

Erforschung des Einflusses von Nickel, Silizium und Yttrium auf die Mikrostruktur und das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Cr-Legierungen

KATHARINA ESLEBEN



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 26/2020
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



Katharina Esleben

Erforschung des Einflusses von Nickel, Silizium und Yttrium auf die
Mikrostruktur und das Hochtemperaturoxidationsverhalten von
Co-Re-Cr-Legierungen

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

Dissertation, Universität Siegen, 2020

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

© Copyright Katharina Esleben 2020
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2020
Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

urn:nbn:de:hbz:467-17548
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/1754>
<https://doi.org/10.25819/ubsi/6787>
ISSN 2193-5114

**Erforschung des Einflusses von Nickel, Silizium und Yttrium
auf die Mikrostruktur und das
Hochtemperaturoxidationsverhalten von
Co-Re-Cr-Legierungen**

genehmigte
DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Katharina Esleben, M.Sc.
aus Eslohe

eingereicht bei der
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen
Siegen 2020

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Korreferent: Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. B. Gorr

Tag der mündlichen Prüfung: 06. November 2020

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ für die Bereitstellung eines interessanten Forschungsthemas und der Möglichkeit einer Promotion. Zudem danke ich meinem Doktorvater für die Schaffung erstklassiger Arbeits- und Forschungsbedingungen, die vielseitigen Erlebnisse und nachhaltigen Erfahrungen während dieser Zeit und der steten hilfreichen Unterstützung. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Joachim Rösler danke ich herzlichst für die angenehme Zusammenarbeit und fachlichen Anregungen im Rahmen des Forschungsprojekts.

Meiner Arbeitsgruppenleiterin Frau Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr danke ich besonders für die Hilfe und fachliche Kompetenz, die maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat. Ich verdanke ihr nicht nur konstruktive Gespräche und Anregungen, sondern auch moralische Unterstützung und Motivation.

Meinem Projektpartner Dr.-Ing. Debashis Mukherji danke ich für die Herstellung der Proben, den interessanten Diskussionen und fachlichen Erfahrungen als langjähriger „Co-Re-Experte“. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer für die Hilfe bei technischen Problemstellungen und der sauerländischen Unterstützung am Lehrstuhl. Ebenfalls möchte ich mich bei den studentischen Mitarbeitern J.T. Hartmann und N. Carrion Saldaña für ihre hervorragende Mitarbeit bedanken.

Ein ganz herzlicher Dank gilt meinem „wissenschaftlichen Bruder“ Herrn M.Sc. Franz Müller für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit, das gemeinsame Grübeln über σ - und Laves-Phasen sowie den gegenseitigen Ansporn. Für das familiäre Arbeitsklima und die Motivation zum Überwinden von Frustrationsphasen bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Kollegen Lisa Wiederstein, Dipl.-Ing. Sven Brück, Dr.-Ing. Dirk Simon, M.Sc. Franz Müller, Dr.-Ing. Katharina Diehl, M.Sc. Kai Fota und M.Sc. Matthias Weber, die mir in dieser Zeit sehr ans Herz gewachsen sind und dazu beigetragen haben, dass ich mit Freude an meine Zeit am Lehrstuhl zurückblicke.

Bei meinem Mann Martin möchte ich mich in ganz besonderem Maße bedanken, da er mich über die gesamte Zeit unterstützt hat, meine Zweifel ausräumte und trotz aller Hürden immer bedingungslos liebt. Ohne diesen Ruhepol wäre meine hibbelige Art nicht zu kompensieren. Ein

weiterer ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die meinen Weg immer unterstützt und gefördert haben und auf dessen Rückhalt ich immer zählen kann.

Eslohe, im November 2020

Katharina Esleben

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XIX
Symbole und Abkürzungen	XXI
Kurzfassung	XXV
abstract	XXVII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Hochtemperatur-oxidation.....	5
2.1 Thermodynamische Grundlagen.....	5
2.1.1 Grundlagen der chemischen Thermodynamik	5
2.1.2 Computergestützte Thermodynamik- CALPHAD Formalismus.....	7
2.2 Kinetische Grundlagen.....	13
2.3 Diffusion	16
2.3.1 Diffusionsvorgänge/ Transportmechanismen in Metallen und Oxiden	16
2.3.2 Volumen- und Korngrenzendiffusion	23
3 Kenntnisstand zu den Co-(Re)-Legierungen.....	25
3.1 Konventionelle Co-Basislegierungen	25
3.2 Co-Re-Legierungen.....	26
3.2.1 Entwicklungskonzept von Co-Re-Legierungen	26
3.2.2 Herstellung von Co-Re-Legierungen	27
3.2.3 Mikrostruktur von Co-Re-Legierungen	27
3.2.4 Oxidationswiderstand von Co-Re-Legierungen	32
4 Untersuchte Werkstoffe und experimentelle Methoden	43
4.1 Werkstoffe.....	43
4.2 Experimentelle Untersuchungsmethoden	44

4.2.1	Thermogravimetrie	44
4.2.2	Analytische Rasterelektronenmikroskopie	45
4.2.3	Probenzielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl	46
4.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	46
4.2.5	Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-Ray Diffraction)	48
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Anpassung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbank	51
5.1.1	Überarbeitung des kommerziell erworbenen Co-Re-Cr-Datensatzes.....	52
5.1.2	Erweiterung des Co-Re-Cr-Datensatzes um das Element Ni	57
5.1.3	Anpassung und Erweiterung des Co-Re-Cr-Ni-Datensatzes um das Element Si	60
5.2	Mikrostruktur	62
5.2.1	Einfluss von Ni	62
5.2.2	Einfluss von Cr	75
5.2.3	Kombinierter Effekt von Cr und Ni.....	83
5.2.4	Einfluss von Si.....	85
5.2.5	Einfluss von Y	91
5.3	Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit von Co-Re-Cr-Ni- Legierungen	96
5.3.1	Oxidationsverhalten verschiedener Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen	97
5.3.2	Oxidationsverhalten verschiedener Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen	112
5.3.3	Bestimmung des Ni-Effektes auf den effektiven Diffusions- koeffizienten von Cr in Co-Re-Cr-Ni-Legierungen	123
5.4	Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit einer Si-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Legierung	129
5.5	Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit von Y-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen	141
5.5.1	Oxidationsverhalten bei isothermer Versuchsführung	142
5.5.2	Oxidationsverhalten bei zyklischer Versuchsführung	148

6	Zusammenfassende Diskussion	153
6.1	Effekt der chemischen Zusammensetzung auf die Mikrostruktur	153
6.1.1	Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen.....	153
6.1.2	Cr-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen.....	155
6.1.3	Kombinierter Cr- und Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen.....	156
6.1.4	Si-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen	160
6.1.5	Y-Effekt in Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen	160
6.2	Effekt der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten	161
6.2.1	Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen.....	161
6.2.2	Cr-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen.....	166
6.2.3	Si-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen	170
6.2.4	Y-Effekt in Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen	172
6.3	Festlegung einer optimalen Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-Legierungszusammen- setzung für Hochtemperaturanwendungen	175
7	Zusammenfassung und Ausblick	179
8	Literaturverzeichnis	183
9	Anhang	197

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Bearbeitete Arbeitspakete und deren Korrelationen.	3
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung des Konzentrationsbereiches (links) und der Referenzfläche der freien Enthalpie (rechts) nach [15].	13
Abbildung 2.2:	Kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [21].	14
Abbildung 2.3:	Konzentrationsprofil für einen einfach unendlichen Halbraum.	18
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung des numerischen Gitters nach [29].	20
Abbildung 3.1:	Binäres Co-Re-Phasendiagramm (berechnet mit dem Programm FactSage).	27
Abbildung 3.2:	Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen der ternären Legierung Co-17Re-23Cr: (a) Mikrostruktur nach der Homogenisierung [47], (b) Härteeindruck mit Gleitbändern und Mikrorissen [47, 56] und (c) Härteeindruck in einer wärmebehandelten Co-17Re-23Cr-15Ni-Legierung [47, 56].	29
Abbildung 3.3:	REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen der karbidhaltigen Legierungen nach der Homogenisierung: (a) und (c) Co-17Re-23Cr-2,6C und (b) und (d) Co-17Re-23Cr-1,2Ta-2,6C [54].	31
Abbildung 3.4:	Differenzierte Kriechkurven der Legierungen Co-17Re-23Cr, Co-17Re-23Cr-2,6C-0,02B und Co-17Re-23Cr-1,2Ta-2,6C-0,02B. Die Ergebnisse stammen aus Kriechversuchen mit konstanter Kraftführung bei einer Temperatur von 1100°C und anfänglichen Spannung von 50 MPa [55].	32
Abbildung 3.5:	(a) REM-Querschliffaufnahme der für 1h bei 1000°C oxidierten Legierung Co-17Re und (b) Vergleich der Masseverluste der binären und ternären Co-Re-(Cr)-Legierungen nach 72h Oxidation an Luft bei 1000°C [63].	34
Abbildung 3.6:	REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten ternären Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr und (b) Co-17Re-30Cr [64].	34
Abbildung 3.7:	Oxidationskinetiken der Modelllegierungen Co-17Re-23Cr-xSi bei 1000°C an Luft [63].	35

Abbildung 3.8:	REM-Querschliffaufnahme der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-25Cr-2Si [73].....	37
Abbildung 3.9:	REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-5Al und (b) Co-17Re-23Cr-10Al [73].....	38
Abbildung 3.10:	(a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach der Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C (SAT), (b) Oxidationskinetiken der Ni-freien und Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierung für 24h bei 1000°C an Luft. Die Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni wurde dabei nach zwei unterschiedlichen Wärmebehandlungen getestet; Co-17Re-23Cr-15Ni beschreibt den Zustand einer Standard-Homogenisierung während SAT eine zusätzliche Wärmbehandlung für 4h bei 1050°C kennzeichnet und (c) vergrößerte Darstellung der Oxidationskinetiken der beiden Co-17Re-23Cr-15Ni-Legierungen im anfänglichen Oxidationsstadium [76].....	40
Abbildung 3.11:	REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni: (a) Standardwärmbehandlung vor Oxidation und (b) zusätzliche Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C vor Oxidation.....	41
Abbildung 4.1:	(a) Schematischer Aufbau der verwendeten thermogravimetrischen Messapparatur und (b) schematische Funktionsweise der Magnetschwebewaage der Fa. TA Instruments.....	45
Abbildung 4.2:	Mittels Ionenstrahl präparierte TEM-Lamelle aus einer Oxidschicht gewachsen auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni.	46
Abbildung 4.3:	Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie (nach [77]).....	47
Abbildung 5.1:	Ternäres Phasendiagramm des Systems Co-Re-Cr bei 1000°C laut (a) Sokolovskaya et al. [78] und (b) thermodynamischer Berechnungen mittels des kommerziell erworbenen Datensatzes und der Software FactSage sowie Mikrostrukturaufnahmen der Legierung Co-17Re-23Cr nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C in Argon: (c) REM-Aufnahme und (d) EBSD-Graubild und Phasenkarte.	54

- Abbildung 5.2: Thermodynamische Berechnungen des ternären Co-Re-Cr-Phasendiagramms für 1000°C mittels unterschiedlicher Modellierungen der σ -Phase aus [84]: (a) $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$, (b) $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Co,Cr,Re})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$ und (c) $(\text{Co,Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{18}$ 56
- Abbildung 5.3: Thermodynamische Berechnungen des quasibinären Co-17Re-xCr-Phasendiagramms mithilfe der Software FactSage: (a) Verwendung des kommerziell erworbenen Datensatzes und (b) Verwendung der überarbeiteten Version des kommerziell erworbenen Datensatzes. Die Soliduslinie ist jeweils rot gekennzeichnet. 57
- Abbildung 5.4: Gegenüberstellung des ternären Cr-Ni-Re-Phasendiagramms bei 973K: (a) berechnet mit dem angepassten und erweiterten Co-Re-Cr-Ni-Datensatz mithilfe der Software FactSage und (b) Ergebnis von Huang und Chang [93]. 59
- Abbildung 5.5: Quasibinäres Phasendiagramm des Legierungssystems Co-17Re-18Cr-xNi berechnet mithilfe des überarbeiteten und erweiterten Datensatzes in FactSage. Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Mikrostrukturergebnisse sind zusätzlich eingefügt. 60
- Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr [63], (b) Co-17Re-23Cr-8Ni, (c) Co-17Re-23Cr-15Ni und (d) Co-17Re-23Cr-25Ni. 63
- Abbildung 5.7: STEM-HAADF-Aufnahmen (die rechteckigen Markierungen kennzeichnen den für die EDX-Quantifizierung verwendeten σ - und Matrixphasenbereich) und Elementverteilungsbilder der Legierungen nach der Homogenisierung: (a) Co-17Re-23Cr-15Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni. 65
- Abbildung 5.8: (S)TEM-Analyse der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung: (a) STEM-HAADF-Aufnahme, (b) Beugungsmuster des in (a) rund markierten Bereiches der σ -Phase und (c) Beugungsmuster des in (a) rund markierten Bereiches der Matrixphase. 66

Abbildung 5.9:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einem kontinuierlichen Aufheizen unter Argon-Atmosphäre bis: (a) 850°C, (b) 1075°C und (c) 1200°C (Heizrate 5K/min).....	67
Abbildung 5.10:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1100°C an Luft der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni.....	68
Abbildung 5.11:	EBSD-Analyse der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einer Wärmebehandlung von 2h bei 1000°C an Luft: (a) Graubild und (b) Phasenkarte.	69
Abbildung 5.12:	Veränderung der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur während des Aufheizens unter Verwendung einer Heizrate von 5K/min bestimmt aus Neutronenbeugungsergebnissen der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni nach [105] und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni nach [106].	71
Abbildung 5.13:	Thermodynamische Berechnungen unter Verwendung der Software FactSage der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.	73
Abbildung 5.14:	Entwicklung des σ -Phasenanteils in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungszeit bei 1000°C an Luft bei isothermer Versuchsführung in den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni.	74
Abbildung 5.15:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C und anschließend 24h bei 1300°C: (a) Co-17Re-23Cr-15Ni, (d) Co-17Re-23Cr-25Ni und REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C und anschließend 24h bei 1400°C: (b) + (c) Co-17Re-23Cr-15Ni und (e) + (f) Co-17Re-23Cr-25Ni.....	75
Abbildung 5.16:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung der Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.	77

Abbildung 5.17:	Thermodynamische Berechnungen des σ -Phasenanteils in den Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-8Ni in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung der Software FactSage.	78
Abbildung 5.18:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni nach einem kontinuierlichen Aufheizen unter Argon-Atmosphäre bis: (a)+(b) 900°C, (c) 1100°C und (d) 1200°C (Heizrate 5K/min).	79
Abbildung 5.19:	Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni mithilfe der Software FactSage.....	81
Abbildung 5.20:	(a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft und (b) Veränderung des σ -Phasenanteils in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungszeit.	82
Abbildung 5.21:	STEM-HAADF-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni nach einer Wärmebehandlung von 24h bei 1000°C an Luft.....	83
Abbildung 5.22:	Thermodynamische Berechnungen der: (a) kritischen Cr-Konzentration zur Bildung der σ -Phase bei 1000°C in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi und (b) $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Phasentransformationstemperatur in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration für das Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi (y: 0, 15, 25 At.%).	85
Abbildung 5.23:	(a) und (b) REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (c) Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni (oben) und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si (unten) nach der Homogenisierung.	86

- Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C an Luft und (c) Vergleich der σ -Phasenanteile nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C und im Gleichgewichtszustand (berechnet mit der Software FactSage) der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si. 88
- Abbildung 5.25: Berechnetes quasibinäres Phasendiagramm des Legierungssystems Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi unter Verwendung der Software FactSage..... 89
- Abbildung 5.26: STEM-HAADF-Aufnahme und Elementverteilungsbilder der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Wärmebehandlung von 24h bei 1000°C an Luft. 90
- Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung und einer zusätzlichen Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y..... 92
- Abbildung 5.28: (a) Binäres Co-Y-Phasendiagramm [116] und (b) ternäres Co-Re-Y-Phasendiagramm bei 600°C [117]. 93
- Abbildung 5.29: Röntgendiffraktogramm der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nach der Homogenisierung und einer Wärmebehandlung von 48h bei 1450°C. 94
- Abbildung 5.30: Kombinierte EBSD- und EDX-Analyse der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nach der Homogenisierung und einer Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h. 94
- Abbildung 5.31: TEM-Mikrostrukturanalyse der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y nach der Homogenisierung und einer zusätzlichen Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h: (a) und (c) STEM-HAADF-Aufnahmen und (b) + (d) Y-Elementverteilungsbilder. 95
- Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft der Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (c) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y. 96

- Abbildung 5.33: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 800°C und (b) 900°C. 98
- Abbildung 5.34: Ergebnisse der REM- und XRD-Untersuchungen der bei 800°C oxidierten Legierungen: (a) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni nach 100h Oxidation an Luft, (b) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach 100h Oxidation an Luft, (c) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach 100h Oxidation an Luft und (d) Röntgendiffraktogramm der für 5h an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni..... 99
- Abbildung 5.35: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 900°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni. 101
- Abbildung 5.36: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h bei 1000°C an Luft. 102
- Abbildung 5.37: Ergebnisse der REM-Untersuchungen und thermogravimetrischen Messungen bei 1000°C: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 10min bei 1000°C, (b) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 5h bei 1000°C und (c) Vergleich der thermogravimetrischen Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer Standardwärmebehandlung (Homogenisierung) und einer zusätzlichen Wärmebehandlung für 10min/20min/5h bei 1000°C während 50h bzw. 100h Oxidation bei 1000°C an Luft. 104
- Abbildung 5.38: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h bei 1100°C an Luft. 105

Abbildung 5.39:	REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.....	106
Abbildung 5.40:	Ergebnisse der EBSD-Analysen der Querschliffe der drei Legierungen nach 100h Oxidation bei 1000°C: BSE-Querschliffaufnahme der oxidierten Legierungen (der EBSD-Analysebereich ist rechteckig markiert), EBSD-Orientierungsbild und Phasenbild von (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.....	108
Abbildung 5.41:	STEM-Analyse mit HAADF-Übersichtsaufnahme und Elementverteilungsbild von Cr der für 10min bei 1000°C oxidierten Legierungen: (a) und (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) und (d) Co-17Re-23Cr-25Ni.....	109
Abbildung 5.42:	STEM-Analyse der für 30min bei 1000°C oxidierten Legierungen: Co-17Re-23Cr-15Ni (a) BF-Übersichtsaufnahme, (b) HAADF-Aufnahme des in (a) markierten Bereiches, Co-17Re-23Cr-25Ni (c) DF-Übersichtsaufnahme und (d) HAADF-Aufnahme des in (c) markierten Bereiches.....	110
Abbildung 5.43:	Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 800°C und (b) 900°C.....	113
Abbildung 5.44:	REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 800°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.....	114
Abbildung 5.45:	Vergrößerte REM-Querschliffaufnahmen der Cr ₂ O ₃ -Schichten auf den Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-25Ni nach 100h bei 900°C an Luft.....	115
Abbildung 5.46:	Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-xNi bei 800°C mithilfe der Software FactSage.....	116
Abbildung 5.47:	Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 1000°C und (b) 1100°C.....	117

- Abbildung 5.48: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni..... 118
- Abbildung 5.49: Ergebnisse der EBSD-Analysen der Querschliffe unterhalb der Oxidschichten der drei Legierungen nach 100h Oxidation bei 1000°C: BSE-Querschliffaufnahme der oxidierten Legierung, EBSD-Orientierungsbild und Phasenbild von (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni..... 120
- Abbildung 5.50: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das Co-17Re-18Cr-xNi-System bei 1000°C bestimmt mithilfe der Software FactSage..... 122
- Abbildung 5.51: (a) Thermodynamische Berechnungen der Elementzusammensetzung der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C bestimmt mithilfe der Software FactSage und (b) mittels EDX gemessene Cr-Konzentration im metallischen Substrat der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni nach 100h bei 1000°C. 123
- Abbildung 5.52: EBSD-Analyse der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr nach der Homogenisierung. 124
- Abbildung 5.53: Analytisch mittels der Gaußschen Fehlerfunktion berechnete Diffusionskoeffizienten von Cr in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-xNi bei 1000°C..... 126
- Abbildung 5.54: Diffusionskoeffizienten von Cr in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener Co-Cr-Ni-Legierungen aus der Literatur [130, 133] sowie der hier untersuchten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen..... 127
- Abbildung 5.55: Ermittelte k_p -Werte in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die Legierungen Co-17Re-18Cr, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni..... 128
- Abbildung 5.56: (a) Thermogravimetrisch gemessene Oxidationskinetiken der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si während 100h Oxidation bei 800°C und 900°C und (b) Vergleich der absoluten Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach 100h Oxidation an Luft bei 800°C und 900°C..... 130

- Abbildung 5.57: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei (a) 800°C und (b) 900°C..... 131
- Abbildung 5.58: (a) Thermodynamische Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks über die Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi unter Ausschluss der Phase Co₂SiO₄ bei 800°C mithilfe des Programms FactSage und (b) Röntgendiffraktogramm der für 100h bei 800°C oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si. 133
- Abbildung 5.59: Thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si für 100h an Luft bei (a) 1000°C und (b) 1100°C..... 134
- Abbildung 5.60: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 1h bei 1000°C und (b) Vergleich der thermogravimetrischen Masseänderungen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Standardwärmebehandlung (Homogenisierung) und nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung für 1h bei 1000°C während 100h Oxidation bei 1000°C an Luft..... 135
- Abbildung 5.61: REM-EDX-Analyse der Querschliffaufnahme der für 100h bei 1000°C oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si: (a) BSE-Aufnahme, (b) Elementverteilungsbild von Cr und (c) Elementverteilungsbild von Si..... 136
- Abbildung 5.62: REM-Querschliffaufnahmen der für 1h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si..... 137
- Abbildung 5.63: REM-Analysen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) SE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni, (b) SE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (c) mittels EDX gemessenes Cr-Konzentrationsprofil unterhalb der Oxidschicht in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni. 138

- Abbildung 5.64: Thermodynamische Berechnungen der Cr-Aktivität in Abhängigkeit von der Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi in der kfz-Phase bei (a) 1000°C und (c) 1295°C und in der hdp-Phase bei (b) 1000°C und (d) 1295°C mithilfe der Software FactSage; alle Phasen (kfz, hdp und σ) sind in den Berechnungen aktiviert und berücksichtigt. 140
- Abbildung 5.65: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi bei 1000°C mithilfe der Software FactSage. 141
- Abbildung 5.66: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y für 100h bei 1000°C an Luft. 143
- Abbildung 5.67: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (c) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y. 144
- Abbildung 5.68: REM-Querschliffaufnahme und zugehörige Elementverteilungsbilder der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y..... 145
- Abbildung 5.69: REM-Querschliffaufnahmen der für 1h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y..... 147
- Abbildung 5.70: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y bei isothermer und zyklischer Versuchsführung an Luft bei 1000°C..... 148
- Abbildung 5.71: REM-Analysen der oxidierten Legierungen nach den zyklischen Oxidationsversuchen bei 1000°C: (a) BSE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) BSE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y, (c) und (d) SE-Oberflächenaufnahmen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y..... 150
- Abbildung 6.1: Temperaturänderung der $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformationstemperatur durch Zugabe von 1 At.% verschiedener Legierungselemente in Co in Abhängigkeit von der Löslichkeit in kfz-Co nach [114]. 154

Abbildung 6.2:	Quasibinäres Phasendiagramm für das Co-17Re-xCr-15Ni-System berechnet mithilfe der Software FactSage.	156
Abbildung 6.3:	Tetragonale Kristallstruktur und Wyckoff Positionen der σ -Phase [95].	157
Abbildung 6.4:	Stapelfehlerenergie in Abhängigkeit der Cr- und Ni-Konzentration in Fe-Cr-Ni-Legierungen [166].	158
Abbildung 6.5:	Quasibinäres Co-17Re-xCr-8Ni-Phasendiagramm berechnet mithilfe der Software FactSage.	159
Abbildung 6.6:	(a) Doppellogarithmische Darstellung und (b) vergleichende Darstellung der Cr_2O_3 -Schichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni in Abhängigkeit von der Oxidationszeit bei 1000°C.	162
Abbildung 6.7:	Oxidationsschemata der Legierungen (a) Co-17Re-23Cr-15Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni für 1000°C.	164
Abbildung 6.8:	Oxidationsschemata der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C.	166
Abbildung 6.9:	Vergleich der Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni nach 100h Oxidation an Luft bei 1000°C.	167
Abbildung 6.10:	Thermodynamische Berechnungen der Cr-Aktivität in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration in der kfz-Phase bei 1350°C in den Systemen: (a) Co-xCr und (b) Co-17Re-xCr.	169
Abbildung 6.11:	Vergleich der Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach 10min und 1h Oxidation an Luft bei 1000°C.	171
Abbildung 6.12:	Oxidationsschema der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei 1000°C.	172
Abbildung 6.13:	Schematische Darstellung des isothermen Oxidationsverhaltens der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y bei 1000°C an Luft.	173
Abbildung 6.14:	Schematische Darstellung des isothermen Oxidationsverhaltens der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y bei 1000°C an Luft.	175

- Abbildung 6.15: Vorteilhafter Zusammensetzungsbereich in Abhängigkeit von der Cr- und Ni-Konzentration für die Bildung einer kontinuierlichen und schützenden Cr_2O_3 -Schicht in dem Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi . Die untersuchten Legierungszusammensetzungen sind mit rechteckigen Kennzeichnungen für die Co-17Re-18Cr-xNi -Legierungen und runden Kennzeichnungen für die Co-17Re-23Cr-xNi -Legierungen markiert sowie die resultierenden Versagensmechanismen anderer Zusammensetzungen eingefügt. 176
- Abbildung 6.16: Einfluss einer kombinierten Si- und Y-Zugabe auf den zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht notwendigen Cr- und Ni-Konzentrationsbereich in Co-17Re-xCr-yNi -Legierungen..... 177
- Abbildung 9.1: In situ XRD-Messung der Legierung $\text{Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si}$: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme aufgenommen bei den Temperaturen RT, 800°C, 1000°C und RT unter Argon-Atmosphäre. 197

