1007/s11669-022-00954-9.
- [120] K. Taneichi et al., *Oxidation or Nitridation Behavior of Pure Chromium and Chromium Alloys Containing 10 mass%Ni or Fe in Atmospheric Heating*, Mater. Trans., Jg. 47, Nr. 10, S. 2540–2546, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.2540.
- [121] P. Berthod, *Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy*, Oxid. Met., Jg. 64, 3-4, S. 235–252, 2005, doi: 10.1007/s11085-005-6562-8.
- [122] M. P. Brady et al., *Intermetallic reinforced Cr alloys for high-temperature use*, Mater. High Temp., Jg. 16, Nr. 4, S. 189–193, 1999, doi: 10.1179/mht.1999.018.
- [123] M. P. Brady, P. F. Tortorelli und L. R. Walker, *Water Vapor and Oxygen/Sulfur-Impurity Effects on Oxidation and Nitridation in Single- and Two-Phase Cr–Nb Alloys*, Oxid. Met., Jg. 58, 3/4, S. 297–318, 2002. doi: 10.1023/A:1020154620928.
- [124] P. Pfizenmaier et al., *Tensile Creep Properties of Cr-Si Alloys at 980 °C in Air—Influence of Ge and Mo Addition*, Metals, Jg. 11, Nr. 7, S. 1072, 2021, doi: 10.3390/met11071072.
- [125] A. S. Ulrich, *Entwicklung von ausscheidungshärtbaren Cr-Si-Basis-Legierungen für Hochtemperaturanwendungen: Mikrostruktur und Oxidation*, 1. Aufl. (Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts Band 20). Düren: Shaker, 2020.
- [126] L. Royer et al., *On the Oxidation and Nitridation of Chromium at 1300 °C*, Oxid. Met., Jg. 74, 1-2, S. 79–92, 2010, doi: 10.1007/s11085-010-9198-2.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Turbinenschaufel mit Kühlluftkanälen. Mit freundlicher Genehmigung von MTU Aero Engines.....	1
Abbildung 1.2:	Vergleich der Schmelztemperaturen und der Dichte von Refraktärmetallen und Nickel [8].....	2
Abbildung 2.1:	Berechnete Phasendiagramme der binären Systeme Cr-Mo, Mo-Si und Si-Cr. Phasenfelder von A2-Mischkristallen sind blau hinterlegt, Phasenfelder von A15-Siliziden sind rot hinterlegt. Die bei 1200 °C mit Kreuzen markierten Löslichkeitsgrenzen werden nachfolgend zur Konstruktion des isothermen Schnitts bei 1200 °C verwendet.....	6
Abbildung 2.2:	Kristallstrukturen von a) $(Cr,Mo)_{ss}$ (A2) und b) $(Cr,Mo)_3Si$ (A15) die Gitterplätze der Metallatome können von Cr und Mo besetzt werden.	7
Abbildung 2.3:	Kubische Gitterparameter bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung in a) Mo-Cr [23, 39] und b) Mo_3Si-Cr_3Si [48].....	8
Abbildung 2.4:	Konstruktion des isothermen Schnitts bei 1200 °C durch Interpolation zwischen den Stabilitätsgrenzen von A2 und A15 in den binären Phasendiagrammen bei 1200 °C.....	10
Abbildung 2.5:	Projektion der Atompositionen in der σ -Phase auf die (001)-Ebene nach Ref. [59]	11
Abbildung 2.6:	Legierungszusammensetzungen, bei denen die σ -Phase in Ref. [56] als Gefügebestandteil nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen nachgewiesen wird.	13
Abbildung 2.7:	Ellingham-Richardson Diagramm für die Bildung von ausgewählten Metalloxiden. Aus Ref. [62]	15
Abbildung 2.8:	a) Selektive Oxidation von B und Bildung einer schützenden B_xO_y Deckschicht, b) Bildung einer A_aO_b Deckschicht mit innerer Oxidation von B. Entnommen aus [62]	17
Abbildung 2.9:	Verlauf typischer Massenänderungskurven für verschiedene Oxidationsmechanismen.....	20
Abbildung 2.10:	Übersicht über die Oxidationsmechanismen von Mo-Si-B Legierungen abhängig von deren Si-Gehalt und der Temperatur [20].	23
Abbildung 2.11:	Mechanismus der Bildung einer Cr_2N Schicht unter der Deckschicht in Folge von Rissen in der Oxidschicht. Entnommen aus [76]	28
Abbildung 3.1:	Zyklenschema nach Ref. [109] Nach einer, zehn und einhundert Stunden Oxidation (rote Markierungen) wurden Proben zur Schichtdickenanalyse entnommen.....	30
Abbildung 4.1:	Isothermer Schnitt des Cr-Mo-Si-Systems bei 1200 °C. Die farbigen Symbole kennzeichnen die Zusammensetzungen der vorgestellten Legierungen. Der Stabilitätsbereich der σ -Phase nach Ref. [56] ist als grüner Balken eingetragen. Das grüne Oval umrandet den Bereich, für den in Ref. [56] die σ -Phase als ein Gefügebestandteil nachgewiesen wird (vgl. Kapitel 2.1.2).	37

Abbildung 4.2:	BSE-Aufnahmen der Gefüge der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im AC-Zustand mit Zuordnung der Kontrastbereiche zu den Phasen.	38
Abbildung 4.3	Röntgendiffraktogramme der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im AC-Zustand mit Zuordnung der Phasen zu den Beugungsmaxima entsprechend der Legenden.	39
Abbildung 4.4:	BSE-Aufnahmen der Gefüge der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im HT-Zustand mit Zuordnung der Kontrastbereiche zu den Phasen.	41
Abbildung 4.5:	Röntgendiffraktogramme der Legierungen I-IV (Tabelle 4.1) im HT-Zustand mit Zuordnung der Phasen zu den Beugungsmaxima entsprechend der Legenden.	42
Abbildung 4.6:	Änderung der kubischen Gitterparameter a_{A2} und a_{A15} in Abhängigkeit des Cr-Gehalts. Die Referenzlinien basieren auf Ref. [23, 39] und Ref. [48]. Gitterparameter der Legierungen sind im AC- (offene Symbole) und HT-Zustand (gefüllte Symbole) eingetragen. Die mittels EDX ermittelten Cr-Anteile, sind am unteren Rand des Diagramms eingetragen.	43
Abbildung 4.7:	Gefügeaufnahmen und Röntgendiffraktogramme von Cr-32,2Mo-13,5Si. a) BSE-Aufnahme im AC-Zustand b) Röntgendiffraktogramm im AC-Zustand, c) REM-BSE- und STEM-HAADF-Aufnahme im HT-Zustand, d) Röntgendiffraktogramm im HT-Zustand. Die Abbildungen sind teilweise in Ref. [58] veröffentlicht.	52
Abbildung 4.8:	Zusammenfassung der Stabilitätsbereiche in Cr-32,2Mo-13,5Si inkl. Nennzusammensetzung der σ -Phase. Das grüne Dreieck markiert die Nennzusammensetzung der σ -Phase. Der halbtransparent grün hinterlegte Bereich zeigt den Zusammensetzungsbereich der Seigerungen im Gusszustand der σ -Phase. Zum Vergleich ist der in Ref. [56] angegebene Stabilitätsbereich von σ bei 1500 °C als horizontale Linie eingezeichnet. Die Zusammensetzungen und Standardabweichungen der A2 und A15-Phase nach der Zerfallsreaktion durch die Wärmebehandlung sind in rot und blau markiert. Die Abbildung ist in Ref. [58] veröffentlicht.	56
Abbildung 4.9:	a) Probenstücke eines zersprungenen Schmelzknopfs in der Kammer des Lichtbogenofens. b) Makroskopisches Erscheinungsbild der Probenoberfläche von Cr-32,2Mo-13,5Si im Gusszustand.	58
Abbildung 4.10:	a) Makroskopische Probenaufnahmen nach 100 h Oxidation bei 800 °C, 1100 °C und 1200 °C und spezifische Massenänderung durch zyklische Oxidation in Luft bis 100 h bei b) 800 °C, c) 1100 °C und d) 1200 °C. Die Abbildungen sind in Ref. [58] veröffentlicht.	60
Abbildung 4.11:	BSE-Aufnahmen (Übersicht links, Vergrößerung rechts) der Oxidschichten auf Cr-32,2Mo-13,5Si nach 100 h zyklischer Oxidation bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C. Für 1200 °C ist außerdem die Schicht nach 10 h Oxidation abgebildet.	62
Abbildung 4.12:	EDX-Elementkarten für Mo (rot), Si (grün), Cr (gelb) und O (violett) der Oxidschichten auf Cr-32,2Mo-13,5Si nach 100 h bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C. Durchgezogene Linien kennzeichnen die Oxidschicht (inkl innerer Oxidation in c)), gestrichelte Linien unterhalb der Oxidschicht kennzeichnen den Bereich der Cr-Verarmung. In c) ist der Bereich innerer Oxidation ebenfalls mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet.	63
Abbildung 4.13:	Röntgendiffraktogramme der Probenoberflächen von Cr-32,2Mo-13,5Si nach zyklischer Oxidation für 100 h bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C.	65