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen (in At.%) gegliedert in verschiedene Legierungsreihen.	43
Tabelle 5.1:	Vergleich der experimentell ermittelten (nach 100h) und thermodynamisch berechneten σ -Phasenanteile bei verschiedenen Temperaturen in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.	62
Tabelle 5.2:	Phasenanteile der Legierungen Co-17Re-23Cr [63], Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung (* bestimmt mittels EBSD, ** bestimmt mittels ImageJ).	64
Tabelle 5.3:	TEM-EDX-Messergebnisse der Zusammensetzungen (in At.%) der in Abbildung 5.7 rechteckig markierten Bereiche der σ -Phase und Matrixphase der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung.	65
Tabelle 5.4:	EBSD-Ergebnisse der Kristallstruktur der Matrixphase(n) der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni nach der Homogenisierung.	77
Tabelle 5.5:	TEM-EDX-Messergebnisse des in Abbildung 5.21 rechteckig markierten Bereiches der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni.	83
Tabelle 5.6:	TEM-EDX-Messergebnisse der Zusammensetzungen (in At.%) der σ - Phasen in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.	90
Tabelle 5.7:	Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni bei 1000°C in Abhängigkeit von der Oxidationszeit.	112
Tabelle 5.8:	Analytisch und numerisch berechnete Diffusionskoeffizienten von Cr [m ² /s] der Legierungen Co-17Re-18Cr, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni bei 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C.	126

Tabelle 5.9:	Aktivierungsenergie für Cr-Diffusion bestimmt mittels der Temperaturabhängigkeit der analytisch berechneten Diffusionskoeffizienten und thermodynamische Berechnungen der Solidustemperatur der Legierungen Co-17Re-18, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni mithilfe der Software FactSage.	129
Tabelle 6.1:	Elementbesetzungen der verschiedenen Wyckoff-Positionen der σ -Phase im Cr-Re- und Cr-Re-Ni-System [164].	157
Tabelle 6.2:	Diffusionskoeffizienten von Cr in Co-xCr-, Co-Ni-xCr- und Co-17Re-xCr-Legierungen.	168
Tabelle 6.3:	Anzahldichte und Größe der SiO ₂ -Ausscheidungen sowie Tiefe der inneren Oxidationszone von Si nach 1h bei 1000°C an Luft in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y.	173
Tabelle 6.4:	Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y, welche die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.	178
Tabelle 9.1:	Thermodynamische Parameter des bearbeiteten und erweiterten Co-Re-Cr-Ni-Si-Datensatzes.	197

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

A	[m ²]	gesamte Probenoberfläche
\bar{A}	[-]	angepasster Parameter
a_i	[-]	Aktivität einer Komponente i
\bar{B}	[-]	angepasster Parameter
c	[At.%]	Konzentration
\bar{C}	[-]	angepasster Parameter
$c_{i,j}$	[At.%]	Konzentration am Punkt x=i und t=j
c_p	[J/molK]	spezifische Wärmekapazität
c_0	[At.%]	Randkonzentration an der Grenzfläche Metall/Schicht
c_1	[At.%]	Anfangskonzentration
d	[nm]	Netzebenenabstand
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
\bar{D}	[-]	angepasster Parameter
D_0	[m ² /s]	Frequenzfaktor
e'	[-]	quasi-frei verfügbares Elektron im Leitungsband
\bar{E}	[-]	angepasster Parameter
\bar{F}	[-]	angepasster Parameter
G	[J/mol]	Gibbsche freie Enthalpie
0G_i	[J/mol]	freie Enthalpie des reinen Elementes i
dG	[J/mol]	Änderung der freien Enthalpie
G^ϕ	[J/mol]	freie Enthalpie einer Lösungsphase ϕ
${}^{ref}G^\phi$	[J/mol]	Beitrag der freien Enthalpie der reinen Elemente einer Phase ϕ
${}^{id}G^\phi$	[J/mol]	Beitrag der freien Enthalpie der idealen Mischphase einer Phase ϕ
${}^{xs}G^\phi$	[J/mol]	Exzessterm, integrale Mischungsenthalpie einer Phase ϕ
\dot{h}	[-]	Elektronenloch im Valenzband
H	[J/mol]	Enthalpie
H_i^{SER}	[J/mol]	Enthalpie des reinen Elementes i im Referenzzustand
J	[1/(m ² s)]	Diffusionsstromdichte
k_l	[m/h]	lineare Oxidationskonstante
k_p	[m ² /h]	schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstante
k'_p	[kg ² /m ⁴ h]	massebezogene parabolische Oxidationskonstante
k_v	[m ² /h]	Verdampfungskonstante
k_0	[m ² /h]	Vorfaktor
K_p	[-]	Gleichgewichtskonstante
L_v	[-]	Wechselwirkungsparameter/koeffizient

$L_{A,B}^{\phi}$	[-]	Wechselwirkungsparameter zwischen der Komponente A und B in der Phase ϕ
M	[g/mol]	molares Gewicht
Me	[-]	Metall
M_i^{\cdot}	[-]	Kation auf einem Zwischengitterplatz
N_L	[1/m ³]	Loschmidt Zahl
n	[-]	ganzzahliger Wert
n_i	[mol]	Molzahl einer Komponente i
n_i^s	[-]	Anzahl Atome einer Komponente i auf dem Untergitter s
N^s	[-]	Gesamtzahl von Plätzen auf dem Untergitter s
O	[-]	Sauerstoff
O_i''	[-]	Sauerstoffanion auf einem Zwischengitterplatz
q	[-]	Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem Untergitter q
Q	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
r	[-]	Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem Untergitter r
R	[J/molK]	allgemeine Gaskonstante
s	[μ m]	Schichtdicke
S	[J/molK]	Entropie
S_c	[J/molK]	Konfigurationsentropie
t	[h]	Zeit
T	[K]	Temperatur
p_{O_2}	[bar]	Sauerstoffpartialdruck
\tilde{V}	[m ³ /mol]	molares Volumen
V_M''	[-]	Kationenleerstelle
$V_{\ddot{O}}$	[-]	Anionenleerstelle
x	[m]	Weg
x_A	[-]	Molenbruch der Atomsorte A
x_B	[-]	Molenbruch der Atomsorte B
x_i	[-]	Molenbruch der Komponente i
y_i^s	[-]	Besetzungszahl einer Komponente i auf dem Untergitter s
Z	[-]	Koordinationszahl

Griechische Symbole

γ	[-]	kubisch flächenzentrierte Phase
ΔG	[J/mol]	freie Reaktionsenthalpie
ΔG^0	[J/mol]	standardisierte freie Reaktionsenthalpie
Δm	[kg]	Masseänderung

Δt	[s]	Zeitabschnitt
Δx	[m]	Ortsabschnitt
ε	[-]	hexagonale Phase
ε_{AA}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente A
ε_{BB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente B
ε_{AB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente A und B
$\dot{\varepsilon}$	[s ⁻¹]	Kriechrate
θ	[°]	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie
λ	[nm]	Wellenlänge
$\tilde{\lambda}$	[m/ \sqrt{h}]	konzentrationsabhängige Variable
μ_i	[J/mol]	chemisches Potential einer Komponente i
μ_i^0	[J/mol]	chemisches Potential des Standardzustandes einer Komponente i
ν_i	[-]	stöchiometrischer Koeffizient einer Komponente i
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ϕ	[-]	Phase

Abkürzungen

BF	Hellfeld (engl. Bright Field)
BSE	Rückstreuелеktronen (engl. Backscattered Electrons)
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
DF	Dunkelfeld (engl. Dark Field)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FEI	Field Emission Incorporation
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focussed Ion Beam)
GTT	Gesellschaft für Thermochemie und -physik
HAADF	Ringdunkelfeld mit hohem Winkel (engl. High Angle Annular Dark Field)
hdp	hexagonal dichteste Packung

HV	Härte nach Vickers
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
kfz	kubisch flächenzentriert
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAT	zusätzliche Wärmebehandlung von 4h bei 1050°C in Argon und anschließender Abschreckung im Ofen mittels Argon (engl. solid solution annealing heat treatment)
SDD	Silizium-Drift-Detektor (engl. Silicon Drift Detector)
SER	stabiler Element Referenzzustand (engl. Stable Element Reference State)
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy)
tcp	topologisch dichtest gepackt (engl. topologically close-packed)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrie-Anlage
UG	Untergitter
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray Diffraction)

Kurzfassung

Die Forderung nach Schadstoffemissionssenkungen im Luftverkehr treibt die Entwicklung neuer Werkstoffklassen mit einem höheren Einsatztemperaturbereich voran. Refraktärmetallbasierte Legierungsklassen, wie z.B. Co-Re-Basislegierungen, stellen geeignete Kandidaten hierfür dar, da sie neben einer erhöhten Schmelztemperatur auch eine für Hochtemperaturanwendungen erforderliche Eigenschaftskombination aus Festigkeit und Duktilität aufweisen.

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil aus Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit. In Vorarbeiten konnte eine positive Wirkung von Ni auf das Oxidationsverhalten beobachtet werden, wobei die zugrundeliegenden Ursachen unerforscht sind. Im Fokus dieser Arbeit steht daher das Erlangen eines fundierten Grundlagenverständnisses des positiven Effektes von Ni auf das Oxidationsverhalten sowie die Identifikation von Synergieeffekten zwischen Ni, Cr, Si und Y. Weiteres Augenmerk der Arbeit liegt auf der Mikrostruktur(entwicklung) sowie der Wechselwirkung zwischen Mikrostruktur und Oxidationsverhalten. Eine Korrektur des kommerziell erworbenen Co-Re-Cr-Datensatzes für die Software FactSage und Erweiterung des Datensatzes um die Elemente Ni und Si ermöglichte thermodynamische Berechnungen von Phasenstabilitäten und –anteilen, sodass Triebkräfte und Mechanismen abgeleitet werden konnten. Kinetische Daten mittels Thermogravimetrie (TGA) kombiniert mit mikrostrukturellen Analysen, wie Röntgendiffraktometrie (XRD), Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dienten der Charakterisierung des Gefüges und der Oxidationsbeständigkeit. Untersuchungen der Mikrostruktur verdeutlichen eine Stabilisation der kubisch flächenzentrierten (kfz) Matrixphase und der σ -Phase mit steigenden Ni- sowie kombinierten Cr- + Ni-Zusätzen. In Bezug auf das Oxidationsverhalten bewirken steigende Ni-Zusätze in Verbindung mit einer Cr-Konzentration von 23 At.% eine stetige Verbesserung, da die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht beschleunigt wird. Dieses Phänomen wird durch eine beschleunigte Cr-Diffusion in der Matrix mit steigender Ni-Konzentration erklärt. Eine Reduzierung der Cr-Konzentration auf 18 At.% verschlechtert hingegen die Oxidationsbeständigkeit und führt zu einem erhöhten Masseverlust infolge abdampfender Re-Oxide. Ein Si-Zusatz von 2 At.% zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni verbessert das Oxidationsverhalten geringfügig, da mit der Si-Zugabe gleichzeitig eine geförderte Bildung der σ -Phase einhergeht, welche den positiven Effekt von Si auf das Oxidationsverhalten abschwächt. Die geringe Löslichkeitsgrenze von Y in Co-Re-Legierungen bewirkt, dass nur niedrige Y-Konzentrationen von 0,1 At.% sowohl das isotherme als auch zyklische Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si verbessern, während Y-Zugaben von 2 At.% aufgrund der

mehrphasigen Mikrostruktur einen verstärkten Masseverlust durch Re-Oxidverdampfung hervorrufen. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich einen optimalen Legierungszusammensetzungsbereich auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y festzulegen, der die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.

abstract

The development of new materials for jet engines with higher operation temperatures is driven by the demand to enhance thermal efficiency and reduce emissions. Refractory metal-based alloys, such as Co-Re-based alloys, are regarded to be suitable candidates as they exhibit an increased melting temperature and a remarkable combination of strength and ductility required for high-temperature applications.

The aim of the work is to develop alloys based on the system Co-Re-Cr-Ni-Si-Y with an improved property profile including microstructural stability and oxidation resistance. In preliminary studies, a positive effect of Ni on the oxidation behaviour was observed, whereby the underlying mechanisms are unexplored. Thus, the focus of this work is to gain a fundamental understanding of the positive effect of Ni on the oxidation behaviour as well as the identification of synergetic effects between Ni, Cr, Si and Y. Another focus of this work lies on the microstructure (evolution) and its interaction with the oxidation behaviour. A correction of the commercially acquired Co-Re-Cr thermodynamic dataset of the software FactSage and its extension by the elements Ni and Si enables thermodynamic calculations of phase stabilities and phase fractions allowing the identification of driving forces and relevant mechanisms. Kinetic data from thermogravimetry combined with microstructural analysis, such as X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) build the basis to characterize the microstructure and oxidation behaviour. The microstructure studies reveal that the face-centered cubic (fcc) matrix phase and the σ phase stabilize with increasing Ni and combined Cr + Ni additions. In terms of the oxidation behaviour, increased Ni concentrations up to 25 at.% combined with a Cr concentration of 23 at.% cause a steady improvement in the oxidation resistance as the formation of a protective Cr_2O_3 layer is accelerated. This phenomenon is explained by an enhanced Cr diffusion in the matrix with increasing Ni concentration. A reduction of the Cr content to 18 at.% deteriorates the oxidation resistance and leads to enhanced mass loss due to evaporating Re-oxides. A Si addition of 2 at.% to the alloy Co-17Re-18Cr-15Ni slightly improves the oxidation behaviour as the Si addition simultaneously facilitates the formation of the σ phase which diminishes the positive effect of Si on the oxidation behaviour. Because of the low solubility of Y in Co-Re alloys, only the low Y concentration of 0,1 at.% improves both the isothermal and cyclic oxidation behaviour of the alloy Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, while Y additions of 2 at.% cause unfavourable microstructural changes leading to enhanced mass loss as a result of evaporation of Re-oxides. With the help of the knowledge gained, it is possible to determine an optimum composition range based on Co-Re-Cr-Ni-Si-Y, which best meets the requirements for microstructural stability and oxidation resistance.

1 Einleitung und Zielsetzung

In den letzten Jahrzehnten ist der kommerzielle Luftverkehr stetig gewachsen. Mit Wachstumsraten von durchschnittlich 5,2% pro Jahr im Zeitraum 1995-2005 erfährt der Luftverkehr derzeit ein etwa doppelt so schnelles Wachstum wie die Weltwirtschaft. Die damit einhergehende erhöhte Emission von Treibhausgasen sowie Auswirkungen auf das Klima durch Kondensstreifen und Veränderungen der Bewölkung führen dazu, dass der Luftverkehr als schnellst wachsender Verursacher von Treibhausgasen gilt. Dies trug u.a. zu einer globalen Erderwärmung von etwa 0,7°C innerhalb der letzten hundert Jahre bei [1]. Um diesem Trend entgegenzuwirken und den Klimaforderungen der Regierung nachzukommen, fokussiert sich die Forschung auf die Senkung des Kraftstoffverbrauchs durch Modifikationen der Flugzeugtriebwerke. Eine Steigerung der Effizienz aktuell eingesetzter Triebwerke kann durch eine Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur bei gleichbleibendem Verdichterdruckverhältnis realisiert werden [2]. Jedoch ist das Einsatztemperaturpotential der aktuell verwendeten Ni-Basissuperlegierungen aufgrund ihrer limitierten Schmelztemperatur von etwa 1350°C nahezu ausgeschöpft, sodass die dauerhafte Belastungstemperaturgrenze circa 1100°C beträgt. Daher rücken legierungstechnische Ansätze mit Refraktärmetallzusätzen immer mehr in den Vordergrund aktueller Werkstoffentwicklungen, um das Einsatztemperaturregime von Hochtemperaturlegierungen auszuweiten.

Zahlreiche Arbeiten berichten über den positiven Effekt von Refraktärmetallzugaben in Hochtemperaturlegierungen [3–5]. Diese Zugaben zielen neben einer Steigerung der Schmelztemperatur in erster Linie auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Legierungen, insbesondere der Kriechbeständigkeit, ab. Trotz relativ hoher Kosten sind Zugaben des Refraktärmetalls Re in modernen Hochtemperaturwerkstoffen aufgrund des starken Härtungseffektes üblich. Jedoch gehört Re auch zu den Elementen, welche ein hohes Potential für die Bildung topologisch dichtest gepackter Phasen aufweisen, die von Natur aus spröde sind [5]. Daher muss die Re-Konzentration sehr sorgfältig gewählt werden. Die dritte Generation von einkristallinen Ni-Basissuperlegierungen enthält Re-Zusätze von 5-6 Gew.% [6–8]. Neuartige Hochtemperaturwerkstoffe mit einem hohen Re-Gehalt, nämlich Co-Re-Basislegierungen, wurden entwickelt, um das außergewöhnliche Härtungspotential dieses Elements auszuschöpfen und damit ein Mikrostrukturdesign zu entwickeln, welches vorteilhaft für Hochtemperaturanwendungen ist. Die vollständige Mischbarkeit von Re in Co ermöglicht eine einzigartige Eigenschaftskombination aus Festigkeit und Duktilität der Co-Re-Matrix, welche für

Hochtemperaturanwendungen erforderlich und vorteilhaft ist [9, 10]. Die Festigkeit der Co-Re-Legierungen kann über den Re-Gehalt gezielt eingestellt werden. Darüber hinaus profitiert dieses Legierungssystem im Wesentlichen von dem Refraktärmetallzusatz, da Re den Schmelzpunkt der Legierung deutlich erhöht. Dies ermöglicht potentiell höhere Einsatztemperaturen, die diejenigen von Ni-Basislegierungen übersteigen [9].

Co-Re-Basislegierungen wurden erstmals im Rahmen der DFG-Forschergruppe FOR 727 „Beyond Ni-Base Superalloys“ als neue Werkstoffklasse für Hochtemperaturanwendungen untersucht. Aus diesen Vorarbeiten konnten erste Modelllegierungen auf Basis von Co-Re-Cr-Si charakterisiert und erste Ansätze zur Legierungsweiterentwicklung erarbeitet werden. Da sich die Legierungsentwicklung noch in der Anfangsphase befindet, werden im Rahmen dieser Arbeit weitere legierungstechnische Ansätze verfolgt, um die Oxidationsbeständigkeit der Legierungs-klasse zu verbessern. So bleibt die legierungstechnische Realisierung einer intrinsischen Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit eine zentrale Herausforderung des Gesamtprojektes.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass Ni ein großes Potential besitzt, das Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-23Cr zu steigern. Allerdings waren die zugrundeliegenden Vorgänge und Ursachen noch völlig unerforscht und es existierten keine Kenntnisse zur Gefügestabilität bei langzeitiger Hochtemperaturbeanspruchung. Aus diesem Grund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung und der Klärung des Wirkmechanismus von Ni. Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf dem Erlangen eines fundamentalen Grundverständnisses des Einflusses von Ni auf die Mikrostruktur und das Oxidationsverhalten. Ebenso war unklar, wie sich die Gefügeentwicklung über die Temperaturführung und chemische Zusammensetzung steuern lässt. Daher gilt es, den Effekt von unterschiedlichen Ni-Zusätzen in Verbindung mit verschiedenen Cr-Konzentrationen auf die Mikrostruktur(entwicklung) und das Oxidationsverhalten herauszustellen. Zudem soll mittels verschiedener Legierungsstrategien untersucht werden, ob sich der positive Effekt von Ni durch Variation des Cr-Gehaltes sowie Zugabe von Si und Y weiter verstärken lässt. Thermodynamische Berechnungen von Phasenstabilitäten und -anteilen sollen verhelfen, die Wirkmechanismen der verschiedenen Legierungselemente und zugrundeliegenden Triebkräfte zu verstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurden in verschiedene Legierungsreihen unterteilt, innerhalb derer der Gehalt nur eines Legierungselementes gezielt variiert wurde. Bei der Umsetzung legierungstechnischer Maßnahmen wurde eine bereits zuvor untersuchte Referenzzusammensetzung gewählt und um die Elemente Si und Y erweitert. Dies soll

ermöglichen den Effekt einzelner Legierungselemente isoliert betrachten zu können, aber auch Rückschlüsse auf Synergieeffekte zu erlangen.

Die behandelten Arbeitspakete sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Die Arbeit umfasst die drei Themengebiete Thermodynamische Berechnungen, Mikrostruktur und Oxidationsverhalten, wobei die Erkenntnisse aus jedem Themengebiet in Wechselbeziehung zueinanderstehen und zu einem grundlegenden Verständnis des jeweiligen Arbeitspaketes beitragen. Ziel ist es, darauf aufbauend eine Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y festzulegen, die die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.

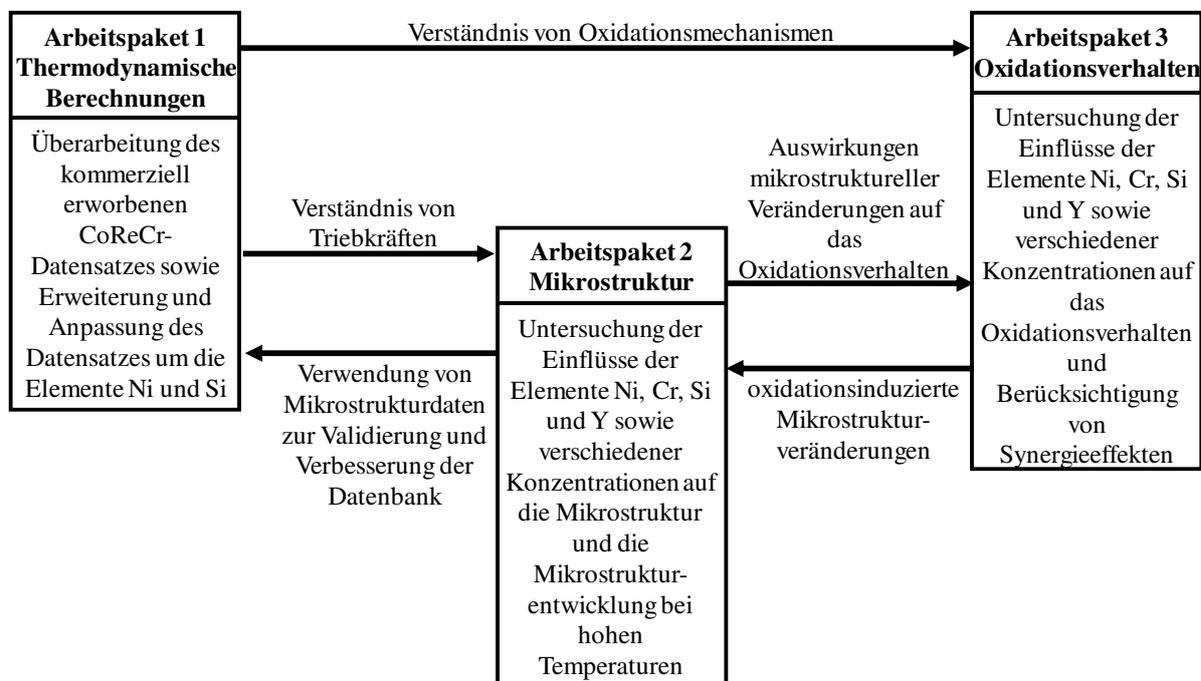


Abbildung 1.1: Bearbeitete Arbeitspakete und deren Korrelationen.

Der Aufbau der Arbeit orientiert sich an den oben abgebildeten Arbeitspaketen, so dass sich die Ergebnisdarstellung und –diskussion in die jeweiligen Themengebiete der obigen Arbeitspakete gliedert. Zu Beginn erfolgen thermodynamische Berechnungen, um Phasenstabilitäten und –anteile vorherzusagen. Danach werden die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen vorgestellt, die zum einen zur Validierung des thermodynamischen Datensatzes dienen und zum andern gekoppelt mit den thermodynamischen Berechnungsergebnissen ein Verständnis von Triebkräften ermöglichen. Im Anschluss daran folgt die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens unter Berücksichtigung der zuvor erworbenen Erkenntnisse über Triebkräfte

und mikrostrukturelle Veränderungen, um ein ganzheitliches Verständnis über die zugrundeliegenden Oxidationsmechanismen zu erhalten. Auf Basis der daraus resultierenden Kenntnisse über wechselseitige Beeinflussungen kann anschließend eine für Hochtemperaturanwendungen optimale Legierungszusammensetzung definiert werden.

2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Das Oxidationsverhalten einer Hochtemperaturlegierung stellt aufgrund der Fülle von Einflussfaktoren einen komplexen Vorgang dar. Neben Temperatur und Zeit wirkt sich auch die Oberflächenbeschaffenheit auf das Oxidationsergebnis aus [11, 12]. Die Betrachtung des Oxidationsvorgangs erfolgt unter Berücksichtigung zweier Themengebiete der physikalischen Chemie: der Thermodynamik und der Kinetik. Die Thermodynamik gibt Auskunft darüber, ob eine Reaktion zwischen Metall und Sauerstoff stattfinden kann, sodass es zur Bildung eines Oxids nach folgender Reaktionsgleichung kommt:



Dazu ist ein Sauerstoffpartialdruck nötig, der größer ist als der Gleichgewichtspartialdruck des Oxids. Die mathematische Beschreibung zur Bestimmung dieses Gleichgewichtspartialdruckes erfolgt im anschließenden Unterkapitel. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der ein solcher Vorgang abläuft, ist hingegen ein kinetischer Aspekt und muss separat betrachtet werden. Die Interpretation von Oxidationsmechanismen kann nur vor dem Hintergrund der Kenntnis und gleichzeitigen Betrachtung beider fundamentaler Grundprinzipien, Thermodynamik und Kinetik, erfolgen [13].

2.1 Thermodynamische Grundlagen

2.1.1 Grundlagen der chemischen Thermodynamik

Damit die in Gleichung (2.1) dargestellte Oxidationsreaktion ablaufen kann, muss mit der Bildung des Metalloxids ein stabilerer Zustand des Systems erreicht werden. Die Stabilität eines Systems hängt dabei von der Temperatur, Druck und Konzentration der Komponenten ab. Die chemische Thermodynamik beschreibt die Stabilität eines thermodynamischen Zustands über die Gibbsche freie Enthalpie G , welche bei konstanter Temperatur und Druck wie folgt definiert ist:

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

H repräsentiert dabei die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie (Maß für die Unordnung) des Systems. Ist eine chemische Reaktion mit einer negativen Änderung der Gibbschen freien Enthalpie verbunden, findet dieser Prozess spontan statt. Bei Erreichen des thermodynamischen

Gleichgewichts erzielt G ein Minimum und die Änderung der freien Enthalpie dG entspricht einem Wert von Null [14, 15].