Abbildung 4.14:	Gitterparameter oberflächennaher Substratphasen nach zyklischer Oxidation. Die Abbildungen sind in Ref. [58] veröffentlicht.....	66
Abbildung 4.15:	Schematischer Aufbau der Oxidschichten nach 100 h bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C, die Phasen sind in den jeweiligen Schemata definiert.....	68
Abbildung 4.16:	Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Oxidationszeit, mit individuell angepasstem Wachstumsexponenten n	71
Abbildung 4.17:	Oxidationskonstanten von Cr-32,2Mo-13,5Si und Cr ₂ O ₃ -Bildnern aus [31, 98, 108, 120, 121] und pestingbeständigem Mo-20Si-52,8Ti [22]. a) Experimentell ermittelte und mit Hilfe von Gleichung (22) umgerechnete, schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstanten $k_{d,2}$ und $k_{d,2}^*$. b) Massenänderungsbezogene parabolische Oxidationskonstanten.	74
Abbildung 4.18:	Vergleich zwischen experimenteller Massenänderung und dem mit Hilfe von Gleichung (22) aus der Schichtdickenzunahme der Cr ₂ O ₃ -Schicht berechneten Massenänderungsverlauf von Cr-32,2Mo-13,5Si bei a) 800 °C, b) 1100 °C und c) 1200 °C.....	76
Abbildung 5.1:	Isothermer Schnitt durch das ternäre System Cr-Mo-Si bei 1200 °C, die Zusammensetzungen der Mischkristalllegierungen sind in rot bzw. blau dargestellt, die schwarzen Quadrate zeigen die in Kapitel 4 diskutierten Legierungen.	77
Abbildung 5.2:	a) REM-BSE-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von Cr-37,2Mo im AC-Zustand	78
Abbildung 5.3:	a)REM-BSE-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von Cr-36,1Mo-3Si im AC-Zustand.	78
Abbildung 5.4:	Gitterparameter der Mischkristalllegierungen (rot und blau) im Gusszustand und im oberflächennahen Bereich nach Oxidation (türkis)	80
Abbildung 5.5:	Massenänderungskurven von Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si für zyklische Oxidationsversuche bei a, b) 800°C und c, d) 1100 °C.....	82
Abbildung 5.6:	a, b) Makroaufnahmen der Proben Cr-37,2Mo bzw. Cr-36,1Mo-3Si nach der Oxidation, c, d) BSE-Aufnahmen der Oxidschichten und e, f) Röntgendiffraktogramme nach 100 h bei 800 °C.....	84
Abbildung 5.7:	EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-37,2Mo) nach 100 h bei 800 °C, Farbgebung wie in der Abbildung erläutert.....	85
Abbildung 5.8:	EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-36,1Mo-3Si) nach 100 h bei 800 °C, Farbgebung wie in der Abbildung erläutert,.....	86
Abbildung 5.9	Oxidation von Cr-36,1Mo-3Si bei 1100 °C a) Fotos der Oxidationsproben, b) BSE-Aufnahme der Oxidschicht nach 100 h, c) Röntgendiffraktogramm nach 100 h....	87
Abbildung 5.10:	EDX-Elementkarten der Oxidschicht (auf Cr-36,1Mo-3Si) nach 100 h bei 1100 °C. Farbgebung wie in der Abbildung erläutert. In den Elementkarten von Cr und Mo ist der Cr-verarmte Bereich unter der Oxidschicht gekennzeichnet. Die gestrichelte dünne Linie im unteren Bildbereich der Elementkarten kennzeichnet den Übergang zwischen dem Bereich in dem an der Korngrenze Si-Oxid auftritt und dem Bereich darunter, in dem an der Korngrenze Silizidpartikel vorliegen.	89
Abbildung 5.11:	Schematischer Aufbau der Oxidschichten nach 100 h von a) Cr-37,2Mo bei 800 °C, b) Cr-36,1Mo-3Si bei 800 °C und c) Cr36,1Mo-3Si bei 1100 °C.....	91

Abbildung 5.12:	Schichtdickenwachstum. Anpassungen für das Wachstumsgesetz mit variablem und festem Wachstumsexponenten n	93
Abbildung 5.13:	Zeitliche Entwicklung von Schichtdicke, Cr-Verarmung und innerer Oxidation während der Oxidation von Cr-36,1Mo-3Si bei 1100 °C	95
Abbildung 5.14:	Verhältnis von Schichtbildung durch Cr ₂ O ₃ zu Abdampfung von MoO ₃ (gemäß Gleichung(29)) bei a) 800 °C und b) 1100 °C. c) Menge der als MoO ₃ verdampfenden Mo-Ionen	98
Abbildung 10.1:	BSE-Aufnahme des Gefüges einer Charge der Legierung Cr-32,2Mo-13,5Si mit 80 g Einwaagemasse nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C für 100 h. Die Wärmebehandlung hat einigen Probenbereichen nicht zu einer Umwandlung der σ -Phase in (Cr,Mo) _{ss} und (Cr,Mo) ₃ Si geführt.....	117
Abbildung 10.2:	Relative Massenänderung der Legierung Cr-32,2Mo-13,5Si in zyklischen Oxidationsversuchen bis 300 h. a) bei 800 °C b) bei 1100 °C. Es ist zu beachten, dass zwischen 100 h und 300 h nur jeweils eine Probe oxidiert wurde.	117
Abbildung 10.3:	BSE-Aufnahme des Gefüges der Legierung Cr-32,2Mo nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 200 h. Die Wärmebehandlungparameter sind zur Homogenisierung des Gefüges nicht ausreichend.	118
Abbildung 10.4:	Oxidschichten auf der Legierung Cr-32,2Mo nach Oxidation bei 800 °C für a) 1 h und b) 10 h. Bis 10 h wird keine Ablösung der Schicht vom Substrat festgestellt. Die unterschiedliche Skalierung der Abbildungen a) und b) ist zu beachten.	118