Die Änderung der freien Enthalpie ergibt sich aus dem chemischen Potential μ_i der Komponente i und wird mathematisch folgendermaßen ausgedrückt [16]:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Das chemische Potential μ_i stellt somit einen Zusammenhang zwischen der Gibbschen freien Enthalpie G und der Zusammensetzung der Mischphase anhand der Molzahl n_i der Komponente i her.

Die allgemeine Formulierung des chemischen Potentials μ_i lautet:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.4)$$

Darin beschreibt μ_i^0 das chemische Potential des Standardzustandes der Komponente i , a_i die Aktivität der Komponente i und R die allgemeine Gaskonstante (8,314 J/Kmol).

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG ist definiert als:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (2.5)$$

ν_i charakterisiert dabei den vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten einer Komponente i , der für Produkte positiv und für Edukte negativ ausfällt.

Eine Verknüpfung der Gleichungen (2.4) und (2.5) liefert den Ausdruck:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (2.6)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (2.7)$$

ΔG^0 stellt die standardisierte freie Reaktionsenthalpie und K_p die Gleichgewichtskonstante der Reaktion dar.

Im Gleichgewicht gilt $\Delta G = 0$. Somit kann K_p aus Gleichung (2.7) bestimmt werden:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.8)$$

Unter Betrachtung der Reaktion aus Gleichung (2.1), ergibt sich laut Massewirkungsgesetz:

$$K_p = \frac{(a_{Me_aO_b})^{\frac{2}{b}}}{(a_{Me})^{\frac{2a}{b}} p_{O_2}} \quad (2.9)$$

Da reine feste Phasen eine Aktivität von eins aufweisen, kann mithilfe der Gleichungen (2.8) und (2.9) der Gleichgewichtspartialdruck für Oxide folgendermaßen bestimmt werden:

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.10)$$

2.1.2 Computergestützte Thermodynamik- CALPHAD Formalismus

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-Legierungen handelt es sich um Multikomponenten-Werkstoffe, deren thermodynamische Beschreibung komplex ist und durch die im vorherigen Kapitel aufgeführten Gesetzmäßigkeiten nur unzureichend wiedergegeben wird. Mithilfe der CALPHAD-Methode (CALculation of PHase Diagrams) ist es möglich, auch für solche Mehrkomponentensysteme Gleichgewichte und Phasendiagramme zu berechnen. Der CALPHAD-Ansatz fußt auf dem Konzept, Informationen aus Phasendiagrammen mit verfügbaren thermodynamischen Eigenschaften zu verknüpfen. Die Grundlage dieser Methodik beruht auf der analytischen Beschreibung der freien Enthalpie des Systems, welche sich aus den einzelnen freien Enthalpien der auftretenden Phasen zusammensetzt. Dabei wird die Gibbsche freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Komponenten abgebildet. Es existieren verschiedene Modellansätze zur mathematischen Beschreibung einer Phase, die sich je nach Charakteristik der Phase (Kristallstruktur und/oder physikalisch-chemische Eigenschaften) unterscheiden [15]. Nachfolgend werden nur die für das Co-Re-System relevanten und in dieser Arbeit verwendeten Modelle näher erläutert.

Reine Elemente und stöchiometrische Verbindungen

Die Gibbsche freie Enthalpie reiner Elemente sowie stöchiometrischer Verbindungen ist eine temperatur- und druckabhängige Funktion, welche über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung aus Gleichung (2.2) bestimmt werden kann. Zur Ermittlung der Größen H und S (bei einer Temperaturänderung von T_0 nach T) dienen unter isobaren Bedingungen folgende mathematische Zusammenhänge [14]:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (2.11)$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (2.12)$$

c_p ist die spezifische Wärmekapazität und gilt in diesem Modellansatz als wichtigste Materialgröße. Sie kann zum einen experimentell ermittelt und zum anderen empirisch mittels folgender Potenzreihe beschrieben werden [14]:

$$c_p(T) = \bar{A} + \bar{B}T + \bar{C}T^2 \quad (2.13)$$

Da die Thermodynamik Prozesse und chemische Reaktionen betrachtet, wird die Enthalpie nicht als Absolutwert, sondern als Differenz zu einem bestimmten Referenzzustand angegeben [16]. Somit ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) in (2.2) und Betrachtung eines Referenzzustandes (SER, engl. stable element reference state) bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 10^5 Pa folgende Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie reiner Elemente i [15]:

$${}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15 K) = \bar{A} + \bar{B}T + \bar{C}T \ln(T) + \sum_2^n \bar{D}_n T^n \quad (2.14)$$

n beschreibt darin ganzzahlige Werte von typischerweise 2, 3, -1 und -9. Dieser Zusammenhang gilt ebenfalls für stöchiometrische Verbindungen und ist auch als SGTE-Modell (engl. Scientific Group Thermodata Europe) bekannt [17].

Lösungsphasen

Ist in einem System die Löslichkeit einer oder verschiedener Komponenten gegeben, spricht man von einer Lösungsphase. Die Gibbsche freie Enthalpie einer Lösungsphase ϕ lautet in allgemeiner Form:

$$G^\phi - H^{SER} = {}^{ref}G^\phi + {}^{id}G^\phi + {}^{xs}G^\phi \quad (2.15)$$

Werden zusätzlich eine Druckabhängigkeit der freien Enthalpie sowie magnetische Effekte berücksichtigt, wird Gleichung (2.15) um die entsprechenden Terme erweitert. ${}^{ref}G^\phi$ beschreibt den Beitrag der freien Enthalpie der reinen Elemente, welcher über folgenden Zusammenhang in Abhängigkeit vom Molenbruch x_i der Komponente i ausgedrückt werden kann:

$${}^{ref}G^\phi = \sum_{i=1}^n x_i [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15\text{ K})] \quad (2.16)$$

${}^{id}G^\phi$ repräsentiert den Enthalpieanteil einer idealen Mischphase. Dies bildet den Beitrag der Mischungs- bzw. Konfigurationsentropie S_c ab, der mittels Gleichung (2.17) bestimmt wird:

$${}^{id}G^\phi = -TS_c = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.17)$$

Dieser Ausdruck beschreibt das Modell einer idealen Lösung, bei dem Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in einer Phase unberücksichtigt bleiben. Charakteristikum von idealen Lösungen ist eine zufällige Besetzung der Gitterpositionen durch die unterschiedlichen Komponenten. Ein solcher Ansatz eignet sich zur Modellierung von Gasphasen, in denen häufig ideale Verhältnisse auftreten [15]. Der dritte Term ${}^{xs}G^\phi$, auch als Exzessterm bekannt, berücksichtigt hingegen nicht-ideale Wechselwirkungen zwischen gleichen und ungleichen Komponenten in einer Phase. Ein solches Verhalten trifft in der Realität für die meisten Lösungen zu. Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung kristallchemischer und physikalischer Eigenschaften und der damit einhergehenden Wechselwirkungen zwischen Komponenten in einer Phase [15]. In den folgenden Abschnitten werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung des Exzessterms vorgestellt, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben.

Modell der regulären Lösung und Redlich-Kister-Formalismus

Das Modell der regulären Lösung basiert auf dem Grundsatz, dass die Atome zufällig verteilt und orientiert sowie Wechselwirkungen konzentrationsunabhängig sind [15, 16]. Solch ungerichtete Wechselwirkungen ergeben sich im Falle einer metallischen oder van-der-Waals-Bindung. Unter diesen Voraussetzungen setzt sich die integrale Mischungsenthalpie ${}^{xs}G^\phi$ einer Phase ϕ laut Hildebrand [18] wie folgt zusammen:

$${}^{xs}G^\phi = \Delta H = x_A \cdot x_B \cdot L_{A,B}^\phi \quad (2.18)$$

$L_{A,B}^\phi$ ist ein temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter zwischen der Komponente A und B in der Phase ϕ :

$$L_{A,B}^\phi = Z \cdot N_L \cdot \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (2.19)$$

Z ist die Koordinationszahl, N_L die Loschmidt Zahl und ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} die Bindungs- bzw. Wechselwirkungsenergie zwischen gleichen und ungleichen Atompaaren.

Es hat sich allerdings herausgestellt, dass ein Wechselwirkungsparameter allein das Mischungsverhalten einer Lösungsphase nicht ausreichend beschreibt. Daraufhin formulierten Redlich, Kister und Muggiano den Exzessterm in einem Mehrkomponentensystem durch eine Potenzreihe der binären Wechselwirkungen [15]:

$${}^{xs}G^\phi = x_A \cdot x_B \sum_{\nu=0}^n {}^\nu L \cdot (x_A - x_B)^\nu \quad (2.20)$$

Darin stellt ${}^\nu L$ die temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter dar. Ist $\nu=0$ spricht man von einer regulären Lösung; ist $\nu=1$ liegt eine subreguläre Lösung vor. Falls nötig, kann der Ansatz in Gleichung (2.20) auch durch die ternären Wechselwirkungsparameter erweitert werden.

Untergittermodell

Für interstitielle Lösungen oder intermetallische Phasen treffen die bisherigen Annahmen möglicher Wechselwirkungen nicht zu. Je nach Größe, elektrischer Ladung oder Elektronegativität der jeweiligen Komponente, besetzen deren Atome bevorzugte Positionen im Kristallgitter. Die Konstituenten können also nach einem entsprechenden Muster auf den Gitterplätzen verteilt sein. Somit ist die Substitution einer Konstituente durch eine andere oder durch eine Leerstelle mit

unterschiedlich großen Energiebeträgen verbunden. Im Falle einer stöchiometrischen Phase findet aufgrund der großen chemischen Unterschiede der Konstituenten keine Substitution statt. Hillert und Staffansson [19] führten 1970 das Zwei-Untergittermodell zur Beschreibung von stöchiometrischen Phasen und Ionenschmelzen ein. Sundman und Ågren [20] erweiterten diesen Ansatz 1981 auf beliebig viele Untergitter und konzentrationsabhängige Wechselwirkungen auf diesen Untergittern, sodass auch komplexe intermetallische Phasen mit variabler Stöchiometrie realitätsnah modelliert werden können. Das Untergittermodell sollte die kristallographische Struktur/Ordnung der intermetallischen Phase so gut wie möglich nachbilden [15]. Das Konzept der Verwendung mehrerer Untergitter findet in dieser Arbeit bei der Modellierung der σ -Phase Anwendung.

Der Modellansatz wird an dieser Stelle für eine binäre Lösungsphase mit den Komponenten A und B, sowie zwei Untergittern erläutert. Wenn beide Komponenten auf dem jeweiligen Untergitter zu finden sind, lautet die Untergitterbesetzung folgendermaßen:

$$(A, B)_r(B, A)_q \quad (2.21)$$

Die beiden Klammerausdrücke stellen die beiden Untergitter dar. Beide Komponenten, A und B, existieren auf dem jeweiligen Untergitter, wobei das zuerst aufgelistete Atom das regulär positionierte Atom ausdrückt und an zweiter Stelle das Antistrukturatom aufgelistet ist. Die Gitterstöchiometrie wird anhand der Parameter r und q abgebildet, die die Anzahl der Gitterplätze auf dem jeweiligen Untergitter definieren.

Mithilfe von Besetzungszahlen (engl. site fractions) erfolgt eine Beschreibung der Atomverteilung auf den Untergittern. Die allgemeine Definition einer Besetzungszahl y_i^s einer Komponente i auf dem Untergitter s lautet [15]:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (2.22)$$

n_i^s ist die Anzahl von Atomen einer Komponente i auf dem Untergitter s und N^s die Gesamtzahl von Plätzen auf dem Untergitter s .

Bezogen auf das in Gleichung (2.21) abgebildete Beispiel mit den Untergittern ' und ', ergeben sich durch die Besetzungszahlen die folgenden mathematischen Zusammenhänge für die Molenbrüche x_A und x_B .

$$x_A = \frac{r}{r+q} y'_A + \frac{q}{r+q} y''_A \quad (2.23)$$

$$x_B = \frac{r}{r+q} y'_B + \frac{q}{r+q} y''_B \quad (2.24)$$

Unter Betrachtung der obigen binären Lösungsphase resultieren vier Endglieder, $A_r B_q$, $A_r A_q$, $B_r B_q$, $B_r A_q$, deren freien Enthalpien ${}^0G_{A:B}$, ${}^0G_{A:A}$, ${}^0G_{B:A}$ und ${}^0G_{B:B}$ zu berücksichtigen sind. In dieser Darstellungsform trennt der Doppelpunkt die Konstituenten auf unterschiedlichen Untergittern, während Konstituenten desselben Untergitters mittels eines Kommas unterschieden werden.

Die freien Enthalpien der jeweiligen Endglieder werden dabei in Analogie zu Gleichung (2.14) ermittelt:

$$\begin{aligned} {}^0G_{A:B} &= G_{A:B} - rH_A^{SER} - qH_B^{SER} \\ &= \bar{A} + \bar{B}T + \bar{C}T \ln T + \bar{D}T^2 + \bar{E}T^{-1} + \bar{F}T^{-3} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Der Referenzteil der freien Enthalpie ${}^{ref}G$ setzt sich aus den Enthalpiebeiträgen der Endglieder zusammen und ist wie folgt definiert:

$${}^{ref}G = y'_A y''_B {}^0G_{A:B} + y'_A y''_A {}^0G_{A:A} + y'_B y''_B {}^0G_{B:B} + y'_B y''_A {}^0G_{B:A} \quad (2.26)$$

Die Zusammensetzung der Phase wird dabei durch die Fläche zwischen den vier Endglieder-Verbindungen wiedergegeben, während die verschiedenen Referenzzustände der freien Enthalpie eine Fläche im Raum aufspannen, die schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

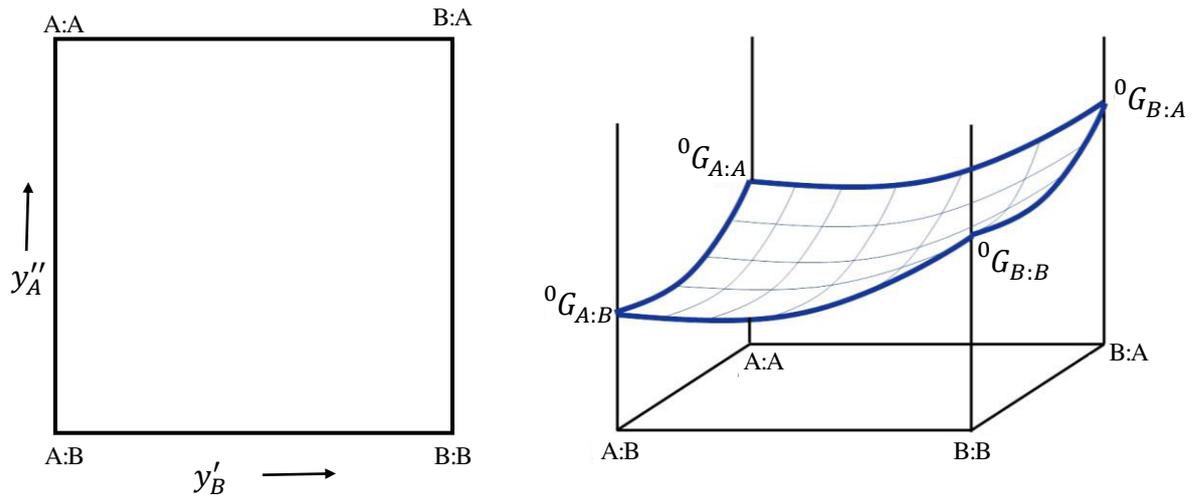


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Konzentrationsbereiches (links) und der Referenzfläche der freien Enthalpie (rechts) nach [15].

Der Beitrag der Mischungs-/Konfigurationsentropie ${}^{id}G$ wird für jedes Untergitter separat betrachtet und beruht auf einer statistischen Verteilung der Konstituenten auf den Untergittern und idealen Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten innerhalb eines Untergitters:

$${}^{id}G = RT[r(y_A' \ln y_A' + y_B' \ln y_B') + q(y_A'' \ln y_A'' + y_B'' \ln y_B'')] \quad (2.27)$$

Die Modellierung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auf dem jeweiligen Untergitter erfolgt beim Untergittermodell ebenfalls durch ein Redlich-Kister-Polynom. Im Falle einer regulären Lösung wird der Exzessanteil der freien Enthalpie ${}^{xs}G$ nach Gleichung (2.28) berechnet:

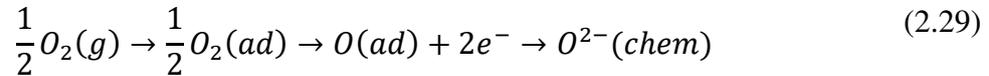
$${}^{xs}G = y_A' y_B' (y_A'' {}^0L_{A,B:A} + y_B'' {}^0L_{A,B:B}) + y_A'' y_B'' (y_A' {}^0L_{A:A,B} + y_B' {}^0L_{B:A,B}) \quad (2.28)$$

Im Falle einer subregulären Lösung werden zusätzliche Wechselwirkungsparameter (${}^1L_{...}$) eingeführt, die konzentrationsabhängig von der Gitterplatzbelegung im anderen Untergitter sind und der in Gleichung (2.28) aufgeführte Ansatz wird um diese entsprechend erweitert.

2.2 Kinetische Grundlagen

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf des Oxidationsprozesses. Das Anfangsstadium der Oxidation wird durch die Adsorption und Dissoziation von molekularem Sauerstoff auf der Metalloberfläche bestimmt. Die reversible Adsorption von Sauerstoffmolekülen findet solange statt, bis ein spezifischer Sauerstoffpartialdruck erreicht ist, der zur Oxidbildung benötigt wird. Im

nachfolgenden Schritt der Chemisorption findet ein Elektronentransfer zwischen den Metallatomen und dem atomar aufgespaltenen Sauerstoff statt. Diese einzelnen Teilschritte sind der Reihenfolge nach in (2.29) zusammengefasst [11, 12]:



Durch die Reaktion von Metall mit Sauerstoff entstehen Oxidkeime auf der Substratoberfläche, die mit fortschreitender Zeit lateral zu einem dünnen Oxidfilm zusammenwachsen. Einflussfaktoren wie Werkstoff und Versuchsbedingungen bestimmen das weitere Hochtemperaturoxidationsverhalten, sodass das Oxidschichtwachstum nach den in Abbildung 2.2 aufgeführten Gesetzmäßigkeiten ablaufen kann. Grundsätzlich wird die Kinetik entweder gravimetrisch mittels Masseänderung oder durch Messen der Oxidschichtdicke über die Zeit erfasst. Die verschiedenen Zeitgesetze und deren Charakteristika werden im Nachfolgenden genauer erläutert.

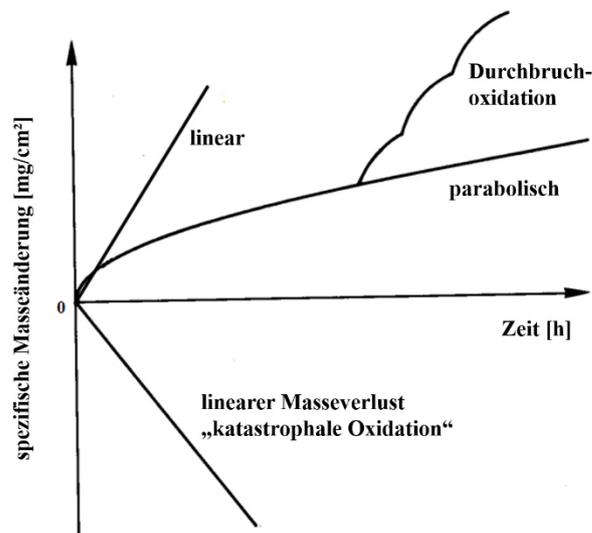


Abbildung 2.2: Kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [21].

Das lineare Zeitgesetz in der Form:

$$s = k_l \cdot t \quad (2.30)$$

beschreibt einen zeitlich konstant zunehmenden Oxidationsverlauf und führt zur Entstehung von undichten, porösen Schichten. Dabei definiert s die Schichtdicke, k_l die lineare Oxidationskonstante und t die Zeit. Aufgrund der Porosität und somit fehlenden Schutzwirkung dieser

Schichten ist weiterer Transport von Gasmolekülen durch Poren möglich, sodass Oberflächen- oder Phasengrenz-Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind.

Dichte und schützende Oxidschichten wachsen nach dem parabolischen Zeitgesetz:

$$s^2 = 2k_p \cdot t \quad (2.31)$$

In Gleichung (2.31) stellt k_p die schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstante dar. Es bildet sich ein rissfreier, dichter und gut haftender Oxidfilm auf der Oberfläche, der das darunterliegende Substrat abschirmt und vor weiterem Oxidationsangriff schützt. Das nachfolgende Oxidschichtwachstum verläuft dabei diffusionskontrolliert. Dies äußert sich in einem Oxidationsverlauf der mit fortschreitender Zeit abnimmt, aber nie ganz zum Stillstand kommt. Erfolgt wie in Abbildung 2.2 dargestellt eine gravimetrische Aufzeichnung der spezifischen Masseänderung $\frac{\Delta m}{A}$ (Δm : Masseänderung, A : gesamte Probenoberfläche) über die Zeit, kann mittels der massebezogenen Oxidationskonstante k_p' das parabolische Oxidationsgesetz wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 2k_p' \cdot t \quad (2.32)$$

Da Diffusionsprozesse ausschlaggebend für das parabolische Zeitgesetz sind, existiert für die parabolische Oxidationskonstante k_p' ein Arrheniusausdruck der Temperaturabhängigkeit:

$$k_p' = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.33)$$

Darin beschreibt k_0 einen Vorfaktor und Q die Aktivierungsenergie.

Für den Prozess des parabolischen Wachstums einer dichten, porenfreien Oxidschicht postulierte Wagner in seinen Arbeiten folgende Charakteristika [22–24]:

- Das weitere Wachstum dieser Schicht wird maßgeblich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Kationen und Anionen bestimmt.
- Bei der Auswärtsdiffusion der Kationen sowie der Einwärtsdiffusion der Anionen muss stets die Elektroneutralitätsbedingung aufrechterhalten werden. Dementsprechend sind an den ablaufenden Diffusionsvorgängen neben Ionen auch Elektronen beteiligt.

- Des Weiteren ergeben sich je nach Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen unterschiedliche Ausprägungen des Oxidwachstums. Dominiert die Mobilität der Metallkationen, findet das Schichtwachstum hauptsächlich nach außen an der Grenzfläche Oxid/Gas statt. Wandern hingegen die Sauerstoffanionen schneller, wächst die Schicht nach innen an der Oxid/Substrat-Grenzfläche.

Im Falle der Durchbruchoxidation wächst zunächst parabolisch ein schützender Oxidfilm, der allerdings eine geringe Haftung aufweist und nach kurzer Zeit aufreißt. So erhält der Sauerstoff wieder Zutritt zum Substrat. Durch das periodische Abplatzen und Ausheilen der Oxidschicht, kommt es zu einer Abreicherung des schichtbildenden Elementes, welche zur Oxidation des Basismaterials führen kann. Dies äußert sich in der Bildung schneller wachsender Schichten.

Die Oxidation bestimmter Metalle, wie z.B. Rhenium, Molybdän oder Wolfram, führt bei speziellen Temperaturen zur Entstehung flüchtiger Oxide, welche einen linearen Masseverlust hervorrufen. Diese Gesetzmäßigkeit wird auch als „katastrophale Oxidation“ bezeichnet. Die mathematische Beschreibung dieses Zeitgesetzes beinhaltet sowohl einen konstanten Masseverlustterm durch die Verdampfungskonstante k_v als auch einen Term der diffusionskontrollierten Schutzschichtbildung über k_p :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{k_p}{s} - k_v \quad (2.34)$$

2.3 Diffusion

Die Diffusion von Metall- und Sauerstoffteilchen beeinflusst maßgeblich das Oxidationsverhalten von Hochtemperaturwerkstoffen. Dementsprechend muss diesen Transportphänomenen eine große Bedeutung zugesprochen werden. Die Grundlagen der Diffusion sowie Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten werden daher in den nachfolgenden Unterkapiteln näher erläutert.

2.3.1 Diffusionsvorgänge/ Transportmechanismen in Metallen und Oxiden

Der Diffusionsprozess beschreibt den zufälligen, statistischen Transport von Teilchen in Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen. Es handelt sich um einen thermisch aktivierten Vorgang, bei dem aufgrund örtlicher Konzentrationsunterschiede in einem System Materietransport stattfindet. Das Bestreben hierbei ist es, diese Konzentrationsunterschiede abzubauen [25, 26]. Die Triebkraft für den Diffusionsprozess entstammt allerdings nicht aus dem Abbau des

Konzentrationsgradienten, sondern aus der Thermodynamik. Ziel ist es, durch Minimierung der Gibbschen freien Enthalpie einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies wird durch den Abbau des Gradienten des chemischen Potentials erreicht [27]. Die thermodynamischen Grundlagen sowie das chemische Potential wurden bereits ausführlich in Kapitel 2.1.1 erläutert.

Eine mathematische Beschreibung dieser fundamentalen Zusammenhänge erfolgt durch das erste Ficksche Gesetz und lautet in eindimensionaler Form:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.35)$$

J ist definiert als Diffusionsstromdichte und präsentiert dabei die Teilchenanzahl, die pro Zeiteinheit durch einen Querschnitt strömt. $\frac{dc}{dx}$ stellt den Konzentrationsgradienten in x-Richtung dar. Das negative Vorzeichen in Gleichung (2.35) drückt aus, dass das Material aus Bereichen mit hoher Konzentration in Bereiche mit niedriger Konzentration strömt und daher die Diffusionsstromdichte dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt ist. Der Diffusionskoeffizient D ist ein material- und temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor, der aussagt, mit welcher Geschwindigkeit sich die Teilchen durch das System bewegen. D weist eine Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur auf, und es gilt:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.36)$$

D_0 bezeichnet den Frequenzfaktor, Q die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Aus dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung (2.35)) kann der Diffusionskoeffizient nur dann bestimmt werden, wenn der Konzentrationsgradient und die Diffusionsstromdichte zeitlich konstant sind. Allerdings gelten diese Voraussetzungen nur selten, sodass in den meisten Systemen eine Zeit- und Ortsabhängigkeit der beiden Größen vorherrscht. Unter Berücksichtigung der Veränderung der Diffusionsstromdichte in Abhängigkeit vom Ort in Gleichung (2.35) und der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient konzentrations- und ortsunabhängig ist, ergibt sich das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.37)$$

Zur Lösung der Diffusionsgleichung (2.37) und Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gibt es, je nach vorherrschenden Randbedingungen, verschiedene mathematische Ansätze. Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten kann das Diffusionsproblem in Gleichung (2.37) analytisch mittels der Gaußschen Fehlerfunktion oder numerisch gelöst werden [25, 27].