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Diffusionskoeffizienten von Cr und O in Cr ₂ O ₃ bei 1050 °C	25
Tabelle 3.1:	Anregungsenergien E _L für die charakteristische Röntgenstrahlung der K α - und L α -Linien von Cr, Mo, Si und O [117].....	33
Tabelle 4.1:	Zielzusammensetzungen der Legierungen der Gefügestudie	36
Tabelle 4.2:	Legierung Cr-60,2Mo-19,8Si : Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile.....	39
Tabelle 4.3:	Legierung Cr-18,5Mo-11,5Si : Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile.....	44
Tabelle 4.4:	Legierung Cr-52,6Mo-17,4Si : Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile.....	45
Tabelle 4.5:	Legierung 52,8Cr-34,2Mo-13Si : Chemische Zusammensetzung, relatives Cr/Mo Verhältnis, Gitterparameter und Phasenanteile.....	48
Tabelle 4.6:	Anpassung der Legierungszusammensetzung.....	50
Tabelle 4.7:	Chemische Zusammensetzung der Legierung 54,3Cr-32,2Mo-13,5Si einschließlich REM-EDX-Punkt- und STEM-EDX-Flächenanalysen.....	53
Tabelle 4.8:	Schichtdicken- bzw. Massenänderungsbezogene Oxidationskonstanten.....	72
Tabelle 5.1:	Chemische Zusammensetzung, Gitterkonstanten und kristallographische Dichten von Cr-37,2Mo und Cr-36,1Mo-3Si aus EDX- und XRD-Analysen	79
Tabelle 5.2:	Oxidationskonstanten der Mischkristalllegierungen	93

10 Anhang

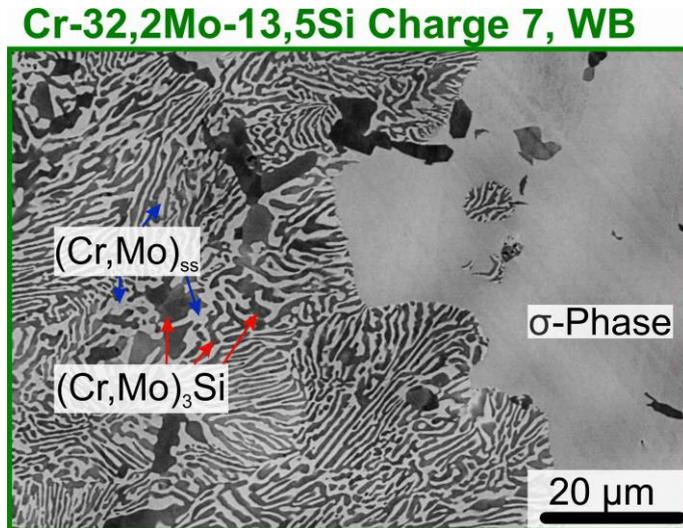


Abbildung 10.1: BSE-Aufnahme des Gefüges einer Charge der Legierung Cr-32,2Mo-13,5Si mit 80 g Einwaagemasse nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C für 100 h. Die Wärmebehandlung hat einigen Probenbereichen nicht zu einer Umwandlung der σ -Phase in $(Cr,Mo)_{ss}$ und $(Cr,Mo)_3Si$ geführt.

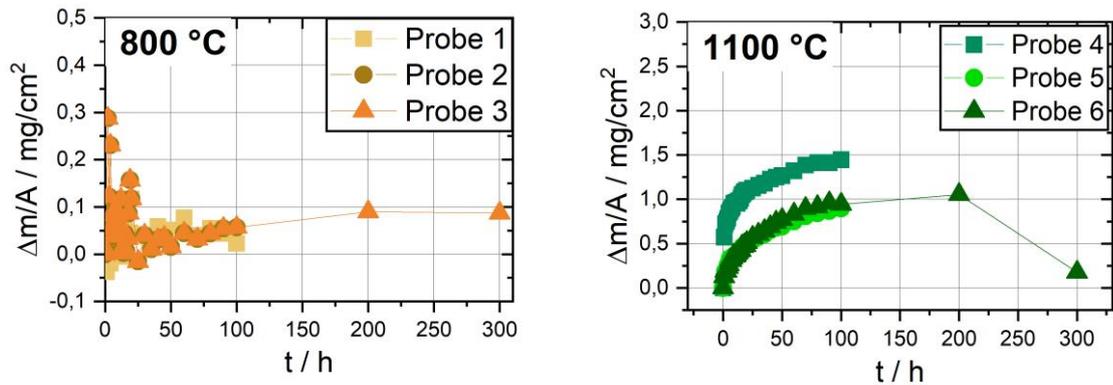


Abbildung 10.2: Relative Massenänderung der Legierung Cr-32,2Mo-13,5Si in zyklischen Oxidationsversuchen bis 300 h. a) bei 800 °C b) bei 1100 °C. Es ist zu beachten, dass zwischen 100 h und 300 h nur jeweils eine Probe oxidiert wurde.