Die in dieser Arbeit relevanten Diffusionsvorgänge lassen sich durch den Anwendungsfall eines unendlichen Halbraums abbilden. Im Falle eines einphasigen Materials zeigt sich für den Fall eines unendlichen Halbraums folgende, in Abbildung 2.3 dargestellte, charakteristische Kurve der Konzentration c in Abhängigkeit vom Weg x :

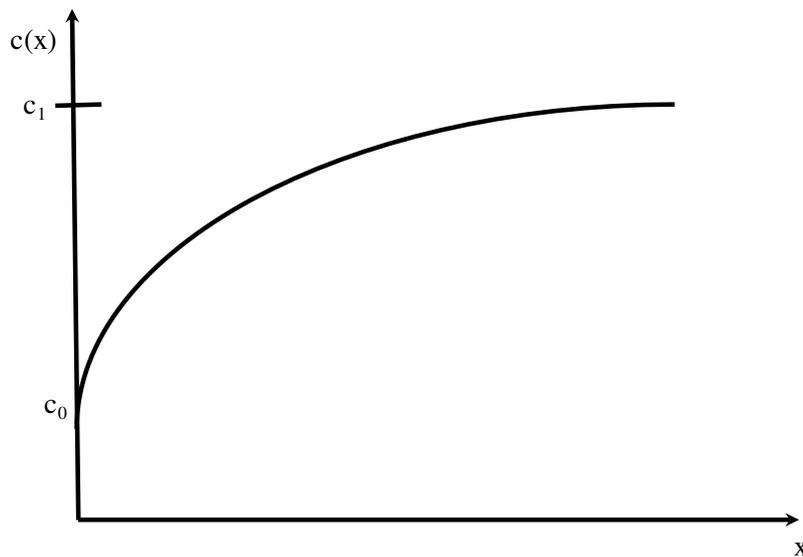


Abbildung 2.3: Konzentrationsprofil für einen einfach unendlichen Halbraum.

Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Szenarios ist eine gleichmäßige Anfangskonzentrationsverteilung. Im Falle der hier betrachteten Oxidationsprozesse wird bei allen Proben davon ausgegangen, dass zu Beginn des Oxidationsprozesses ($t = 0$) eine konstante Konzentration c_1 der diffundierenden Spezies vorliegt.

Weiterhin gilt die Annahme, dass x an der Oberfläche einen Wert von Null annimmt und dieser Wert mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ins Festkörperinnere ansteigt.

Daraus lassen sich folgende Randbedingungen ableiten:

$$c = c_1 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 \leq x \leq \infty$$

$$c = c_0 \text{ für } t > 0 \text{ und } x = 0$$

$$c = c_1 \text{ für } t > 0 \text{ und } x = \infty$$

c_0 definiert die Konzentration an der Grenzfläche ($x = 0$).

Lassen sich die Diffusionsvorgänge mithilfe des parabolischen Zeitgesetzes (siehe oben) beschreiben, findet der Boltzmann-Ansatz Gültigkeit [28]. Dieser führt eine neue konzentrationsabhängige Variable $\tilde{\lambda}$ ein, die mit den Variablen x und t nach Gleichung (2.38) zusammenhängt:

$$\tilde{\lambda} = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (2.38)$$

Durch eine Verknüpfung der Gleichungen (2.37) und (2.38) folgt als analytische Lösung für den Konzentrationsverlauf:

$$c(x, t) = c_0 + (c_1 - c_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.39)$$

Mittels analytischer Lösungen, wie Gleichung (2.39), ist es möglich, Diffusionskoeffizienten anhand gemessener Konzentrationsprofile zu bestimmen. Allerdings sind diese Lösungsansätze beschränkt auf einfache Probengeometrien sowie einen konstanten Diffusionskoeffizienten. In der Realität sind die Diffusionseigenschaften meist komplexer mit z.B. zeitlich variierenden Randbedingungen. Numerische Methoden bieten hier den Vorteil, auch kompliziertere Diffusionsprobleme realitätsnah abbilden zu können, indem sie zu einer Näherungslösung der Differentialgleichung führen [25, 27].

Die Finite-Differenzen-Methode gilt als einfaches und numerisch stabiles Verfahren. Grundidee ist dabei ein Ersetzen der Ableitungen in der Differentialgleichung durch geeignete finite Differenzen. Dazu wird ein numerisches Gitter mit äquidistanten Orts- (Δx) und Zeitabschnitten (Δt) erzeugt, wobei die einzelnen Ortsabschnitte x_i auf der Horizontalen und die Zeitabschnitte t_j auf der Vertikalen abgebildet sind (siehe Abbildung 2.4). Der Betrachtungsraum ist folgendermaßen definiert:

$$x_i = 0 + i \cdot \Delta x, i = 0, 1, \dots, N$$

$$t_j = 0 + j \cdot \Delta t, j = 0, 1, \dots, N$$

Die Differentiale $\frac{\partial c}{\partial t}$ und $\frac{\partial c}{\partial x}$ werden nun durch die Quotienten $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ approximiert.

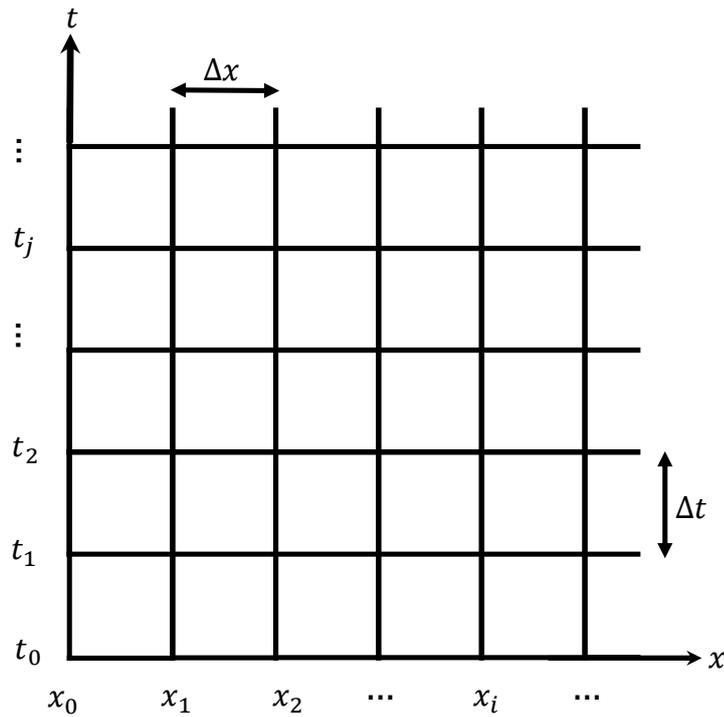


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des numerischen Gitters nach [29].

Jeder Gitterpunkt ist durch einen Satz Indizes (i, j) eindeutig definiert, sodass zu jedem Gitterpunkt ein Konzentrationswert in Abhängigkeit vom Ort x und der Zeit t berechnet werden kann. $c_{i,j}$ beschreibt somit die Konzentration an der Stelle $i \cdot \Delta x$ zum Zeitpunkt $j \cdot \Delta t$.

Durch Anwendung der Taylorreihenentwicklung in t -Richtung während x konstant bleibt, ergibt sich [25]:

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \Delta t \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (2.40)$$

Aus Gleichung (2.40) folgt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{i,j} = \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (2.41)$$

$O(\Delta t)$ stellt einen vernachlässigbaren (Rest)Teil dar. Eine analoge Verwendung der Taylorreihe in x -Richtung unter Konstanz von t liefert:

$$c_{i+1,j} = c_{i,j} + \Delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (2.42)$$

$$c_{i-1,j} = c_{i,j} - \Delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} - \dots \quad (2.43)$$

Gleichung (2.42) und (2.43) ergeben zusammengefügt:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (2.44)$$

Auch hier kann der Term $O(\Delta x)^2$ vernachlässigt werden.

Ein Einsetzen der Gleichungen (2.41) und (2.44) in (2.37) führt zu folgendem Ausdruck des zweiten Fickschen Gesetzes:

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} D (c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}) \quad (2.45)$$

Zur Berechnung der einzelnen $c_{i,j+1}$ für jedes x_i und t_j , muss jedoch für den Anfangszustand zum Zeitpunkt t_0 (d.h. für die erste Gitterlinie) eine Anfangsbedingung für $c(x, t = 0)$ definiert werden. Dazu eignet sich eine Variante der Fehlerfunktion in der Form:

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.46)$$

Weiterhin müssen folgende Randbedingungen gelten:

$$\begin{aligned} c(x = 0, t) &= c_0 \\ c(x = L, t) &= c_1, \end{aligned}$$

wobei L die maximale Länge in x -Richtung darstellt. Außerdem darf am Rand des Gitters kein Materialfluss auftreten:

$$\frac{\partial c}{\partial x}(x = 0) = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(x = L) = 0$$

Die Approximation der Differentialgleichung mittels der Taylorreihenentwicklung verursacht einen Abschneidefehler (vernachlässigter Teil $O(\Delta t, \Delta x)$), welcher für die Grenzwerte

$\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0$ entfällt. Die Approximation liefert mit enger werdenden Gitterabschnitten unter Berücksichtigung der Konvergenz eine gute Näherungslösung der Differentialgleichung.

Stofftransport in Oxiden

Während an den Transportvorgängen in Metallen neutrale Atome beteiligt sind, beruht die Diffusion in Oxiden auf der Bewegung von Teilchen mit ionischem Charakter. Voraussetzung für Diffusionsprozesse ist das Vorhandensein von Defekten, welche in Oxidgittern als punktförmige Gitterfehler oder elektronische Defekte auftreten können. Grundsätzlich muss in Oxiden trotz vorherrschender Defektstrukturen die Elektroneutralität gewährleistet sein. Dies führt dazu, dass es verschiedene Varianten von Punktdefekten gibt, die in komplementärer Form gemeinsam auftreten, um die Elektroneutralitätsbedingung aufrechtzuerhalten. Es existieren grundsätzlich die nachfolgend aufgelisteten Defekte, welche unter Verwendung einer Nomenklatur nach Kröger [30] für ein Oxid mit der Stöchiometrie MO wie folgt betitelt sind [11]:

V_M'' ,	Kationenleerstelle
$V_O\cdot$,	Anionenleerstelle
$M_i\ddot{\cdot}$,	Kation auf Zwischengitterplatz
O_i''	Anion auf Zwischengitterplatz
e' ,	quasi-frei verfügbares Elektron im Leitungsband
$h\cdot$,	Elektronenloch im Valenzband

Der hochgestellte Punkt symbolisiert dabei eine positive Ladung der geladenen Teilchen während der Akzentstrich eine negative Ladung abbildet. Die Wertigkeit des jeweiligen Ions entscheidet über die Anzahl angehängter Striche oder Punkte. In der obigen Auflistung beschreibt $M_i\ddot{\cdot}$ ein zweifach positiv geladenes Metallkation im Zwischengitter. Damit Elektroneutralität herrscht, muss ein solches Metallkation auf einem Zwischengitterplatz durch eine zweifach negativ geladene Kationenleerstelle oder zwei quasi-frei verfügbare Elektronen ausgeglichen werden.

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen stöchiometrischen und nicht-stöchiometrischen Oxiden. Damit Oxide eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen, ist die Bildung komplementärer Defekte nötig, um die Äquivalenz zwischen Metall- und Sauerstoffatomen zu gewährleisten. Die zwei häufigsten Defekttypen in stöchiometrischen Oxiden sind Schottky-Defekte und Frenkelpaare. Schottky-Defekte beschreiben eine gleiche Konzentration von Kationen- und Anionenleerstellen, während sich Defekte vom Frenkel-Typ aus einem Paar von

Leerstelle und Zwischengitteratom der selben Komponente (z.B. Kationenleerstelle und Kation auf Zwischengitterplatz) zusammensetzen [12, 13].

Meist weisen Oxide jedoch eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf und beinhalten demnach keine äquivalente Konzentration komplementärer Punktdefekte. Dennoch herrscht elektrische Neutralität, da diese Defektstrukturen neben Gitterdefekten auch elektronische Defekte miteinschließen. Die Stöchiometrieabweichung führt zu Halbleitereigenschaften des Oxides, wobei zwischen p- und n-Leitern unterschieden wird. Positive Halbleitereigenschaften (p-Leiter) treten auf, wenn die Abweichung der Stöchiometrie durch ein Metalldefizit oder Sauerstoffüberschuss hervorgerufen wird. Metalldefizit resultiert aus Metallkationenleerstellen, welche mit der Entstehung von Defektelektronen einhergehen. Durch Sauerstoffanionen auf Zwischengitterplätzen wird hingegen ein Sauerstoffüberschuss generiert. Negative Halbleiter (n-Leiter) entstehen durch einen Metallüberschuss oder Sauerstoffdefizit im Oxid. Metallkationen im Zwischengitter bewirken einen Metallüberschuss, wobei ein Sauerstoffdefizit auf Leerstellen im Anionengitter zurückzuführen ist [11, 12, 21]. Der geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsvorgang beim Oxiddeckschichtwachstum resultiert aus der dominierenden Defektart.

2.3.2 Volumen- und Korngrenzendiffusion

Wie im vorherigen Absatz erläutert, ist die Existenz von Defekten Grundvoraussetzung für das Ablaufen von Diffusionsprozessen. Der Vorgang der Diffusion beschreibt den Platzwechsel von Atomen über verschiedene Mechanismen. Im Falle der Volumendiffusion erfolgt der Stofftransport über Leerstellen oder Zwischengitterpositionen. Der Leerstellenmechanismus ist von zentraler Bedeutung, da Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht über eine gewisse Leerstellenkonzentration verfügen und diese mit steigender Temperatur zunimmt [31]. Zwischengitterdiffusion spielt eher bei kleinen Teilchen eine übergeordnete Rolle. Während die oben erwähnten Defekte Fehlstellen im Kristallgitter darstellen, führen auch Korngrenzen oder Oberflächen zu einer Störung der perfekten Gitterstruktur. Somit stellen all diese verschiedenen Defektarten mögliche Diffusionspfade dar. Zu den wichtigsten Diffusionsmechanismen in dieser Arbeit gehört neben der Volumendiffusion die Diffusion entlang von Korngrenzen. Korngrenzen sind Bereiche mit verminderten Bindungskräften aufgrund der Störung der regelmäßigen Gitterstruktur. Sie stellen somit Diffusionspfade mit erhöhter Geschwindigkeit dar und gehen im Vergleich zur Volumendiffusion mit einer geringeren Aktivierungsenergie einher. Bei geringeren Temperaturen trägt die Korngrenzendiffusion maßgeblich zum Diffusionsprozess bei. Da das

Volumen eine größere Anzahl von Diffusionswegen bietet und so mengenmäßig den mehrheitlichen Beitrag liefert, findet bei erhöhter Temperatur trotz höherer Aktivierungsenergie vorrangig Volumendiffusion statt [13, 31].

3 Kenntnisstand zu den Co-(Re)-Legierungen

3.1 Konventionelle Co-Basislegierungen

Co-Basislegierungen zählen neben Ni- und Fe-Basislegierungen zu der wichtigsten Werkstoffklasse für Hochtemperaturanwendungen. Ihre herausragenden Korrosionseigenschaften sowie ihre Verschleißbeständigkeit prädestiniert diese Werkstoffe für den Hochtemperatureinsatz [21].

In den 40er Jahren waren Hochtemperaturwerkstoffe auf Co-Basis für Triebwerkskomponenten durchaus beliebt. Die Legierung *Vitallium* auf Co-Cr-Mo-Basis zählte 1940 zu den kriechbeständigsten Legierungen und übertraf sogar die Eigenschaften von Fe- und Ni-Basislegierungen in dieser Zeit. In den danach folgenden 10 Jahren wurden weiterhin vorrangig Co-Superlegierungen als Turbinenschaufelwerkstoffe verwendet. Allerdings war zu dieser Zeit bereits bekannt, dass Ni-Basislegierungen durch Weiterentwicklung höhere Kriechfestigkeiten erreichen können [32, 33]. Aufgrund der geringeren Oxidationsbeständigkeit bei sehr hohen Temperaturen und niedrigerem Warmfestigkeitspotential im Vergleich zu Ni-Basislegierungen erlitten Co-Legierungen in den darauffolgenden Jahren deutliche Einbuße für Hochtemperaturanwendungen. Dies führte dazu, dass ihre Entwicklung nur wenig vorangetrieben wurde und sie von den Ni-Basis-Superlegierungen als vorrangiger Hochtemperaturwerkstoff abgelöst wurden [34, 35]. Sato et al. gelang es 2006, Co-Basislegierungen wieder in den Interessenfokus für zukünftige Entwicklungsstudien zu rücken. Sie präsentierten eine Legierung, deren Hochtemperaturfestigkeitswerte diejenigen konventioneller Ni-Basislegierungen übersteigen. Das Konzept zur Festigkeitssteigerung beruht dabei auf kohärenten $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ -Ausscheidungen vom Strukturtyp L1_2 [36].

Für statisch belastete Bauteile mit geringen mechanischen, aber hohen thermischen Beanspruchungen, wie z.B. Leitschaufeln in Gasturbinen, sind Co-Basislegierungen allerdings bis heute durchaus attraktiv [2, 21]. Auch Bauteilkomponenten, die stark korrosiven Umgebungsmedien ausgesetzt sind, bestehen hauptsächlich aus Co-Legierungen. Ihre gute Beständigkeit gegen Heißgaskorrosion zeichnet sie für diese Anwendungen besonders aus [34].

Eine Besonderheit von Co-Basislegierungen ist die allotrope $\epsilon \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung, welche mit Eigenschaftsänderungen einhergeht. Die Problematik der Allotropie kann jedoch durch kubisch flächenzentriert (kfz) stabilisierende Legierungszusätze, wie z.B. Ni, unterdrückt werden [33].

Cr ist als wesentlicher Legierungsbestandteil fundamental für intrinsische Oxidationsbeständigkeit. Phalnikar et al. und Kofstad und Hed untersuchten das Oxidationsverhalten verschiedener Co-Cr-Legierungen in Luft [37–39]. Sie fanden heraus, dass die Cr-Konzentration maßgeblich über das Oxidationsverhalten entscheidet. Um einen ausreichenden Oxidationsschutz hervorzurufen, bedürfen Co-Basislegierungen mit ca. 25 Gew.-% jedoch einen etwas höheren Cr-Gehalt als ihre Vertreter auf Ni-Basis. Dies ist auf einen geringen Interdiffusionskoeffizienten in Co-Cr-Legierungen zurückzuführen [40, 41].

3.2 Co-Re-Legierungen

3.2.1 Entwicklungskonzept von Co-Re-Legierungen

Das übergeordnete Ziel in der Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen ist die Steigerung der Temperaturbeständigkeit, sodass höhere Einsatztemperaturen realisiert werden können. Dies ermöglicht, z.B. im Anwendungsfall von Turbinenwerkstoffen, eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur, welche zu einer Effizienzsteigerung der Turbine führt. Eine substantielle Verbesserung der Temperaturbeständigkeit von Ni-Basislegierungen über das Niveau der gegenwärtigen Einkristall-Legierungen hinaus wird allerdings nur sehr schwer zu erreichen sein, da die meisten Superlegierungen bereits nahe an ihrer Schmelztemperatur agieren. Deren Entwicklungspotential hinsichtlich Temperaturbelastbarkeit scheint somit nahezu ausgeschöpft zu sein [42]. Diese Problematik treibt die Entwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe an, welche höhere Schmelztemperaturen aufweisen und somit höheren Einsatztemperaturen standhalten können als die modernen Superlegierungen. Eine neue metallische Werkstoffklasse für Hochtemperaturanwendungen stellen Co-Re-Legierungen dar, die genau vor diesem Hintergrund im Jahr 2007 entwickelt wurden [9].

Re ist bereits als wirksamer Legierungszusatz den aktuellen Superlegierungen beigefügt. Die hohe Schmelztemperatur von Re sowie die festigkeitssteigernde Wirkung macht es als Legierungselement besonders attraktiv [3, 4, 43, 44]. Allerdings ist der Re-Gehalt in Ni-Basislegierungen aufgrund der geringen Löslichkeit limitiert. In Co hingegen existiert eine komplette Mischbarkeit mit Re [45]. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Schmelztemperatur der Legierung gezielt über den Re-Anteil zu steuern. Abbildung 3.1 zeigt das binäre Co-Re-Phasendiagramm. Durch einen Re-Zusatz von 17 At.% kann die Liquidustemperatur von 1495°C für reines Co auf ca. 1700°C angehoben werden [10]. Somit verändert die Zugabe des Refraktärmetalls den Charakter des Werkstoffs von einer gegenwärtigen Co-Basislegierung zu einem hochschmelzenden Struktur-

werkstoff, dessen Einsatzgebiet oberhalb derer von Ni-Basislegierungen (d.h. $T \geq 1200^\circ\text{C}$) liegt [46].

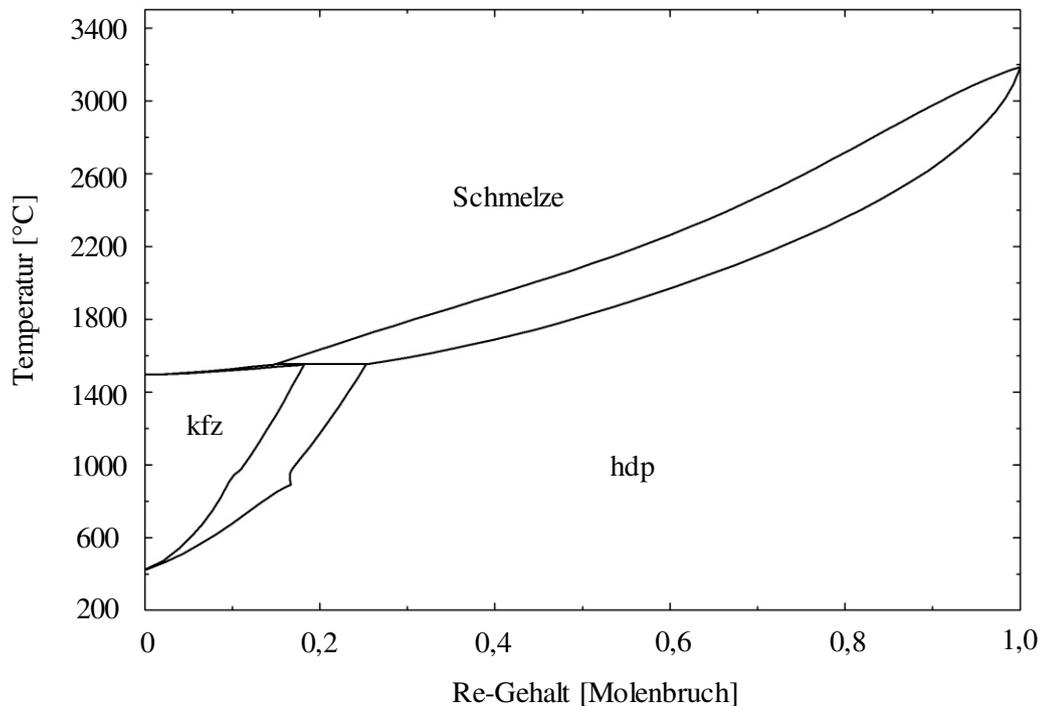


Abbildung 3.1: Binäres Co-Re-Phasendiagramm (berechnet mit dem Programm FactSage).

Ein weiterer Vorteil dieses Co-Re-Systems ist die Verknüpfung der positiven mechanischen Eigenschaften beider Elemente. So kann durch eine gezielte Wahl der Legierungszusammensetzung eine geeignete Kombination aus Zähigkeit und Duktilität sowie Hochtemperaturfestigkeit hervorgerufen werden [47].

3.2.2 Herstellung von Co-Re-Legierungen

Alle in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe wurden unter Verwendung von hochreinen Elementen in einem Vakuumlichtbogenofen erschmolzen. Der Abguss fand in länglichen, rechteckigen Barren in Kupferformen statt. Anschließend wurden die Legierungen in einem dreistufigen Wärmebehandlungsprozess (je 5h bei $1350^\circ\text{C}/1400^\circ\text{C}/1450^\circ\text{C}$) in einem Hochvakuumofen homogenisiert und in diesem mittels Argon abgeschreckt.

3.2.3 Mikrostruktur von Co-Re-Legierungen

Aus Abbildung 3.1 ist ersichtlich, dass die Re-Zugabe die hexagonal dichtest gepackte (hdp) Phase des Co stabilisiert. Die binäre Co-17Re-Legierung weist somit bis etwa 800°C ein einphasiges

hdp-Gefüge auf. Die vollständige Löslichkeit von Re in Co bewirkt zudem einen beträchtlichen Verfestigungsbeitrag, hervorgerufen durch die Mischkristallbildung. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Härte für das binäre Co-Re-System mit steigendem Re-Gehalt stetig zunimmt [47–49].

Einfluss von Cr auf die Mikrostruktur von Co-17Re-Legierungen- Ein zusätzliches Legieren mit Cr führt im Falle der Legierung Co-17Re-23Cr (alle Angaben in At.%) zur Entstehung eines zweiphasigen Gefüges. Neben der hexagonalen Matrixphase bildet sich die intermetallische σ -Phase mit der Stöchiometrie Cr_2Re_3 [47, 48]. Thermodynamische Berechnungen von Gorr et al. haben herausgestellt, dass die σ -Phase im Legierungssystem Co-17Re-xCr ab einer Cr-Konzentration > 20 At.% stabil wird [50]. Abbildung 3.2(a) zeigt die Mikrostruktur der ternären Legierung Co-17Re-23Cr nach der Homogenisierung. Die σ -Phase scheidet sich in globularer Morphologie sowohl an Korngrenzen als auch im Korninneren aus und besitzt einen Volumenanteil von ca. 3,7%. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. Energy Dispersive X-ray spectroscopy) konnte nachgewiesen werden, dass in der σ -Phase neben Cr und Re auch ein wesentlicher Anteil an Co (>30 At.%) gelöst ist [49].