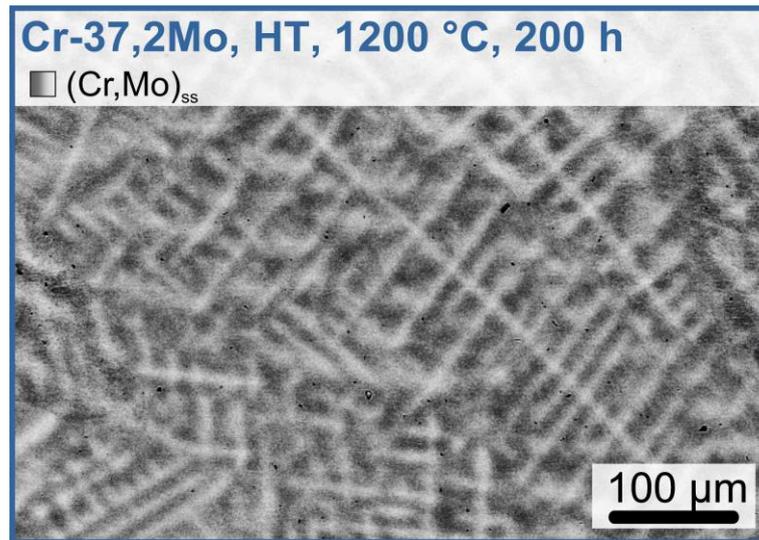


Abbildung 10.3: BSE-Aufnahme des Gefüges der Legierung Cr-32,2Mo nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 200 h. Die Wärmebehandlungsparameter sind zur Homogenisierung des Gefüges nicht ausreichend.

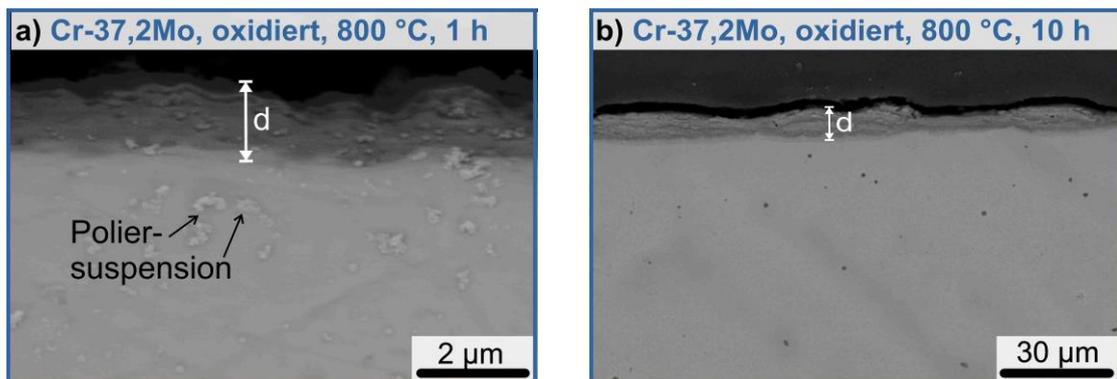


Abbildung 10.4: Oxidschichten auf der Legierung Cr-32,2Mo nach Oxidation bei 800 °C für a) 1 h und b) 10 h. Bis 10 h wird keine Ablösung der Schicht vom Substrat festgestellt. Die unterschiedliche Skalierung der Abbildungen a) und b) ist zu beachten.