Die topologisch dichtest gepackte σ -Phase besitzt eine extrem hohe Härte (>1200 HV10) und ruft ebenfalls eine Festigkeitssteigerung hervor [9]. Härtemessungen an der Legierung Co-17Re-23Cr führen zu starken Deformationen und Gleitbandbildung in der Matrix, während Mikrorisse in der σ -Phase zu erkennen sind (siehe Abbildung 3.2(b)). Dies weist auf eine Duktilität der Matrix, aber Sprödigkeit der σ -Phase hin [47, 51].

Eine Hochtemperaturlagerung der Legierung Co-17Re-23Cr führt zu fortschreitender Bildung der σ -Phase mit einem drastischen Anstieg des Volumenanteils. Abhängig von der Wärmebehandlungstemperatur scheiden sich lamellare oder äquiaxiale, feine σ -Partikel aus [52]. In situ Neutronenbeugungsexperimente haben gezeigt, dass die σ -Phase sehr temperaturbeständig ist und bis zu 1300°C stabil bleibt [51, 53, 54]. Diese fortschreitende σ -Phasenbildung während Hochtemperaturbelastung wirkt sich auf die Kriecheigenschaften der Legierung aus und führt bei einer Versuchstemperatur von 1100°C zu erhöhten Bruchdehnungen, aber verschlechterten Kriechfestigkeiten [55]. Außerdem tritt bei Temperaturen von ca. 1350°C eine Umwandlung der hdp-Matrixphase in die kfz-Struktur auf [46].

Einfluss von Ni auf die Mikrostruktur von Co-17Re-23Cr-Legierungen- In Voruntersuchungen für diese Arbeit wurden mikrostrukturelle Analysen einer Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierung mit 15 At.% Ni durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass Ni die Morphologie der σ -Phase beeinflusst und feine, lamellare σ -Ausscheidungen hervorruft. Durch eine nachträgliche Wärmebehandlung steigt der σ -Phasenanteil auch in der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni deutlich an. Allerdings verbleiben die σ -Partikel in feiner Morphologie und sind homogen im Gefüge verteilt. Nach der Wärmebehandlung liegt die σ -Phase in zwei unterschiedlichen Formen vor, und zwar als Lamellen oder feine runde Partikel. Härtemessungen an einer wärmebehandelten Ni-haltigen Co-Re-Cr-Legierung rufen keine Risse in den σ -Partikeln rund um den Härteeindruck hervor (siehe Abbildung 3.2(c)). Demnach zeigt die σ -Phase in solch einer feinen Form keine versprödende Wirkung. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, dieses Verhalten gezielt als eine neue Verfestigungsstrategie zu nutzen [56]. Dieser Ansatz wird im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersucht.

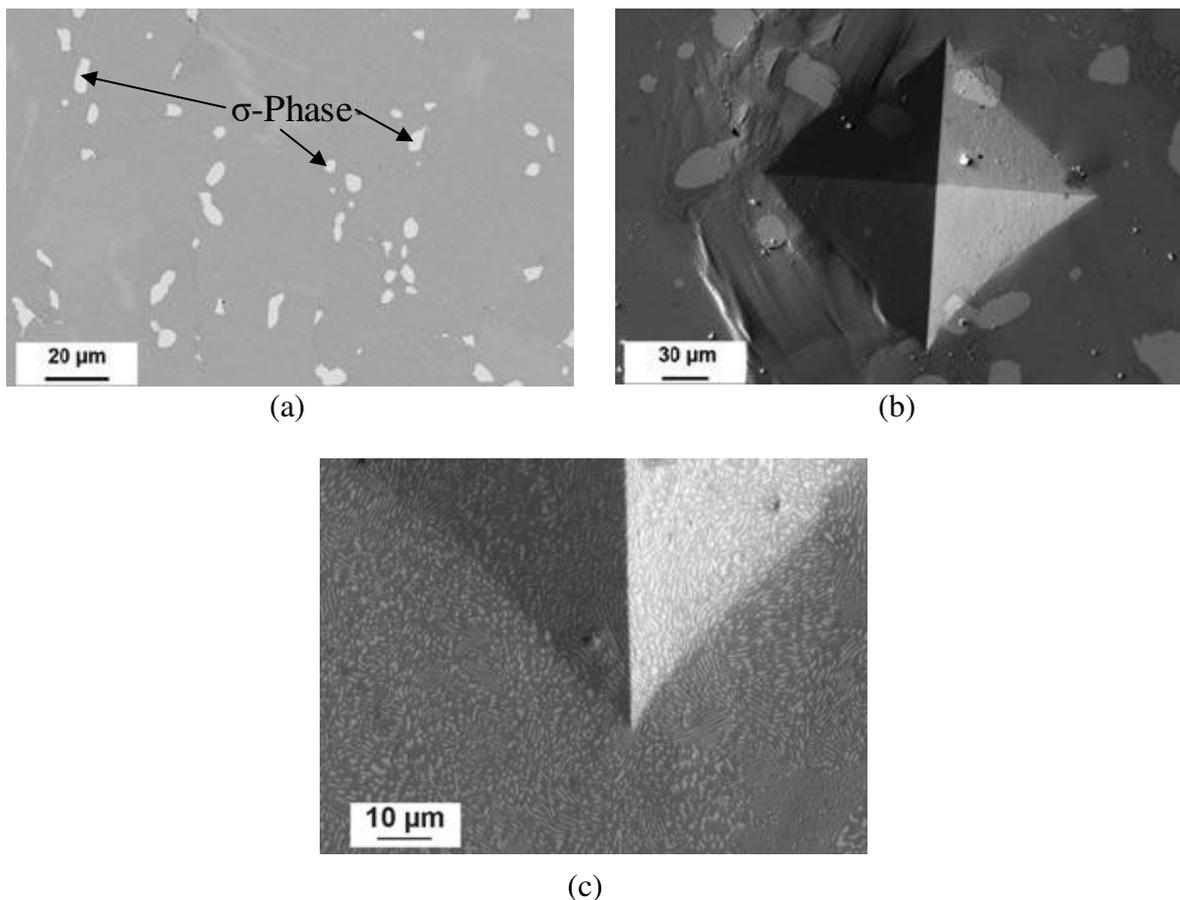


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen der ternären Legierung Co-17Re-23Cr: (a) Mikrostruktur nach der Homogenisierung [47], (b) Härteeindruck mit Gleitbändern und Mikrorissen [47, 56] und (c) Härteeindruck in einer wärmebehandelten Co-17Re-23Cr-15Ni-Legierung [47, 56].

Einfluss von C auf die Mikrostruktur von Co-17Re-23Cr-Legierungen- Im Hinblick auf die Realisierung einer Mikrostruktur mit ausreichender Hochtemperaturfestigkeit sowie Duktilität wurden noch weitere alternative Verfestigungskonzepte verfolgt. Ein Ansatz beruht auf dem Mechanismus der Ausscheidungshärtung durch Karbide. Dazu wurden die Legierungen Co-17Re-23Cr-(1,2Ta)-2,6C getestet. Diese Zusammensetzungen erzeugen neben groben globularen Ausscheidungen der intermetallischen σ -Phase verschiedene Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ und MC in einer einphasigen hdp-Co-Matrix [48, 49]. Daraus resultieren komplexe Mikrostrukturen und die Karbide liegen in unterschiedlichen Morphologien sowie Größen vor (siehe Abbildung 3.3(a)-(d)). Die Cr-Karbide vom Typ $Cr_{23}C_6$ sind in drei verschiedenen Morphologie-Ausprägungen vorhanden: (i) massive Karbide an Korngrenzen, (ii) blockige Karbide im Korninneren und (iii) in lamellarer Form. Die Ta-Karbide (TaC) treten als blockige Ausscheidungen im Korninneren sowie in einer Chinesischen-Schriftzeichen-ähnlichen-Form und in der Nähe von Korngrenzen auf [54]. Zur Untersuchung der Gefügestabilität während Hochtemperaturbelastung wurden in situ Neutronenbeugungsexperimente an diesen karbidhaltigen Legierungen durchgeführt. Während sich die Cr-Karbide bei Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ beginnen aufzulösen, bleiben die Ta-Karbide bis 1300°C stabil. Zusätzlich findet bei Erreichen einer Temperatur von 1100°C eine Matrixumwandlung von hdp-Co in kfz-Co statt. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Ta-Karbide nur gering vergrößern und auch bei Temperaturen von bis zu 1280°C in feiner Form ($<50\text{nm}$) verbleiben. Eine solche Mikrostruktur mit feinen TaC-Ausscheidungen ist ideal für die Erzeugung eines kriechfesten Werkstoffs. Jedoch belegen Kriechexperimente, dass dieser Härtungsmechanismus aufgrund der schwachen Korngrenzen kaum Wirkung zeigt [57].

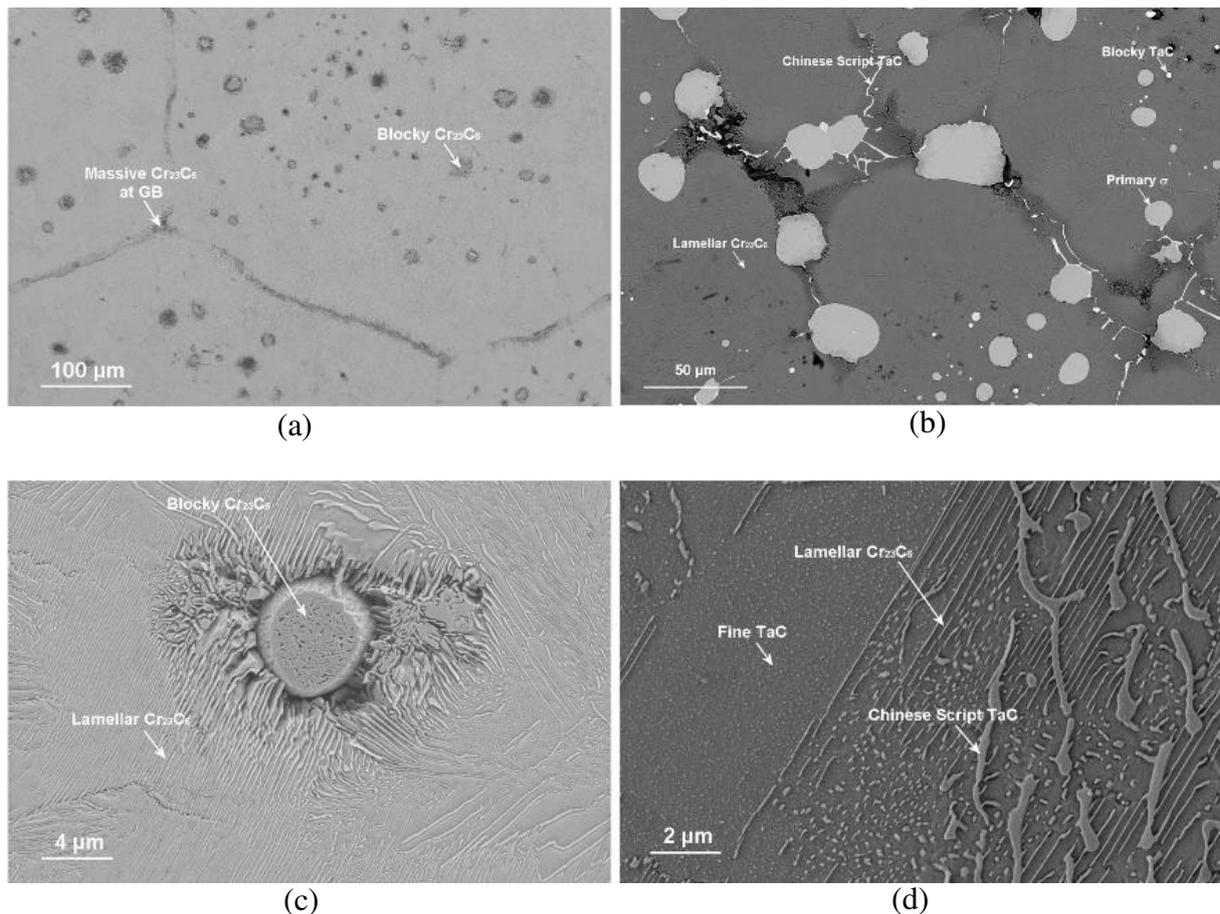


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen der karbidhaltigen Legierungen nach der Homogenisierung: (a) und (c) Co-17Re-23Cr-2,6C und (b) und (d) Co-17Re-23Cr-1,2Ta-2,6C [54].

Trotz Indizien auf eine duktile Co-Matrix aus den Härtemessungen der ternären Legierung Co-17Re-23Cr (siehe oben), haben Zug- und Biegeversuche ein sprödes Verhalten der Legierung bei Raumtemperatur (RT) aufgedeckt. Schwachstellen sind die Korngrenzen, sodass sprödes interkristallines Versagen auftritt [58, 59].

Einfluss von B auf die Mikrostruktur von Co-17Re-23Cr-Legierungen- Eine Verbesserung der Duktilität kann durch einen Bor-Zusatz realisiert werden. Das Hinzulegieren von B zur ternären Legierung Co-17Re-23Cr bewirkt die zusätzliche Bildung von Boriden mit der Stöchiometrie M_2B . Die Morphologie der σ -Phase (nach der Homogenisierung) bleibt durch diesen Legierungszusatz unverändert und entspricht der bereits oben beschriebenen runden Form. Die Boride liegen in feinen Morphologien als aneinandergereihte globulare Partikel entlang der Korngrenzen vor und weisen Durchmesser von mehreren hundert nm auf. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-EDX-Analysen ergeben, dass in den Boriden alle drei Elemente (Co, Re und Cr) gelöst sind und diese eine orthorombische Kristallstruktur aufweisen. Biegeversuche bei 816°C belegen

eine verbesserte Duktilität der Legierung aufgrund einer Stärkung der Korngrenzen durch den B-Zusatz [60].

Eine Kombination der Elemente Ta, C und B führt keine mikrostrukturellen Veränderungen herbei, aber verbindet die beiden oben beschriebenen positiven Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften. Auf dieser Basis kann das Ziel einer Mikrostruktur mit kombinierten mechanischen Eigenschaften aus Duktilität und Festigkeit umgesetzt werden [52]. Dies konnte bereits in ersten Kriechversuchen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.4) [55].

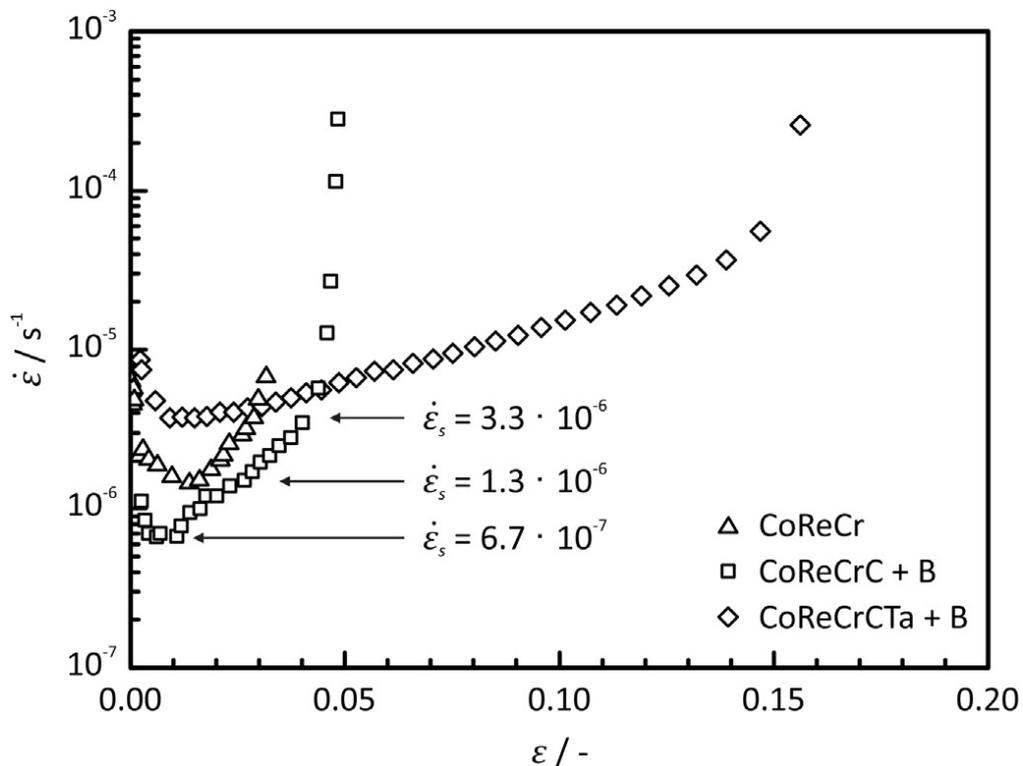


Abbildung 3.4: Differenzierte Kriechkurven der Legierungen Co-17Re-23Cr, Co-17Re-23Cr-2,6C-0,02B und Co-17Re-23Cr-1,2Ta-2,6C-0,02B. Die Ergebnisse stammen aus Kriechversuchen mit konstanter Kraftführung bei einer Temperatur von 1100°C und anfänglichen Spannung von 50 MPa [55].

3.2.4 Oxidationswiderstand von Co-Re-Legierungen

Thermogravimetrische Messungen des Oxidationsverhaltens der binären Co-17Re-Legierung bei 1000°C an Luft detektieren einen kontinuierlichen Masseverlust mit fortschreitender Oxidationszeit. Diese negative Oxidationskinetik resultiert aus der Bildung gasförmiger Re-Oxide vom Typ Re_2O_7 . Zusätzlich bildet sich auf der Oberfläche eine CoO-Deckschicht aus, in welcher Re-Oxide (ReO_3) eingebaut sind. Abbildung 3.5(a) zeigt eine Querschliffaufnahme einer Co-17Re-Probe, welche für 72h an Luft bei 1000°C oxidiert wurde. Es fällt auf, dass die CoO-Deckschicht

unterschiedliche Strukturen aufweist. Während an der Oxid/Gas-Grenzfläche eine säulenförmige Kornstruktur vorzufinden ist, ist die darunterliegende innere CoO-Schicht aus globularen Körnern aufgebaut [61–64]. Diese unterschiedlichen Ausprägungsarten sind auf die verschiedenen, den Oxaufbau dominierenden Ionenflüsse zurückzuführen. Laut Kim und Hobbs [65] ist die Ursache der säulenartigen Oxidmorphologie eine dominierende Kationen-Auswärtsdiffusion, während die globulare Struktur durch dominierenden Anionen-Einwärtstransport hervorgerufen wird. Zusätzlich ist unterhalb der Oxidschicht eine Zone der inneren Oxidation von Co zu finden, in der das dazwischenliegende Matrixgefüge an Re angereichert ist. Aufgrund der Porosität der gebildeten CoO-Schicht wird das Substrat nicht vor weiterem Korrosionsangriff geschützt. Das Verdampfen von Re-Oxiden wird somit nicht gehemmt, und die Legierung besitzt keinen Oxidationsschutz.

Der Einfluss von Cr auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-Legierungen- Aluminium, Chrom und Silizium zählen zu den drei fundamentalen Legierungszusätzen zur Erzeugung einer intrinsischen Oxidationsbeständigkeit von Hochtemperaturlegierungen aufgrund der Bildung schützender Oxidschichten [21]. Zu Beginn der Legierungsentwicklung von Co-Re-Legierungen wurde zunächst die Wirkung von Cr im Hinblick auf die Erzeugung einer Oxidationsresistenz getestet. Die Wahl von Cr erfolgte gezielt aufgrund der bereits nachgewiesenen Fähigkeit zur Gewährleistung von Oxidationsschutz in konventionellen Co-Basislegierungen, der guten Löslichkeit in Co und dem neutralen Einfluss auf die Schmelztemperatur [37, 39, 66].

Die Wirksamkeit von Cr auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Basislegierungen wurde anhand von zwei ternären Legierungen Co-17Re-23Cr und Co-17Re-30Cr geprüft. Beide Legierungen zeigen im Vergleich zum Cr-freien Werkstoff und mit steigendem Cr-Gehalt einen geringeren Masseverlust nach einer Oxidationszeit von 72h bei 1000°C an Luft (siehe Abbildung 3.5(b)). Die mit diesen Versuchsbedingungen einhergehenden Oxidschichtstrukturen auf den Co-Re-Cr-Legierungen sind in Abbildung 3.6(a) und (b) dargestellt. Beide Legierungen weisen einen dreilagigen Oxidschichtaufbau auf. An der Oxid/Gas-Grenzfläche liegt eine poröse CoO-Schicht vor, darunter befindet sich eine dicke und ebenfalls poröse Zwischenschicht aus CoCr_2O_4 sowie eine semikontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht an der Grenze Substrat/Oxid. Eine erhöhte Cr-Konzentration von 30 At.% bewirkt eine geringere Dicke der Gesamtoxidschicht und eine etwas geschlosseneren, aber nicht kontinuierlich vorliegende Cr_2O_3 -Schicht. Die Cr_2O_3 -Schichtdicke verändert sich in beiden Fällen kaum merklich mit zunehmender Oxidationszeit [61].

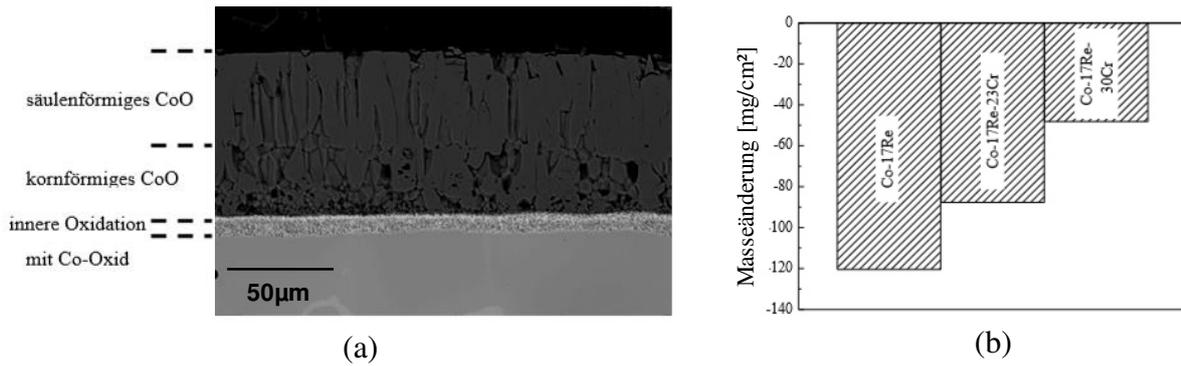


Abbildung 3.5: (a) REM-Querschliffaufnahme der für 1h bei 1000°C oxidierten Legierung Co-17Re und (b) Vergleich der Masseverluste der binären und ternären Co-Re-(Cr)-Legierungen nach 72h Oxidation an Luft bei 1000°C [63].

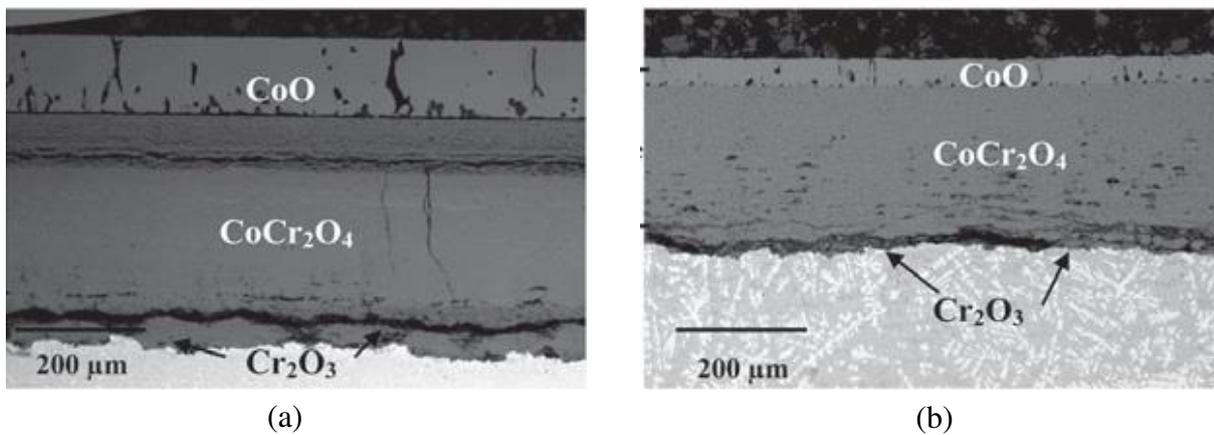


Abbildung 3.6: REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten ternären Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr und (b) Co-17Re-30Cr [64].

Die Entstehung des Co-Cr-Spinells (CoCr₂O₄) ist auf eine Reaktion zwischen CoO und Cr₂O₃ zurückzuführen. Die fehlende Schutzwirkung dieser Oxiddeckschichten aufgrund der semi-kontinuierlichen Cr₂O₃-Schichten spiegelt sich im kontinuierlich aufgezeichneten Masseverlust wider, welcher von der kontinuierlichen Verdampfung von Re-Oxiden stammt. Des Weiteren wurde ein vorzugsmäßig starker Oxidationsangriff der σ -Ausscheidungen im Vergleich zur Matrix beobachtet [63].