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier meinen besonderen Dank für die Ermöglichung dieser Forschungsarbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs und sein besonderes Engagement für den Fortschritt der Arbeit aussprechen. Ich bedanke mich für sein stets rasches und detailliertes Feedback zu Abstracts und Manuskripten und für die Möglichkeit, Erfahrungen auf Fachkonferenzen zu sammeln. Des Weiteren möchte ich mich bei Priv.-Doz. Dr. Mathias Galetz für die engagierte Unterstützung und die Diskussionen zu meinen Forschungsergebnissen bedanken, die maßgeblich zur Entwicklung der wissenschaftlichen Fragestellung der vorliegenden Dissertation beigetragen haben. Weiterhin bedanke ich mich für die stets angenehme Zusammenarbeit und die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Alexander Kauffmann, der mich während meiner gesamten Promotionszeit unterstützt und mir wertvolle, fundierte, wissenschaftliche Hilfestellung und Anleitung gegeben hat. Seine intensive Betreuung und vielen Ratschläge haben wesentlich zur Entwicklung meiner wissenschaftlichen Fähigkeiten beigetragen. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Kauffmann außerdem für die Durchführung zahlreicher mikroskopischer Untersuchungen am Campus Nord und seine ausführliche Rückmeldung zu Abstracts, Manuskripten und Präsentationen.

Meinen herzlichen Dank möchte ich an die KollegInnen am Institut für Angewandte Materialien (IAM) und speziell den KollegInnen der Abteilung Physikalische Metallkunde (PhM) richten. Ich danke besonders Dr. Daniel Schliephake, Dr. Sascha Seils, Dr. Hans Chen, Dr. Camelia Schulz, Dr. Susanne Obert, Dr. Aditya Srinivasan Tirunilai, Dr. Stephan Laube, Georg Winkens und Marcel Münch für zahlreiche Geräteeinweisungen, experimentelle Unterstützung, zahllose wissenschaftliche Diskussionen und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit. Dr. Sascha Seils möchte ich für die geduldige Betreuung meiner Bachelorarbeit danken, mit der meine Zeit in der Abteilung PhM begann. Bei Dr. Sascha Seils und Dr. Hans Chen bedanke ich mich für die Anleitung während meiner Zeit als Hiwi und für die große Unterstützung bei allen fachlichen und organisatorischen Fragen auch nach ihrem Ausscheiden aus dem IAM-WK. Bei Dr. Michael Kellner bedanke ich mich für die Betreuung meiner Masterarbeit, durch die ich Einblicke in die Phasenfeldsimulation bekommen habe. Ich möchte mich allen technischen MitarbeiterInnen des IAM-WK für ihre vielfältige Unterstützung bedanken, insbesondere bei Michaela Nagel für ihren unermüdlichen Einsatz in der Metallographie. Ich danke außerdem den MitarbeiterInnen der Werkstatt. Besonders gedankt seien Thomas Eble und Tim Bubbers für die Erodierarbeiten. Weiterhin haben etliche Studierende zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen, die ich bei der Erstellung ihrer Abschlussarbeit betreut oder die mich als studentische Hilfskraft bei der Durchführung von

Experimenten unterstützt haben: Nikolas Franke, Bonita Beichert, Angela Ganza, Charlotte Wehnes, Valentina Vergara, Claudia Ketcham, Lena Kramer, Yushi Yang und Josh Baston.

Zahlreiche Einrichtungen am KIT haben zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Ich danke der KNMF und dem ITEP, insbesondere Dr. Alexandra Jung, für die Möglichkeit der Rasterelektronenmikroskopie. TT.-Prof. Dr. Yolita Eggeler und Hemanth Thota vom LEM danke ich für die Durchführung der Transmissionselektronenmikroskopie.

Ich danke der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung durch das Graduiertenkolleg GRK 2561 MatCom-ComMat und den KollegInnen, die ich im Rahmen des GRK kennenlernen durfte. Besonders danke ich Katharina Beck und Nathalie Thor für die motivierte Zusammenarbeit, wissenschaftliche Diskussionen und freundschaftliche Verbundenheit.