Einfluss von C auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-xCr-Legierungen- Wie in Kapitel 3.2.3 bereits erwähnt, wurde das ternäre Co-Re-Cr-Legierungssystem im Laufe der Legierungsentwicklung durch einen C-Zusatz erweitert unter der Prämisse einer Festigkeitssteigerung durch Karbide. Die mit dem C-Zusatz verbundenen Gefügeveränderungen, nämlich das Auftreten von Cr-Karbiden, zeigen allerdings kaum Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten der untersuchten quaternären Legierungen. Die Legierungen Co-17Re-23Cr-2,6C und Co-17Re-30Cr-2,6C weisen

bei 1000°C an Luft ein vergleichbares Oxidationsverhalten auf wie die entsprechenden C-freien Legierungen. Die detektierten Masseverluste sowie der Oxidschichtaufbau nach 72h bei 1000°C an Luft stimmen nahezu mit denjenigen der ternären Legierungen überein [63, 64]. Im Falle der Legierung Co-17Re-23Cr-2,6C bewirkt die C-Zugabe zu Beginn der Oxidation verbesserte korrosive Eigenschaften, welche sich in einem geringeren Masseverlust bemerkbar machen. Dies ist durch die an den Korngrenzen vorliegenden Cr-Karbide begründet, die eine stärkere Oxidationsresistenz gegenüber der Matrix besitzen und einen geringeren Korrosionsangriff zeigen [62]. Allerdings lösen sich diese Karbide mit fortschreitender Oxidationszeit auf, sodass deren Einfluss auf das Oxidationsverhalten im Laufe der Zeit entfällt [61].

Einfluss von Si auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-xCr-Legierungen- Zur weiteren Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wurde ein Legierungskonzept einer kombinierten Cr- und Si-Zugabe gewählt, da sich diese Elementkombination bereits in einigen Hochtemperaturlegierungen bewährt hat [67–69]. Der synergetische Effekt von Si in Cr₂O₃-bildenden Legierungen ist allgemein bekannt, sodass dieser Ansatz hinsichtlich der Wirksamkeit in Co-Re-Basislegierungen überprüft wurde. Thermogravimetrische Messungen des Oxidationsverhaltens von Co-17Re-23Cr-xSi-Legierungen bei 1000°C an Luft zeigen mit zunehmendem Si-Gehalt einen verminderten Masseverlust (siehe Abbildung 3.7).

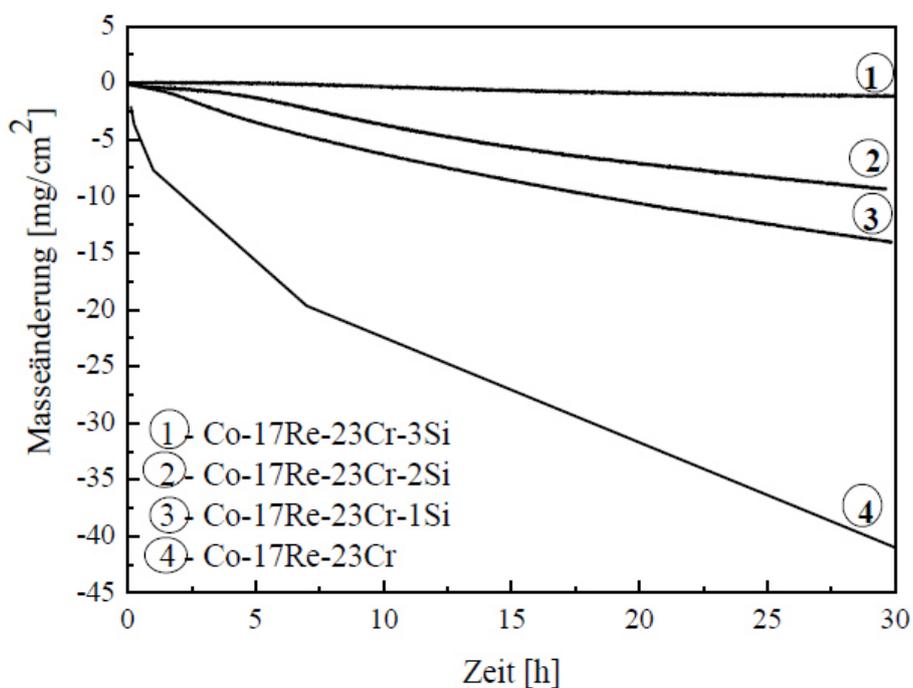


Abbildung 3.7: Oxidationskinetiken der Modelllegierungen Co-17Re-23Cr-xSi bei 1000°C an Luft [63].

Ursache für diese verbesserten Oxidationseigenschaften ist eine Veränderung des Oxidschichtaufbaus aufgrund der Si-Zugabe. Die Legierung mit 1 At.% Si zeigt einen vergleichbaren Oxidschichtaufbau wie die zugehörige ternäre Legierung ohne Si. Neben dem bereits oben beschriebenen dreilagigen Oxaufbau aus CoO, Co-Cr-Spinell und einer diskontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht sind zusätzlich innere SiO₂-Ausscheidungen unterhalb der Oxidschicht zu finden. Erhöhte Si-Konzentrationen von 2 At.% und 3 At.% bewirken partiell die gleiche dreilagige Oxidstruktur, während andere Oberflächenbereiche nur mit einer Cr₂O₃-Schicht bedeckt sind. Auffällig ist, dass die Cr₂O₃-Schicht auf der Legierung mit dem höchsten Si-Gehalt nahezu kontinuierlich ausgeprägt ist und der Anteil an SiO₂-Ausscheidungen mit steigendem Si-Gehalt zunimmt [63, 70]. Keine der Si-haltigen Legierungen bildet eine kontinuierliche SiO₂-Schicht aus. Die diskontinuierliche Cr₂O₃-Schicht in Verbindung mit den SiO₂-Ausscheidungen kann demnach die Bildung flüchtiger Re-Oxide nicht verhindern. Allerdings bremsen diese Oxide, vor allem SiO₂, die Auswärts-/ Einwärtsdiffusion der Metallkationen/Sauerstoffanionen und verbessern so die Oxidationsresistenz. Zusätzlich scheint es, dass die SiO₂-Ausscheidungen als Keimstellen für Cr₂O₃ fungieren. Dieser positive Effekt wird besonders für die Legierung mit 3 At.% Si deutlich, da ein erhöhter Anteil von SiO₂-Partikeln ausreichend Keimstellen zur Cr₂O₃-Bildung bietet und eine nahezu kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht erzeugt [70].

Trotz eines positiven Einflusses auf die Oxidationsbeständigkeit der Co-Re-Basislegierungen, gehen erhöhte Si-Konzentrationen mit deutlich herabgesetzten Schmelztemperaturen einher. Diese Auswirkung schränkt das Anwendungstemperaturgebiet von Co-Re-Legierungen deutlich ein und steht im Widerspruch zum Entwicklungsansatz. Vor diesem Hintergrund wurden alternative legierungstechnische Konzepte zur Steigerung der Oxidationsresistenz fokussiert. Ein Ansatz ist die Verknüpfung eines geringen Si-Gehaltes (2 At.%) mit einer erhöhten Cr-Konzentration. Eine kontinuierliche Erhöhung des Cr-Gehaltes von Cr = 25, 27, 30 At.% verbessert die Oxidationsbeständigkeit der Legierung bei 1000°C an Luft drastisch und bewirkt parabolischen Massenzuwachs. Abbildung 3.8 zeigt den Querschliff der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-25Cr-2Si. Auf der Oberfläche befindet sich eine dünne Co-Cr-Spinellschicht und eine kontinuierliche, kompakte Cr₂O₃-Schicht angrenzend an das Substrat. Weiterhin sind innere SiO₂-Ausscheidungen unterhalb der Cr₂O₃-Schicht zu finden. Aufgrund der Kontinuität der Cr₂O₃-Schicht, kann die Verdampfung von Re-Oxiden unterdrückt werden, und dies führt zu einer Oxidationsbeständigkeit der Legierung [71–73].

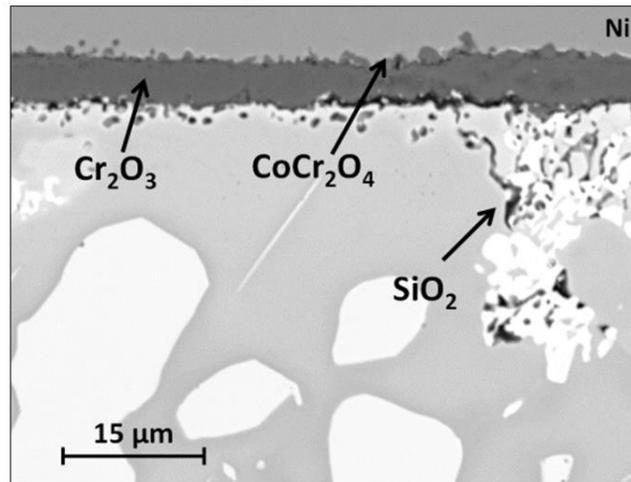


Abbildung 3.8: REM-Querschliffaufnahme der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-25Cr-2Si [73].

Eine höhere Cr-Konzentration bewirkt keine Veränderung des Oxidschichtaufbaus, aber führt zu einem deutlichen Anstieg des Volumenanteils der σ -Phase. Aus den hier aufgeführten Vorarbeiten ist bekannt, dass die σ -Phase neben einer schlechten Oxidationsresistenz eine negative Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften aufweist. Da Co-Re-Basislegierungen als neuartiger Hochtemperaturwerkstoff entwickelt wurden, dessen Werkstoffeigenschaften sich durch eine Kombination aus Oxidationsbeständigkeit und geeigneten mechanischen Eigenschaften auszeichnen, ist der hier beschriebene legierungstechnische Ansatz mit erhöhten Cr-Konzentrationen nicht zielführend [72, 73].

Aufgrund der Tatsache, dass Cr₂O₃ bei Temperaturen oberhalb 1000°C zu flüchtigem CrO₃ oxidiert [74, 75], muss für den Einsatz bei hohen Temperaturen die Bildung alternativer/zusätzlicher schützender Oxidschichten, wie SiO₂ oder Al₂O₃ angestrebt werden. Die oben beschriebenen Auswirkungen verschiedener Si-Konzentrationen, und zwar die Diskontinuität der SiO₂-Schicht sowie die drastische Herabsetzung des Schmelzpunktes, schließen die Möglichkeit der Erlangung einer Oxidationsresistenz mittels einer schützenden, kontinuierlichen SiO₂-Schicht quasi aus.

Einfluss von Al auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-23Cr-Legierungen- Als alternative Perspektive dient die Kombination der Legierungselemente Cr und Al. Vor diesem Hintergrund, wurden zwei Al-haltige Legierungen Co-17Re-23Cr-5Al und Co-17Re-23Cr-10Al untersucht. Während die Legierung mit 5 At.% Al parabolisches Oxidationsverhalten bei 1000°C an Luft zeigt, weist die Legierung Co-17Re-23Cr-10Al einen anfänglichen Masseverlust auf und geht dann in eine parabolische Kinetik über.

Abbildung 3.9 zeigt die REM-Querschliffaufnahmen der beiden für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Co-Re-Cr-Al-Legierungen. Beide Legierungen weisen auf der Oberfläche eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht auf. Im Falle der Legierung mit 5 At.% Al befindet sich zusätzlich eine dünne Schicht aus CoCr_2O_4 auf der Cr_2O_3 -Schicht sowie darunterliegende innere Ausscheidungen aus Al_2O_3 und AlN . Eine höhere Al-Konzentration von 10 At.% erzeugt hingegen eine äußere Cr_2O_3 -Schicht und eine innere, kontinuierliche Al_2O_3 -Schicht. Zusätzlich konnten einige Al-Nitride im Inneren sowie grobe σ -Ausscheidungen festgestellt werden. Ein erhöhter Al-Gehalt von 10 At.% erzeugt große σ -Partikel, welche im anfänglichen Oxidationsstadium schnell oxidieren und eine beschleunigte Verdampfung von Re-Oxiden bewirken [73].

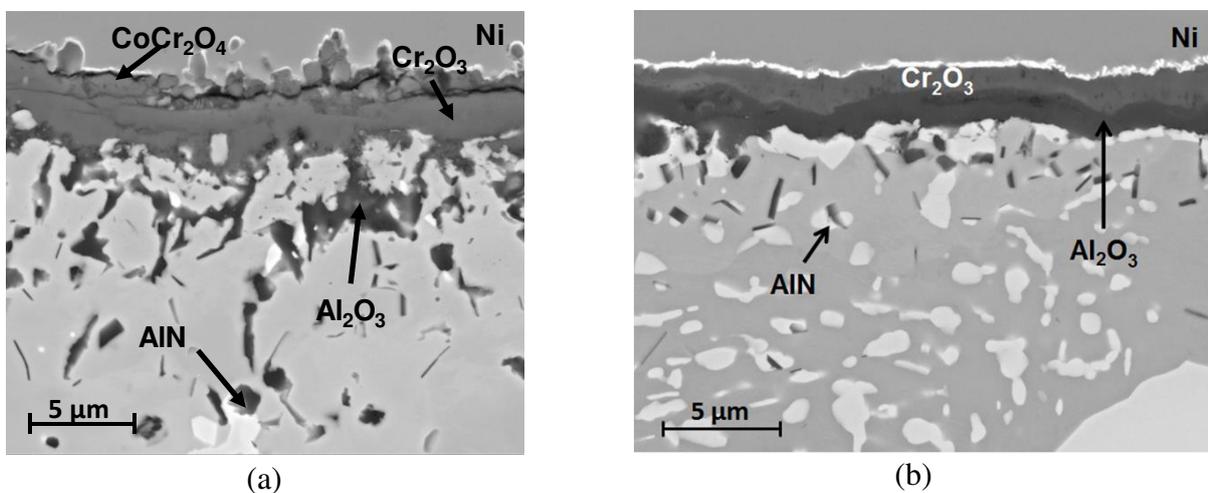


Abbildung 3.9: REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-5Al und (b) Co-17Re-23Cr-10Al [73].

Weitere experimentelle Untersuchungen haben jedoch herausgestellt, dass die Al_2O_3 -Schicht mit Erhöhung der Versuchstemperatur auf 1200°C instabil wird. Es findet eine verstärkte Aluminiumnitridbildung statt, welche die Ausbildung einer schützenden Al_2O_3 -Schicht massiv hemmt. In Anbetracht dieser negativen Aspekte scheint ein Al-Zusatz zur Erlangung intrinsischer Oxidationsbeständigkeit nicht sinnvoll und wird nicht weiterverfolgt. Stattdessen und aufgrund der guten Schutzwirkung und thermischen Beständigkeit einer Cr_2O_3 -Schicht, fokussieren sich die weiteren Forschungen auf die Bildung und Stabilität einer solchen Cr_2O_3 -Deckschicht.

Einfluss von Ni auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-23Cr-Legierungen- Aus den Ausführungen in Kapitel 3.2.3 ist bereits bekannt, dass eine Ni-Zugabe zum ternären Co-17Re-23Cr-System mit positiven Gefügeveränderungen verbunden ist. Somit wurde dieser Legierungsansatz ebenfalls auf seine Eignung hinsichtlich der Erlangung einer Oxidationsresistenz getestet. Dazu wurden Oxidationsversuche an der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni

durchgeführt. Das Oxidationsverhalten der Legierung wurde neben dem Zustand nach einer Standardwärmebehandlung (die alle hier aufgeführten Co-Re-Basislegierungen erfahren haben) auch im Zustand nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C (Kennzeichnung SAT: Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C in Argon und anschließender Abschreckung mittels Argon im Ofen) untersucht. Die nachträgliche Wärmebehandlung diente der Erzeugung zusätzlicher feiner σ -Ausscheidungen (siehe Abbildung 3.10(a)).

Die Oxidationskinetiken der Ni-haltigen Co-Re-Cr-Legierung in zwei unterschiedlichen Gefügeständen (Standardwärmebehandlung und zusätzliche Wärmebehandlung (SAT)) sowie diejenige der Ni-freien Legierung Co-17Re-23Cr aufgezeichnet für 24h Oxidation bei 1000°C an Luft sind Abbildung 3.10(b) zu entnehmen. Die Ni-haltige Legierung zeigt für beide Wärmebehandlungszustände extrem geringe Masseänderungen während der Oxidation, und im Vergleich zur ternären Co-Re-Cr-Legierung kann eine drastische Verbesserung des Oxidationsverhaltens festgestellt werden. Aus der vergrößerten Darstellung der anfänglichen Oxidationskinetiken (siehe Abbildung 3.10(c)) wird deutlich, dass die Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni (nach einer Standardwärmebehandlung) nach einem geringen, anfänglichen Masseverlust in parabolisches Oxidationsverhalten wechselt, wohingegen die Kinetikkurve der Probe im Zustand SAT von Beginn an dem parabolischen Zeitgesetz folgt.

Aus den REM-Querschliffaufnahmen der beiden für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Proben der Ni-haltigen Co-Re-Cr-Legierung wird der positive Effekt von Ni besonders deutlich (siehe Abbildung 3.11). Die Oxidschicht, die sich auf der Ni-haltigen Legierung nach der Standard-Homogenisierung gebildet hat, ist 50mal dünner im Vergleich zu derjenigen auf der Ni-freien ternären Legierung (vergleiche Abbildung 3.11(a) und Abbildung 3.6(a)). Die Oxidschicht ist ebenfalls dreilagig aufgebaut und setzt sich aus einer äußeren Co(Ni)O-Schicht, einer Ni-dotierten Co-Cr-Spinell-Zwischenschicht sowie einer kontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht zusammen. Auf der Ni-haltigen Probe im SAT-Zustand hat sich hingegen hauptsächlich eine kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht sowie eine dünne, äußere Spinellschicht gebildet.

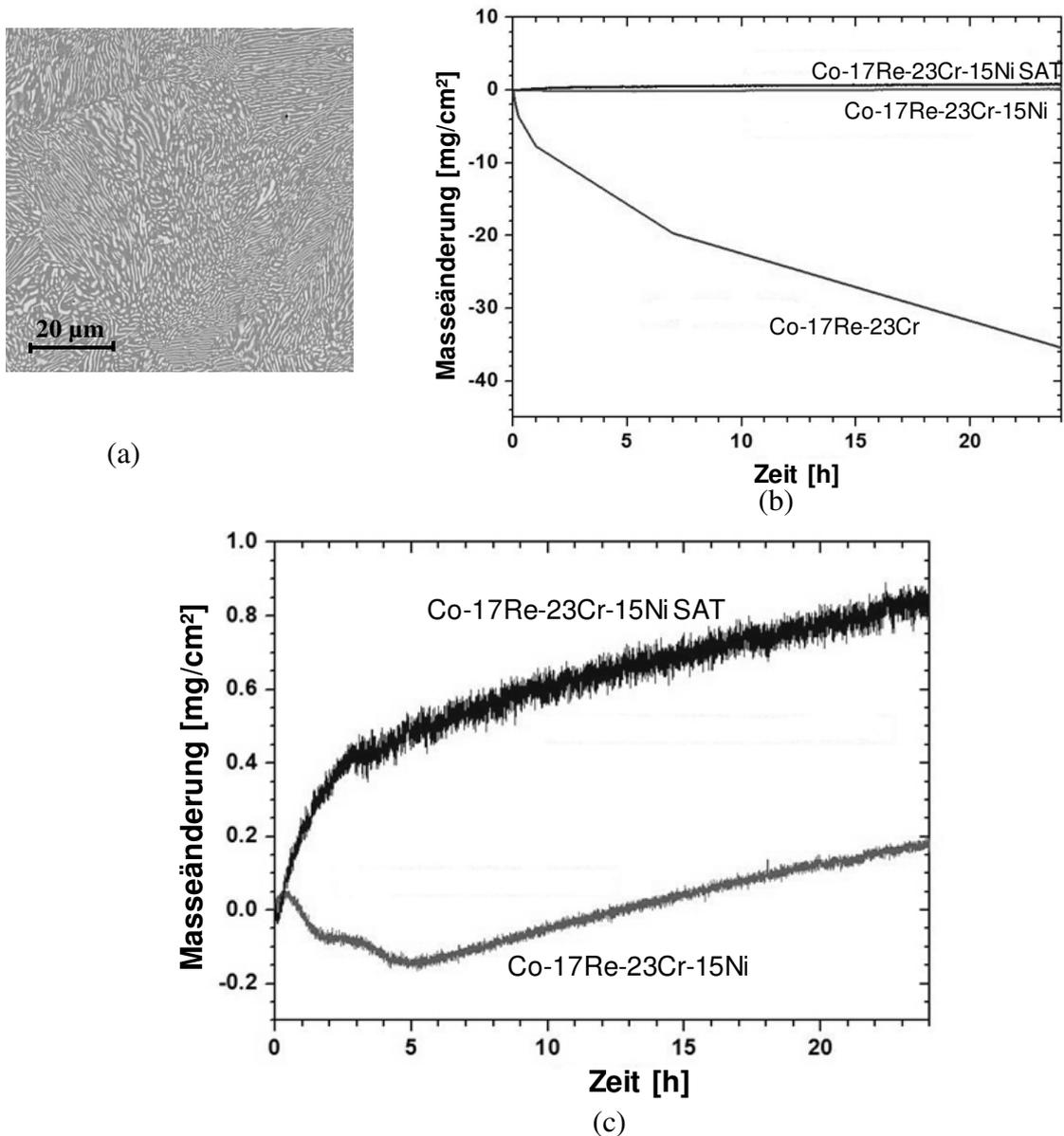


Abbildung 3.10: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach der Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C (SAT), (b) Oxidationskinetiken der Ni-freien und Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierung für 24h bei 1000°C an Luft. Die Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni wurde dabei nach zwei unterschiedlichen Wärmebehandlungen getestet; Co-17Re-23Cr-15Ni beschreibt den Zustand einer Standard-Homogenisierung während SAT eine zusätzliche Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C kennzeichnet und (c) vergrößerte Darstellung der Oxidationskinetiken der beiden Co-17Re-23Cr-15Ni-Legierungen im anfänglichen Oxidationsstadium [76].

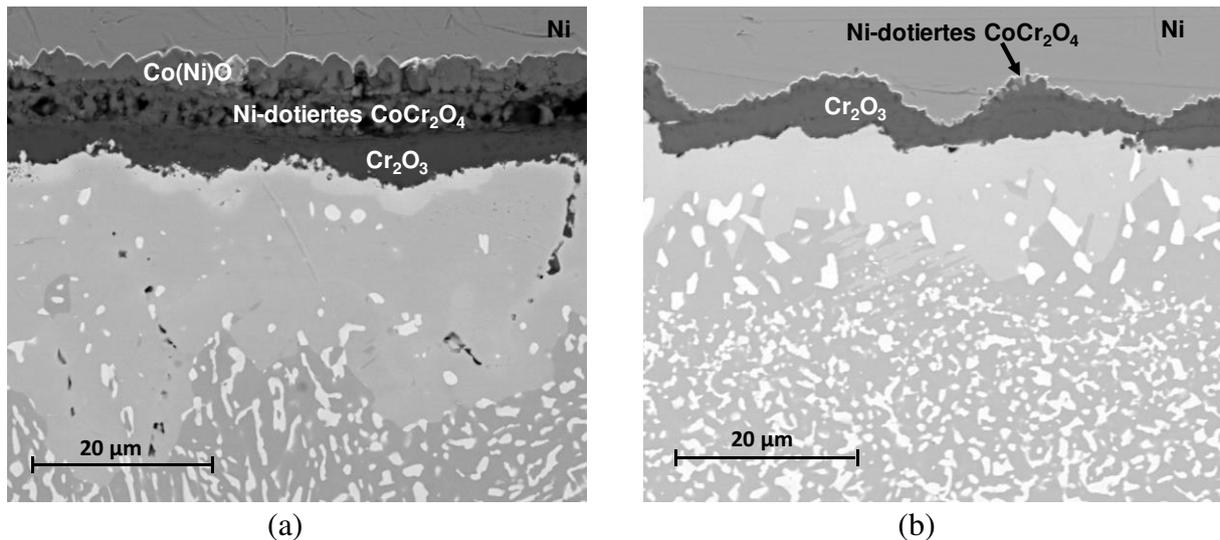


Abbildung 3.11: REM-Querschliffaufnahmen der für 72h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni: (a) Standardwärmebehandlung vor Oxidation und (b) zusätzliche Wärmebehandlung für 4h bei 1050°C vor Oxidation.

Diskontinuierliche Oxidationsversuche für 1h bei 1000°C erklären den anfänglichen Masseverlust der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einer Standardwärmebehandlung, da sich zu diesem Zeitpunkt nur eine semikontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht ausgebildet hat. Auf der Ni-haltigen Legierung im SAT-Zustand bildet sich hingegen innerhalb der ersten 10min eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht, die das Verdampfen von Re-Oxiden unterdrückt. Die hohe Dichte an Phasengrenzen aufgrund der vielen feinen σ -Ausscheidungen in der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni-SAT stellen schnelle Diffusionspfade dar und unterstützen somit die beschleunigte Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Grundsätzlich scheint die Ni-Zugabe die Diffusion von Cr zur Substratoberfläche zu beschleunigen, wodurch die Bildung einer kontinuierlichen und somit schützenden Cr_2O_3 -Schicht gefördert wird [76]. Allerdings sind die Auswirkungen von Ni auf den Interdiffusionskoeffizienten von Cr in Co-Re-Cr-Ni-Legierungen bisher unklar. Daraus leitet sich das in dieser Arbeit thematisierte Forschungsprojekt ab, in dem der positive Effekt von Ni auf die Oxidationseigenschaften von Co-Re-Basislegierungen intensiv betrachtet und ergründet wird.

4 Untersuchte Werkstoffe und experimentelle Methoden

4.1 Werkstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe wurden im Rahmen des DFG-Verbundprojektes (DFG-RO 2045/32-1 und DFG-CH 92/52-1) am Institut für Werkstoffe an der Technischen Universität Braunschweig hergestellt. Die Herstellroute dieser Werkstoffe wurde bereits in Kapitel 3.2.2 ausführlich erläutert. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Legierungszusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe. Alle Angaben sind in At.%.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen (in At.%) gegliedert in verschiedene Legierungsserien.

Legierungsserie 1		
Co-17Re-23Cr-8Ni	Co-17Re-23Cr-15Ni	Co-17Re-23Cr-25Ni
Legierungsserie 2		
Co-17Re-18Cr-8Ni	Co-17Re-18Cr-15Ni	Co-17Re-18Cr-25Ni
Legierungsserie 3		
Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si		
Legierungsserie 4		
Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y	Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y	

Um ein fundamentales Basisverständnis über den Einfluss verschiedener Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten von Co-Re-Legierungen zu erhalten, ist es notwendig jeden Effekt separat zu untersuchen. Dazu wurden die Legierungen bewusst in unterschiedliche Legierungsserien untergliedert. Innerhalb einer Legierungsserie wurde der Gehalt nur eines Legierungselementes variiert, um dessen Effekt in Abhängigkeit von der Konzentration isoliert herausstellen zu können. Die Legierungszusammensetzungen der höherwertigen Legierungsserien bauen auf den vorangehenden Legierungsserien auf. Dies ermöglicht einen Vergleich der Oxidationsergebnisse untereinander und eine Bewertung der Eignung zusätzlicher Legierungszusätze. Weiterhin können so mögliche Synergieeffekte herausgestellt werden.

4.2 Experimentelle Untersuchungsmethoden

4.2.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie zählt zu den gängigsten Messmethodiken zur Bewertung der Kinetik von Hochtemperaturkorrosionsvorgängen. Die aufgrund von Gasaufnahme oder Entstehung gasförmiger Korrosionsprodukte resultierende Masseänderung der Probe wird dabei kontinuierlich als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Je nach Versuchsführung, isotherm oder thermozyklisch, wurden in dieser Arbeit verschiedene Messapparaturen verwendet, welche sich im Aufbau aber nicht in der Messmethodik unterscheiden. Die isothermen Untersuchungen wurden an einer Thermogravimetrie-Anlage (TGA) durchgeführt, dessen schematischer Aufbau Abbildung 4.1(a) zeigt. Diese TGA ist mit einem Gasversorgungssystem gekoppelt, welches Messungen in unterschiedlichen Gasatmosphären ermöglicht.

Die Probe wird vor Versuchsbeginn mittels einer Quarzglasaufhängung in einem kühlen Bereich der Anlage positioniert und erst nach Erreichen der gewünschten Versuchstemperatur in den heißen Ofenbereich abgesenkt. Die während des Versuchs auftretende Masseänderung bewirkt eine Auslenkung des mit der Probe verbundenen Wägearms. Mittels elektromagnetischer Kraftkompensation wird die Waage wieder in Gleichgewichtsposition versetzt, wobei die dazu nötige Stromstärke Auskunft über die aufgetretene Masseänderung gibt. Da bei der Oxidation von Co-Re-Legierungen flüchtige Re-Oxide auftreten können, ergibt sich die Möglichkeit von verfälschten Messwerten, da diese gasförmigen Oxide an der kühlen Waagenaufhängung kondensieren können. Zur Vermeidung einer solchen Beeinträchtigung wurde die Anlage durch Gegenspülen mit einem Inertgas geschützt. Ein Gasgemisch aus He/H₂O und He/H₂ wurde verwendet, um Versuche in einer Atmosphäre mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken (p_{O_2}) durchzuführen. Der je nach Versuchstemperatur resultierende Sauerstoffpartialdruck wurde mittels einer in der TGA angebrachten Sonde kontrolliert. Diese Messsonde ist zusätzlich mit einem Pt-Rh-Thermoelement ausgestattet und befindet sich in direkter Nähe zur Probe.

Die Durchführung der thermozyklischen Oxidationsversuche erfolgte an einer Magnetschwebethermowaage der Firma TA Instruments. Der zugehörige schematische Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 4.1(b) illustriert. Die Besonderheit dieser Messeinrichtung ist die räumliche Trennung zwischen Wägesystem und Messraum. Durch den kompakten Aufbau sowie die Magnetschwebekupplung in Kombination mit einer Softwaresteuerung ist eine automatisierte thermozyklische Versuchsführung möglich. Dabei wird die Probe in definierten Zeitintervallen schnell aus der heißen Ofenumgebung und zur Abkühlung in eine kühle Zone der Anlage befördert, während die Waage weiterhin gleichzeitig die Masseänderung registriert.

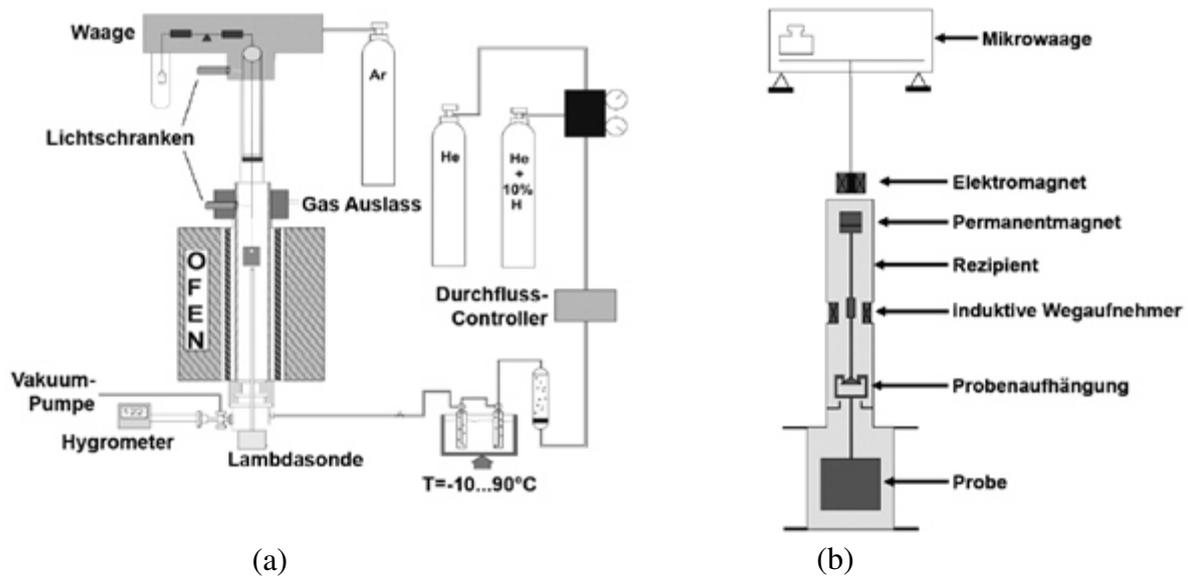


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Aufbau der verwendeten thermogravimetrischen Messapparatur und (b) schematische Funktionsweise der Magnetschwebewaage der Fa. TA Instruments.

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden rechteckige Probengeometrien mit Abmaßen von ca. 10 mm x 10 mm x 2 mm verwendet. Die Proben wurden vor Versuchsbeginn mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 1200 auf das genaue Maß geschliffen. Zur Vermeidung negativer Einflüsse auf das Oxidationsergebnis durch Kanteneffekte, erfolgte ein Anfasen der Kanten unter einem Winkel von 45° . Vor jedem Oxidationsversuch wurden die Proben erst in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt, um Kontaminationen zu verhindern. Die Befestigung der Proben an die Aufhängung in der TGA erfolgte mittels eines Platindrahtes.

4.2.2 Analytische Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der unterschiedlichen Gefüge- und Oxidschichtmorphologien wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Helios Nanolab 600 der Fa. FEI verwendet. Dieses Feldemissions-Zweistrahlergerät verfügt zusätzlich zur Elektronenquelle über eine Ionenquelle, welche Oberflächenpräparationen ermöglicht.

Sekundärelektronen (SE, engl. Secondary Electrons) wurden hauptsächlich zur topographischen Bildgebung genutzt, während Rückstreuungselektronen (BSE, engl. Backscattered Electrons) bevorzugt Einsatz bei der Abbildung von mikrostrukturellen Charakteristika des Substrats und Morphologien der Oxidschicht fanden. Zur Durchführung von Elementanalysen ist das REM mit einem Silizium-gedrifteten Detektor (SDD, engl. Silicon Drift Detector) ausgestattet, welcher auch leichte Elemente wie Sauerstoff mit hohen Zählraten detektieren kann. Die EBSD-

Technik (Electron Backscatter Diffraction) wurde mittels des im REM integrierten EDAX/TSL 3D EBSD-Systems zur Phasenidentifikation sowie Bestimmung der Korngröße und -orientierung genutzt.

Vor Beginn der Querschliffuntersuchungen wurden die oxidierten Proben mit einer dünnen Goldschicht besputtert und mittels einer galvanisch aufgetragenen Kupferschicht vor weiterer Beschädigung durch nachfolgende Präparationsschritte geschützt. Im Anschluss daran erfolgte das Einbetten der Proben in ein Epoxidharz, Schleifen mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 4000 und Polieren mit 0,05 μm Tonerde. Nachfolgend wurden die Proben mit einer 0,02 μm SiO_2 -Suspension für 4h vibrationspoliert.

4.2.3 Probenzielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl

Die gezielte Präparation von elektronentransparenten Proben konnte dank der FIB-Technik (engl. Focused Ion Beam) realisiert werden. Durch den Beschuss der Probe mit einem fokussierten Gallium-Ionenstrahl wird Material von der Oberfläche abgetragen. Der Abtragprozess findet dabei sehr lokalisiert statt. Dies ermöglicht eine präzise Herstellung von TEM-Lamellen an gezielt ausgewählten Probenpositionen. Zum Schutz der Lamelle vor Beschädigungen durch die Gallium-Ionen, wird vor dem Schneidprozess lokal eine Pt-Schicht auf der Probenoberfläche abgeschieden. Abbildung 4.2 zeigt eine auf diese Weise präparierte TEM-Lamelle aus einer Oxidschicht.

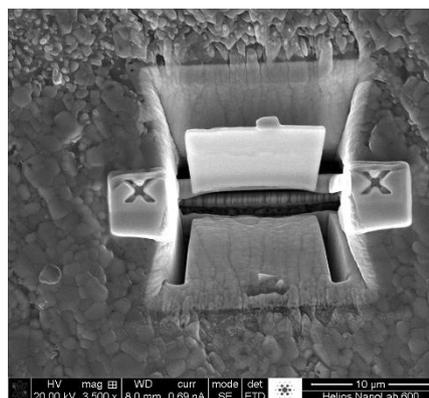


Abbildung 4.2: Mittels Ionenstrahl präparierte TEM-Lamelle aus einer Oxidschicht gewachsen auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni.

4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem Gerät vom Typ Talos F200A der Fa. FEI durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf der Abbildung und Analyse kleinster (Oxid)Partikel und dünner Oxidschichten. Im TEM werden dünne,

elektronentransparente Proben mittels hochenergetischer Elektronen durchstrahlt. Daraus resultieren Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Probe, welche unterschiedliche Signale hervorrufen, die in Abbildung 4.3 aufgeführt sind. Diese Signale liefern kristallographische und chemische Informationen über kleinste Bereiche der Probe.

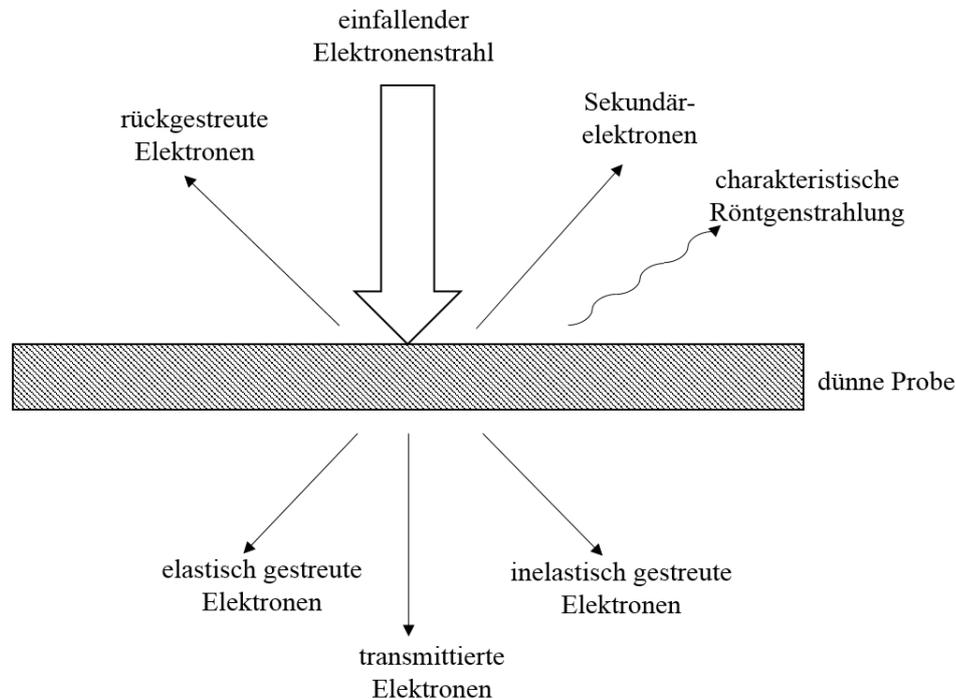


Abbildung 4.3: Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie (nach [77]).

Das TEM wurde dabei mit einer Beschleunigungsspannung von 200kV betrieben. Der konventionelle TEM-Modus wurde unter Verwendung einer Objektivlinse für kontrastreiche BF (Bright Field) Abbildungen sowie der Aufnahme von Beugungsbildern genutzt. Die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. Scanning Transmission Electron Microscopy) in Verbindung mit unterschiedlichen Detektoren diente zur (hochauflösenden) Abbildung und gleichzeitigen chemischen Analyse bestimmter Probenbereiche. Für Elementanalysen verfügt das TEM über einen SuperX-Detektor. Je nach Streuwinkel der Elektronen können zur Bildgebung verschiedene Detektoren verwendet werden, die Zusatzinformationen über den Kristallaufbau und –zusammensetzung beinhalten. Allgemein gilt, dass das Streuvermögen von Elektronen mit steigender Kernladungszahl zunimmt. Der high angle annular dark field (HAADF) Detektor nutzt zur Bildgebung die Elektronen, die unter einem großen Winkel gestreut werden. Somit führen Elemente mit höheren Kernladungszahlen in diesem Aufnahmemodus zu starken Intensitätsausprägungen (Z-Kontrast). Der HAADF-Detektor wurde in dieser Arbeit

gezielt zur Bildgebung eingesetzt, um die unterschiedlichen Elementverteilungen in der Probe herauszustellen.

Die Herstellung von TEM-Proben erfolgte entweder mittels der FIB-Technik (siehe Kapitel 4.2.3) oder über eine konventionelle Präparationsroutine mittels elektrolytischen Dünnens. Bei letzterer Methode wurde zu Beginn eine Probe bis zu einer Körnung von 4000 auf eine Dicke von etwa 0,1 mm heruntergeschliffen. Im Anschluss daran wurden runde Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm ausgestanzt, welche unter Verwendung eines Düsenstrahldünnungsgeräts vom Typ Tenupol-5 elektrolytisch gedünnt wurden. Dazu wurde eine Spannung von 10V, eine Temperatur von 15°C und ein Elektrolyt mit der Zusammensetzung 90% Essigsäure und 10% Perchlorsäure genutzt. Durch das elektrolytische Dünnen entsteht ein Loch in der Mitte der Probe, dessen Randbereich sehr dünn und mit Elektronen durchstrahlbar ist.

4.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-Ray Diffraction)

Die analytische Röntgendiffraktometrie dient der qualitativen und quantitativen Charakterisierung kristalliner Werkstoffe. Durch Wechselwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen mit den Atomen der Probe entstehen Beugungserscheinungen, die zur Phasenanalyse und Textur-Bestimmung genutzt werden können. Treffen divergente Röntgenstrahlen unter einem bestimmten Winkel θ auf eine polykristalline Probe, werden diese an den kristallin angeordneten Atomebenen gebeugt. Es kommt zur konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen, sofern die Bedingung der Braggschen Gleichung:

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

erfüllt ist. In Gleichung (4.1) beschreibt n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d den Netzebenenabstand und θ den Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. Ist die Bedingung der Braggschen Gleichung erfüllt, führt dies zu einem Intensitätsmaximum der auf einen Detektor einfallenden Strahlung. Das gemessene Beugungsdiagramm, welches die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit vom Winkel θ auflistet, wird anschließend mit tabellierten Messwerten aus einer Datenbank verglichen, um Aufschluss über die Phasenzusammensetzung und kristallinen Parameter der untersuchten Probe zu erhalten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden an einem Vollschutz-Röntgendiffraktometer X'Pert MPD der Firma Panalytical in der Bragg-

Bretano-Anordnung aufgenommen. Dabei wurde für alle Analysen eine Cu-K α Röntgenquelle verwendet. Zusätzlich wurden zur Detektion von Phasenumwandlungen in situ Messungen in einer Hochtemperaturkammer in verschiedenen Temperaturintervallen unter durchströmendem Argongas durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit ist die Festlegung einer Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni(-Si-Y), mit welcher ein im Vergleich zu Co-Re-Cr-Legierungen verbessertes Ergebnis hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit und Gefügestabilität erzielt wird. Eine detaillierte Charakterisierung der Mikrostruktur und des Oxidationsverhaltens verschiedener Co-Re-Cr-Ni(-Si-Y)-Legierungen dient dabei als Grundlage für die Entwicklung von Legierungsstrategien. Entsprechend der in Abbildung 1.1 aufgeführten Arbeitspakete gliedert sich das folgende Kapitel in die Unterkapitel Thermodynamische Berechnungen, Mikrostruktur und Oxidationsverhalten. Das Kapitel 5.1 beschreibt die Vorgehensweise der Anpassung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbank. Zur Vorhersage von Phasenstabilitäten und -Anteilen in den in dieser Arbeit relevanten Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen war es notwendig den bisherigen Co-Re-Cr-O-Datensatz um die Elemente Ni und Si zu erweitern. Zudem wurden die in dieser Arbeit erworbenen Mikrostrukturdaten zur Validierung und Verbesserung des Datensatzes genutzt. Das Kapitel 5.2 behandelt die Mikrostrukturentwicklung unter Betrachtung der Einflussparameter Legierungszusammensetzung, Temperatur und Zeit. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der einzelnen Legierungselemente sowie kombinierter synergetischer Effekte. In den nachfolgenden Kapiteln 5.3-5.5 erfolgt eine Charakterisierung des Oxidationsverhaltens verschiedener Co-Re-Cr-Ni(-Si-Y)-Legierungen und eine Identifikation von legierungstechnischen Maßnahmen zur Verbesserung der intrinsischen Oxidationsresistenz. Somit soll der Einfluss von Ni, Cr, Si und Y auf die Oxidationsresistenz geklärt und Oxidationsmechanismen abgeleitet werden. Aufgrund des wechselseitigen Einflusses der verschiedenen Unterkapitel aufeinander, ist erst durch eine ganzheitliche Betrachtung der Ergebnisse möglich die zugrundeliegenden Mechanismen zu verstehen. Eine Kombination der Ergebnisse aus thermodynamischen Berechnungen, Mikrostruktur(entwicklung) und Oxidationsverhalten ermöglicht ein Grundverständnis zu erlangen, mittels dessen eine Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-Legierungszusammensetzung abgeleitet werden kann, die die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.

5.1 Anpassung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbank

Thermodynamische Berechnungen sind hilfreiche Werkzeuge, um Phasen, Phasenanteile, Aktivitäten etc. im Gleichgewichtszustand vorherzusagen und somit die Rolle, die bestimmte Elemente, wie hier z.B. Ni, Cr und Si, bei der Phasenbildung und/oder Transformation spielen, zu verstehen. Zudem sollen sie unterstützend beim Verständnis von Oxidationsmechanismen wirken.

Zur Durchführung thermodynamischer Berechnungen wurde die Software FactSage in Kombination mit einer vorhandenen Datenbank, welche die Elemente Co, Re, Cr, Si und O enthält, verwendet. Jedoch ergaben die Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen für die ternäre Legierung Co-17Re-23Cr erhebliche Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Daher wurde die bestehende Datenbank kritisch überprüft und anschließend überarbeitet. Darüber hinaus wurde die Datenbank unter Verwendung von Literaturdaten um das Element Ni erweitert. Da thermodynamische Eigenschaften der Legierungssysteme, insbesondere von Systemen, die Re enthalten, selten erforscht wurden, existiert in der Literatur bisher nur eine limitierte Anzahl von thermodynamischen Daten. Aus diesem Grund wurden die im Rahmen dieser Arbeit produzierten experimentellen Ergebnisse zur Mikrostruktur der Co-Re-Cr-Ni(-Si)-Legierungen gleichzeitig auch zur Verbesserung der Datenbank verwendet. Außerdem wurden spezielle Wechselwirkungsparameter eingefügt und/oder korrigiert, um eine Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell erzielten Ergebnissen zu erreichen.

5.1.1 Überarbeitung des kommerziell erworbenen Co-Re-Cr-Datensatzes

Vor der Erweiterung des Datensatzes um das Element Ni wurde die kommerziell erworbene Datenbank zunächst kritisch überprüft. Eine Prüfung der binären Systeme Co-Re, Cr-Re und Co-Cr zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur, sodass die thermodynamischen Daten dieser Systeme nicht verändert wurden. Thermodynamische Berechnungen für das ternäre Co-Re-Cr-System lieferten jedoch drastische Abweichungen von den experimentellen Untersuchungsergebnissen.

Ausführliche experimentelle Studien der Mikrostruktur für das ternäre System existieren bis dato nur von Sokolovskaya et al. [78]. In Abbildung 5.1 (a) und (b) sind das von Sokolovskaya ermittelte und das mittels FactSage, unter Verwendung des kommerziell erworbenen Datensatzes, berechnete ternäre Phasendiagramm für 1000°C gegenübergestellt. Des Weiteren sind in Abbildung 5.1(c) und (d) eigene Ergebnisse von REM- und EBSD-Analysen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C in Argon und anschließender Abschreckung in Wasser dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass nach 100h der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Zusammensetzung Co-17Re-23Cr ist in den ternären Phasendiagrammen mittels eines roten Kreuzes markiert. Während laut Sokolovskaya et al. und thermodynamischer Berechnungen die Legierung Co-17Re-23Cr eine dreiphasige Mikrostruktur aus σ + hdp + kfz aufweist, zeigen die experimentellen Untersuchungen ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus σ -Phase und einer hdp-Matrix. Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse von Sokolovskaya et al. wird deutlich, dass die Legierungszusammensetzung

Co-17Re-23Cr nicht untersucht wurde und die Phasengrenze abgeschätzt wurde. Daraus ergibt sich ein Fehlerpotential und es erklärt sich die Abweichung zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. Laut thermodynamischer Berechnung befindet sich die Legierung Co-17Re-23Cr bei 1000°C nahe an der Grenze zum Zweiphasenfeld hdp + kfz, sodass ein, im Vergleich zu den eigenen experimentellen Ergebnissen, viel zu niedrigerer Anteil der σ -Phase vorhergesagt wird. Weitere Berechnungen mit diesem Datensatz prophezeien zudem für die Legierung Co-17Re-23Cr ein Auflösen der σ -Phase bei Erreichen einer Temperatur von ca. 1100°C. Aus Neutronenbeugungsexperimenten ist jedoch bekannt, dass die Solvustemperatur der σ -Phase deutlich höher bei Temperaturen >1260°C liegt [49, 54]. Außerdem kann aus den Ergebnissen der Neutronenbeugung eine $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Phasentransformationstemperatur von 1350°C ermittelt werden [46], welche erheblich von der thermodynamisch berechneten Transformationstemperatur abweicht.

Eine Anpassung des Datensatzes erfolgte auf Basis der experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 5.1(c) und (d) und der oben beschriebenen Neutronenbeugungsergebnisse. Zur Korrektur der fehlerhaften Phasengrenze $\sigma + \text{hdp} + \text{kfz} / \sigma + \text{hdp}$ wurde sowohl die σ -Phase als auch die hdp-Phase stabilisiert. Dies erfolgte durch Anpassung der ternären Interaktionsparameter der jeweiligen Phase sowie durch Destabilisierung der kfz-Phase mittels Änderung des ternären Interaktionsparameters der kfz-Phase.

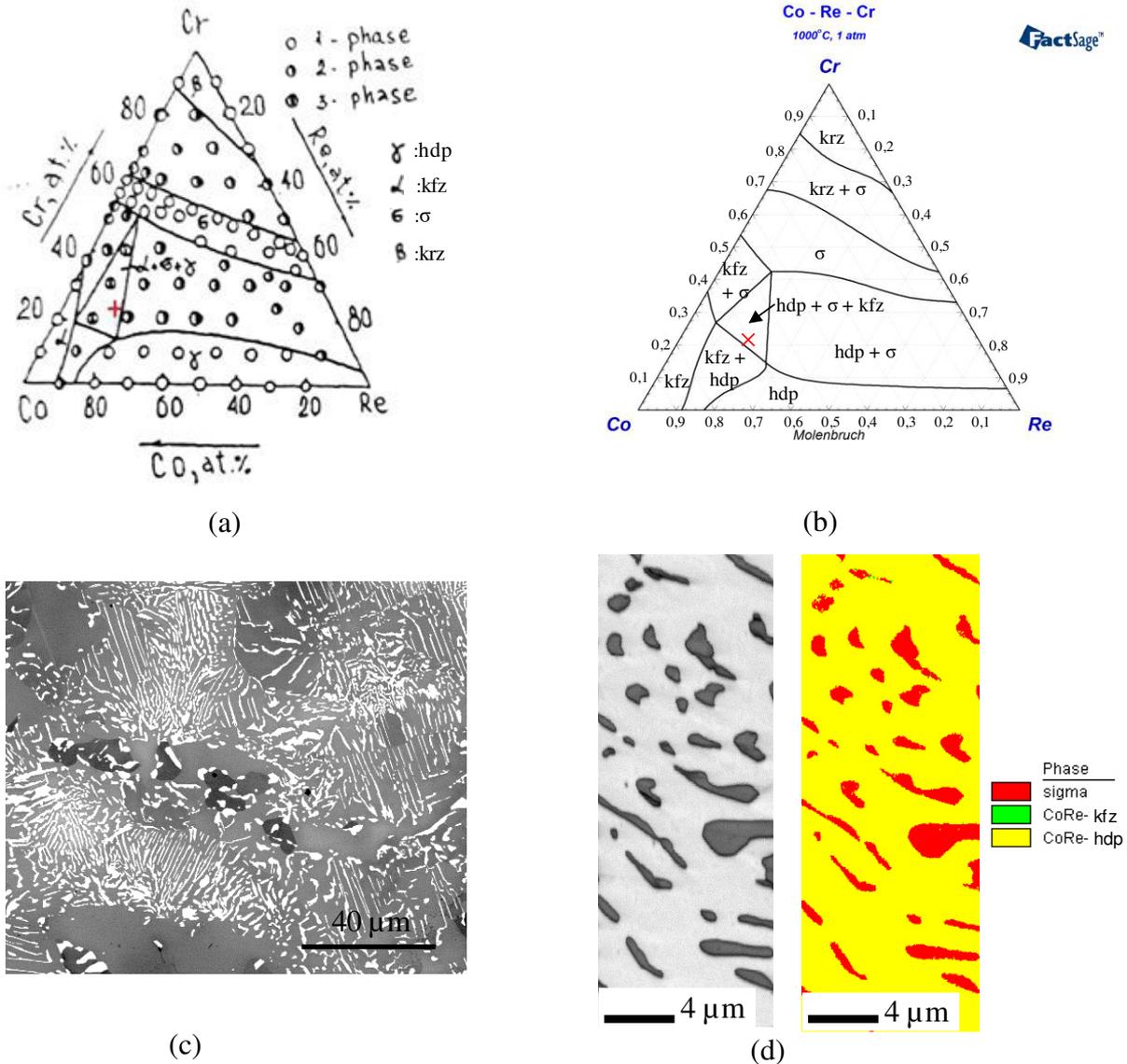


Abbildung 5.1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Co-Re-Cr bei 1000°C laut (a) Sokolovskaya et al. [78] und (b) thermodynamischer Berechnungen mittels des kommerziell erworbenen Datensatzes und der Software FactSage sowie Mikrostrukturaufnahmen der Legierung Co-17Re-23Cr nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C in Argon: (c) REM-Aufnahme und (d) EBSD-Graubild und Phasenkarte.