Ich hatte das besondere Glück immer von vielen netten Menschen umgeben zu sein, die meine Zeit am IAM-WK und Außerhalb unvergesslich gemacht haben. Die KollegInnen der FuB haben mich nicht nur in ihre Mittagessensrunde aufgenommen, sondern auch immer bereitwillig auf meinen Hund Chitto aufgepasst. Besonderem Dank bin ich Dr. Fabian Mühl und Katharina Mühl verpflichtet, die Chitto immer aufgenommen haben, wenn ich unterwegs war. Ich danke allen meinen FreundInnen, die ich durch das Studium, den Hochschulsport und während der Promotionszeit kennengelernt habe, für das gemeinsame Lernen, die gemeinsamen Unternehmungen und die moralische Unterstützung. Mein ganz besonderer Dank geht an Jan Wachter, Lukas Rossel, Sonja Marahrens und Antje Dollmann ohne deren Freundschaft ich nicht da wäre, wo ich heute bin. Ich danke Friederike Renner und ihrer Familie für die langjährige Freundschaft und das Gefühl immer willkommen zu sein. Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, auf deren Rückhalt ich mich immer verlassen kann, insbesondere danke ich meinen Eltern, die mein Studium ermöglicht und immer an mich geglaubt und mich unterstützt haben.

Publikationsliste

- Beck, Katharina; Hinrichs, Frauke; Oskay, Ceyhun; Ulrich, Anke S.; Heilmaier, Martin; Galetz, Mathias C. (2023): *Chromium Diffusion Coatings for Mo-Based Silicides to Improve Their Oxidation Resistance*. In: *Coatings* 13 (10), S. 1712. DOI: 10.3390/coatings13101712.
- Hinrichs, Frauke; Kauffmann, Alexander; Schliephake, Daniel; Seils, Sascha; Obert, Susanne; Ratschbacher, Karin et al. (2021): *Flexible Powder Production for Additive Manufacturing of Refractory Metal-Based Alloys*. In: *Metals* 11 (11), S. 1723. DOI: 10.3390/met11111723.
- Hinrichs, Frauke; Kauffmann, Alexander; Tirunilai, Aditya Srinivasan; Schliephake, Daniel; Beichert, Bonita; Winkens, Georg et al. (2022): *A novel nitridation- and pesting-resistant Cr-Si-Mo alloy*. In: *Corros. Sci.* 207, S. 110566. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110566.
- Hinrichs, Frauke; Kellner, Michael; Hötzer, Johannes; Nestler, Britta (2020): *Calibration of a concentration-driven nucleation mechanism for phase-field simulations of eutectic and off-eutectic compositions in AlCu-5Ag*. In: *Scr. Mater.* 186, S. 89–94. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.05.018.
- Obert, Susanne; Kauffmann, Alexander; Pretzler, Rupert; Schliephake, Daniel; Hinrichs, Frauke; Heilmaier, Martin (2021): *The Creep and Oxidation Behaviour of Pesting-Resistant (Mo,Ti)₅Si₃-Containing Eutectic-Eutectoid Mo-Si-Ti Alloys*. In: *Metals* 11 (1), S. 169. DOI: 10.3390/met11010169.
- Seils, S.; Kauffmann, Alexander; Hinrichs, F.; Schliephake, D.; Boll, T.; Heilmaier, M. (2020): *Temperature dependent strengthening contributions in austenitic and ferritic ODS steels*. In: *Mater. Sci. Eng., A* 786, S. 139452. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139452.
- Tirunilai, Aditya Srinivasan; Hinrichs, Frauke; Schliephake, Daniel; Engstler, Michael; Mücklich, Frank; Obert, Susanne et al. (2022): *Phase Continuity, Brittle to Ductile Transition Temperature, and Creep Behavior of a Eutectic Mo-20Si-52.8Ti Alloy*. In: *Adv. Eng. Mater.* 24 (11), S. 2200918. DOI: 10.1002/adem.202200918