Die Beschreibung der σ -Phase wurde im kommerziell erworbenen Datensatz mittels eines Untergittermodells mit drei Untergittern auf Basis einer $(\text{Co},\text{Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co},\text{Cr},\text{Re})_{18}$ -Modellierung vorgenommen. Dies ermöglicht, die geordnete Struktur der σ -Phase zu berücksichtigen [79]. Der Ansatz der $A_4(A,B)_{18}B_8$ -Modellierung geht dabei auf die Arbeiten von Andersson und Sundman zurück, die dieses Modell zur Beschreibung der σ -Phase im Cr-Fe-System nutzten [80]. In den letzten Jahren wurden leicht veränderte Formalismen, z.B. $(A,B)_4(A,B)_{16}(A,B)_{10}$, zur Beschreibung der σ -Phase vorgeschlagen, welche die Eigenschaften geordneter Phasen besser beschreiben [81–83]. Hallstedt et al. untersuchten verschiedene Modellierungsansätze der σ -Phase

im ternären Co-Re-Cr-System. Sie verwendeten dabei den klassischen $(\text{Co,Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{18}$ -Ansatz sowie zwei abgewandelte Modelle: $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Co,Cr,Re})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$ und $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$ [84]. In Abbildung 5.2 sind die ternären Phasendiagramme des Co-Re-Cr-Systems bei 1000°C unter Verwendung der unterschiedlichen Modellierungen der σ -Phase dargestellt. Daran wird deutlich, dass die abgewandelten Modellansätze im Bereich geringer Re-Konzentrationen das hdp-Phasenfeld zu höheren Cr-Konzentrationen verschieben. Ein Vergleich dieser Phasenberechnungen mit den experimentellen Ergebnissen der Legierung Co-17Re-23Cr bei 1000°C aus Abbildung 5.1(c) und (d) zeigt, dass nur das klassische $(\text{Co,Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{18}$ -Modell eine Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Vor diesem Hintergrund wurde der Modellierungsansatz der σ -Phase beibehalten.

Da in der Arbeit von Hallstedt et al. nur eine geringe Zahl der thermodynamischen Daten veröffentlicht und ein Zugang zu den restlichen Parametern verweigert ist, konnten diese Daten nicht zur Anpassung des bestehenden Datensatzes verwendet werden. Das ternäre Phasendiagramm aus Abbildung 5.2(c) diente jedoch als Orientierungshilfe, sodass eigene Anpassungsversuche vorgenommen wurden. Durch Änderung einzelner Interaktionsparameter der σ -Phase im ternären Datensatz konnte eine Stabilisierung der σ -Phase zu höheren Temperaturen realisiert werden.

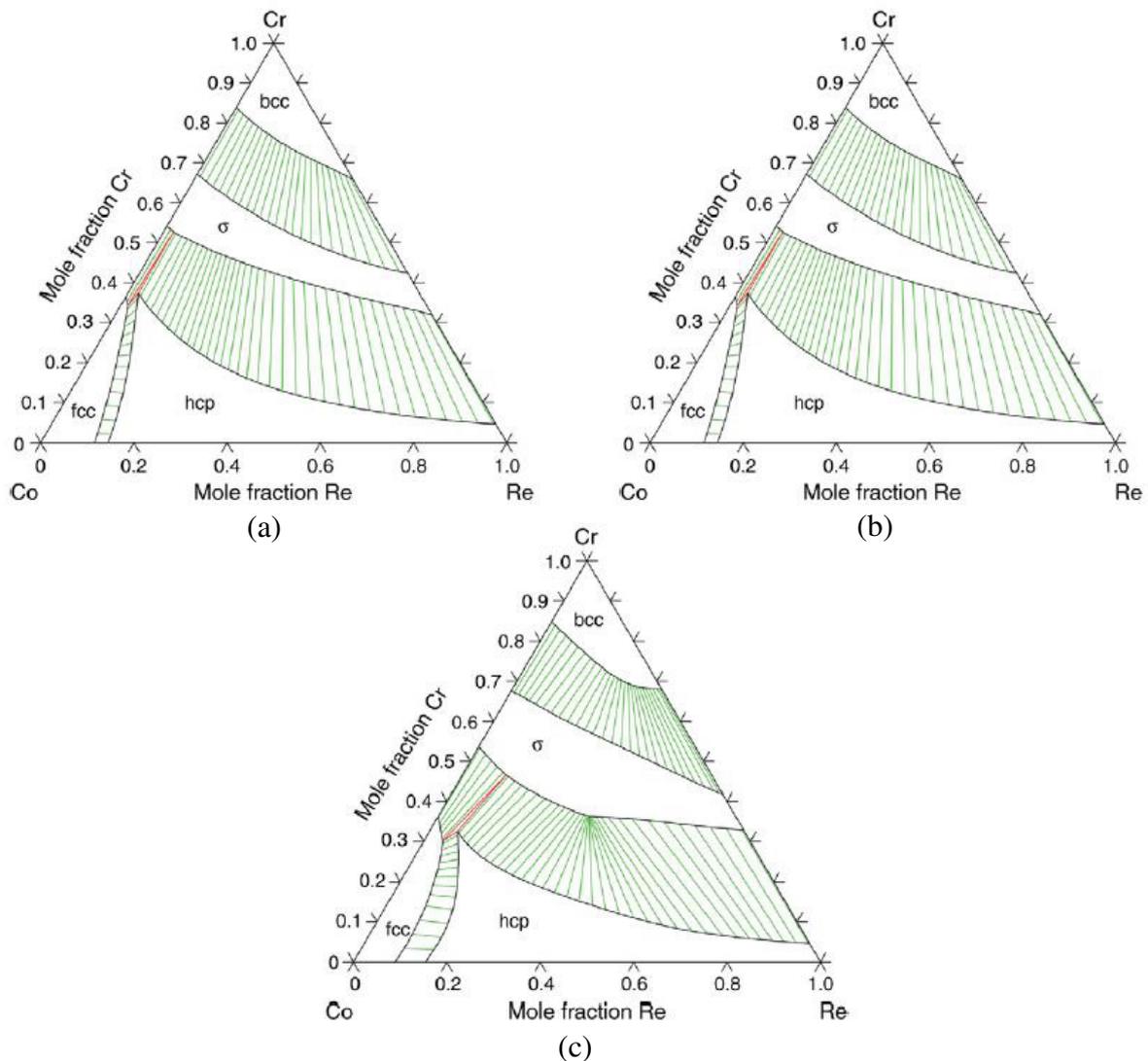


Abbildung 5.2: Thermodynamische Berechnungen des ternären Co-Re-Cr-Phasendiagramms für 1000°C mittels unterschiedlicher Modellierungen der σ -Phase aus [84]: (a) $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$, (b) $(\text{Co,Re})_{10}(\text{Co,Cr,Re})_4(\text{Co,Cr,Re})_{16}$ und (c) $(\text{Co,Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co,Cr,Re})_{18}$.

Des Weiteren sind die Solidus- und Liquidustemperaturen für das ternäre Co-17Re-xCr-System in dem kommerziell erworbenen Datensatz fehlerhaft modelliert, sodass der Schmelzpunkt der Legierung Co-17Re-23Cr deutlich zu niedrig liegt. Aus dynamischen differenzkalorimetrischen (DSC, engl. differential scanning calorimetry) Untersuchungen an dieser Legierungszusammensetzung ist die Solidustemperatur bekannt [46], sodass hier ebenfalls eine Anpassung nötig war. Hierzu wurde der Interaktionsparameter der Schmelze zu höheren Temperaturen stabilisiert bzw. die festen Phasen stabilisiert.

Das Ergebnis der Überarbeitung des Datensatzes zeigt Abbildung 5.3, welche das quasibinäre Co-17Re-xCr-Phasendiagramm vor (a) und nach der Anpassung (b) wiedergibt.

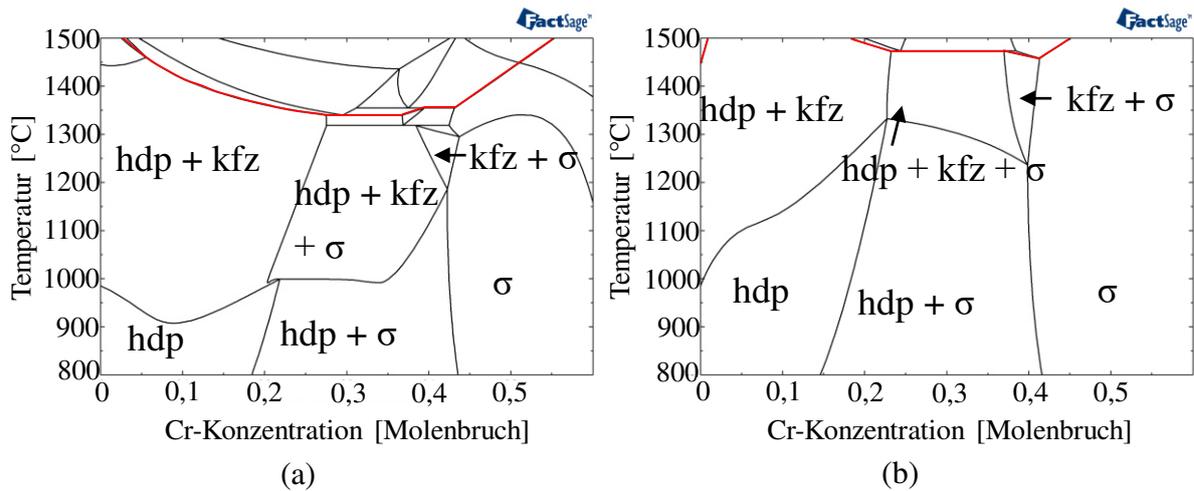


Abbildung 5.3: Thermodynamische Berechnungen des quasibinären Co-17Re-xCr-Phasendiagramms mithilfe der Software FactSage: (a) Verwendung des kommerziell erworbenen Datensatzes und (b) Verwendung der überarbeiteten Version des kommerziell erworbenen Datensatzes. Die Soliduslinie ist jeweils rot gekennzeichnet.

5.1.2 Erweiterung des Co-Re-Cr-Datensatzes um das Element Ni

Für die Erweiterung des Co-Re-Cr-Datensatzes um Ni ist eine Implementierung von drei binären (Co-Ni, Re-Ni, Cr-Ni) und drei ternären Systemen (Co-Re-Ni, Co-Cr-Ni, Re-Cr-Ni) nötig. Durch eine intensive Literaturrecherche konnten die thermodynamischen Daten aller binären Systeme ermittelt werden. Es existiert jedoch aktuell keine thermodynamische Beschreibung des Co-Re-Ni-Systems, sodass dieses ternäre System mangels experimenteller und thermodynamischer Daten nicht im Datensatz implementiert werden konnte.

Die Erweiterung der Lösungsphasen (hdp, kfz, krz und Schmelze) um die Gibbschen Enthalpiefunktionen des reinen Ni erfolgte unter Verwendung der SGTE-Datenbank von Dinsdale [17]. Die Interaktionsparameter dieser Lösungsphasen für das binäre Co-Ni-System wurden aus den Arbeiten von Du und Lü [85] sowie Zhang et al. [86] übernommen. Für das Ni-Re-System wurde die thermodynamische Beschreibung von Yaqoob und Joubert [87] verwendet, da mit dieser im Vergleich zur Beschreibung von Huang und Chang [88] eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht wurde. Thermodynamische Daten der Lösungsphasen des binären Cr-Ni-Systems existieren von Dupin et al. [89] sowie Tang und Hallstedt [90]. Die älteren Daten von Dupin et al. [89] haben sich nicht nur bei der Modellierung anderer Systeme bewährt [91], sondern führen bei der Berechnung des Co-Re-Cr-Ni-Systems zu einer besseren Abbildung der realen, experimentell ermittelten Ergebnisse. Die thermodynamische Beschreibung der σ -Phase im Ni-Cr-System auf Basis der oben beschriebenen klassischen 8-4-18-Modellierung wurde

aus der Arbeit von Tomiska entnommen [92]. Diese Daten stellen neubewerte und überarbeitete Parameter dar, in welchen der Einfluss magnetischer Eigenschaften auf die Phasengrenzen im Ni-Cr-System berücksichtigt ist.

Im ternären Cr-Re-Ni-System wurde die σ -Phase entsprechend den Ausführungen von Huang und Chang [93] implementiert. Da für das Cr-Re-Ni-System keine experimentellen Daten für die Bewertung der σ -Modellierung existieren, wurde zur Ermittlung dieser thermodynamischen Daten der folgende Ansatz von Andersson et al. [94] zu Grunde gelegt, der eine Abschätzung ohne experimentelle Daten ermöglicht:

$${}^0G_{i_8j_4k_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_i^{k_{fz}} + 4 {}^0G_j^{k_{rz}} + 18 {}^0G_k^{k_{rz}} + \Delta G_{i_8j_4k_{18}}^\sigma$$

Dieser Ansatz wurde so modifiziert, dass zum einen aus Vereinfachungsgründen der Term $\Delta G_{i_8j_4k_{18}}^\sigma = 0$ gesetzt wurde, zum anderen für den Term ${}^0G_{Re_8Cr_4Ni_{18}}^\sigma$ $8 {}^0G_{Re}^{hdp}$ anstelle von $8 {}^0G_{Re}^{k_{fz}}$ verwendet wurde, da die hdp-Phase die stabile Kristallstruktur des Re darstellt und ebenfalls eine Koordinationszahl von 12 besitzt. Durch diese Modellierung wird eine Löslichkeit von Ni in der σ -Phase berücksichtigt, welche in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen der σ -Phase im Co-Re-Cr-Ni-System in dieser Arbeit steht. Auch Palumbo et al. [95] berücksichtigen in ihren DFT-Berechnungen der σ -Phase im ternären Cr-Re-Ni-System eine Löslichkeit von Ni. Abbildung 5.4 zeigt eine Gegenüberstellung des ternären Cr-Ni-Re-Phasendiagramms bei 973K: (a) berechnet mit dem angepassten und erweiterten Co-Re-Cr-Ni-Datensatz und (b) das Ergebnis von Huang und Chang [93] unter Berücksichtigung einer Löslichkeit von Ni in der σ -Phase. Trotz geringer Unterschiede in binären thermodynamischen Parametern erzielt der überarbeitete Datensatz eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Huang und Chang [93].

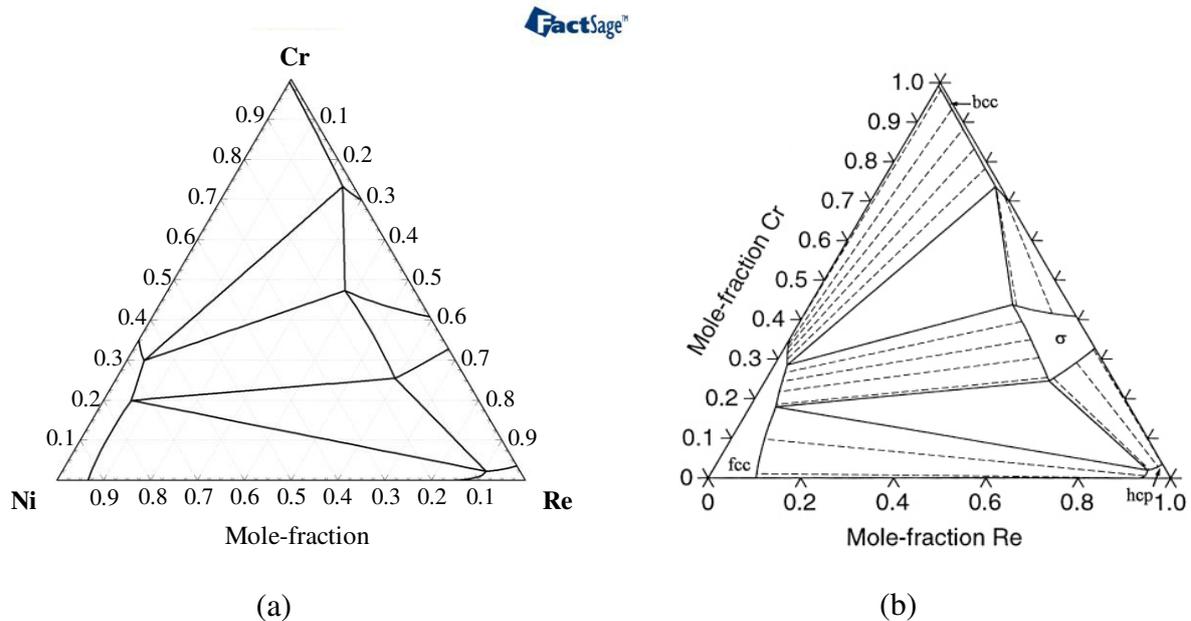


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung des ternären Cr-Ni-Re-Phasendiagramms bei 973K: (a) berechnet mit dem angepassten und erweiterten Co-Re-Cr-Ni-Datensatz mithilfe der Software FactSage und (b) Ergebnis von Huang und Chang [93].

Das ternäre Co-Cr-Ni-System wurde mithilfe der thermodynamischen Daten von Yang et al. [96] implementiert, da diese eine ausführlichere Beschreibung der σ -Phase und krz-Phase beinhalten. Einige Interaktionsparameter der Lösungsphasen hdp und kfz wurden leicht verändert, um übereinstimmende Berechnungsergebnisse zu gewährleisten. Zudem wurde in Anlehnung an die Arbeit von Liu et al. [97] ein Interaktionsparameter für die Schmelze eingefügt.

Abschließend wurde der Co-Re-Cr-Ni-Datensatz, aufgrund mangelnder thermodynamischer Daten des quaternären Systems, mittels der experimentellen Ergebnisse aus dieser Arbeit validiert. Durch Einfügen zusätzlicher quaternärer Interaktionsparameter für die kfz- und hdp-Phase kann eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment erzielt werden. Abbildung 5.5 zeigt das berechnete quasibinäre Phasendiagramm für das Co-17Re-18Cr-xNi-System, welches aus dem erweiterten Datensatz resultiert, in dem beispielhaft die experimentell ermittelten Mikrostrukturergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen zu Vergleichszwecken eingefügt sind. Es handelt sich dabei um Ergebnisse, welche nach einer Wärmebehandlung von 100h bei den jeweiligen Temperaturen aufgenommen wurden.

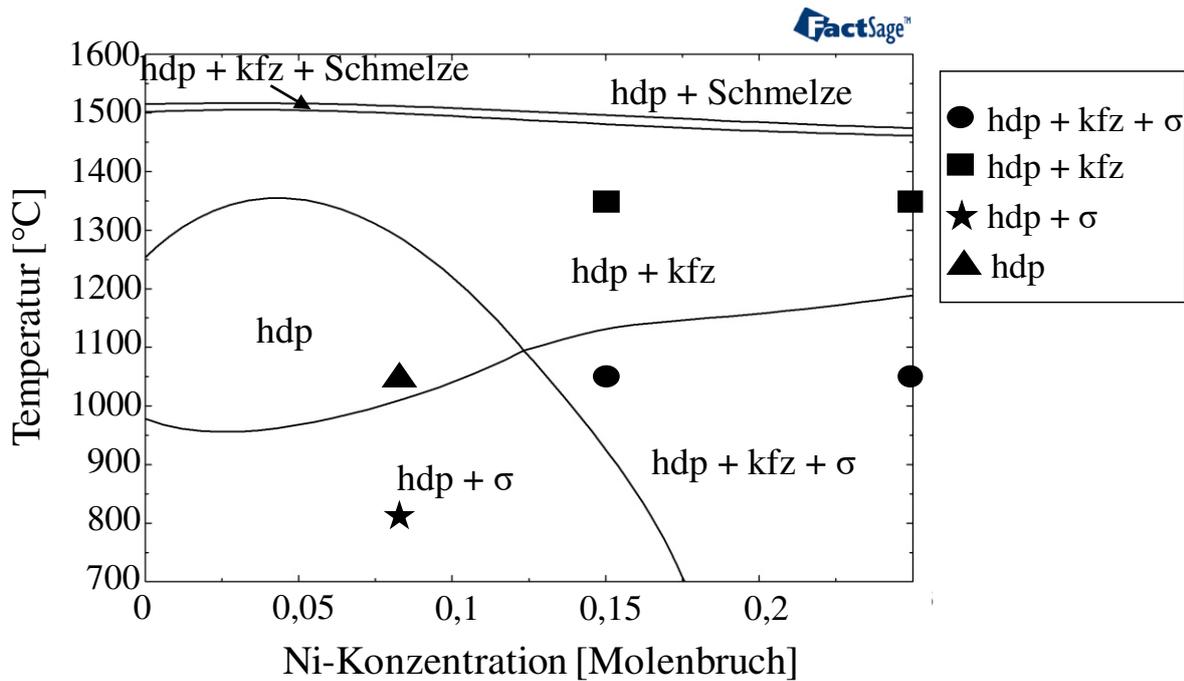


Abbildung 5.5: Quasibinäres Phasendiagramm des Legierungssystems Co-17Re-18Cr-xNi berechnet mithilfe des überarbeiteten und erweiterten Datensatzes in FactSage. Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Mikrostrukturergebnisse sind zusätzlich eingefügt.

5.1.3 Anpassung und Erweiterung des Co-Re-Cr-Ni-Datensatzes um das Element Si

Der angepasste Co-Re-Cr-Ni-Datensatz wurde im Anschluss noch um das Element Si erweitert. Dabei konnte auf eine anfängliche Erweiterung des Datensatzes von Gorr [63] zurückgegriffen werden. Diese Erweiterung beschränkt sich allerdings auf den ternären Co-Re-Cr-Datensatz und beinhaltet nur die Ergänzung der Datenbank um die Gibbschen Enthalpiefunktionen des reinen Si für die Lösungsphasen (Schmelze, hdp, kfz, krz) aus Dinsdale [17] sowie die thermodynamischen Parameter für die binären Systeme Co-Si und Re-Si aus den Ergebnissen von Shao [98]. Zusätzlich wurden die noch fehlenden Parameter der binären Systeme (Cr-Si, Ni-Si) eingepflegt. Zur Beschreibung der Systeme Cr-Si und Ni-Si wurden die thermodynamischen Daten von Coughanowr et al. [99] (Cr-Si) sowie Lindholm und Sundman [100] (Ni-Si) verwendet. Diese thermodynamischen Parameter haben sich bereits bei der Beschreibung der Legierungssysteme Fe-Cr-Si und Fe-Ni-Si bewährt [101]. Die Modellierung der σ -Phase auf Basis des 8-4-18-Modells wurde beibehalten und ebenfalls um das Element Si ergänzt. Gladyshevskii et al. untersuchten die Elementbesetzungen in der σ -Phase in den Systemen Ni-Cr-Si und Co-Cr-Si [102]. Die Untersuchungen zeigen, dass Positionen mit Koordinationszahlen von 14 und 15 von Cr und Positionen mit einer Koordinationszahl von 12 durch Co und Ni besetzt werden, während Si die Position mit einer Koordinationszahl von 14 besetzt. Daraus ergibt sich, bezogen auf die Modellierung der σ -Phase für das Co-Re-Cr-Ni-Si-System, folgende Untergitterbesetzung:

1. UG: Co, Re, Ni
2. UG: Cr
3. UG: Co, Cr, Re, Ni, Si.

Die thermodynamischen Daten für die σ -Phase des Co-Cr-Si-Systems wurden in Anlehnung an Lindholm [103] bestimmt. Da die Arbeit von Lindholm jedoch das ternäre Fe-Cr-Si-System beschreibt, wurde der Term $8 {}^0G_{Fe}^{kfz}$ durch $8 {}^0G_{Co}^{kfz}$ ersetzt. Die Modellierung der σ -Phase des Re-Cr-Si- und Ni-Cr-Si-Systems erfolgte in Eigenarbeit unter Verwendung nachfolgender Ansätze:

$$\text{Re-Cr-Si: } {}^0G_{Re_8Cr_4Si_{18}}^{\sigma} = 8 {}^0G_{Re}^{hdp} + 4 {}^0G_{Cr}^{krz} + 18 {}^0G_{Si}^{krz}$$

$$\text{Ni-Cr-Si: } {}^0G_{Ni_8Cr_4Si_{18}}^{\sigma} = 8 {}^0G_{Ni}^{kfz} + 4 {}^0G_{Cr}^{krz} + 18 {}^0G_{Si}^{krz}$$

Diese Ansätze beruhen auf der Abschätzmethode nach Andersson et al. [94] und orientieren sich an der oben beschriebenen Vorgehensweise von Huang und Chang [93]. Zwar existiert eine thermodynamische Beschreibung der σ -Phase für das System Ni-Cr-Si von Schuster und Du [104], jedoch basiert diese auf einem anderen Modellierungsansatz und ist somit ungeeignet. Aus diesem Grund wurde eine eigene Modellierung vorgenommen. Somit wurden lediglich die Interaktionen der σ -Phase für das Ni-Cr-Si-System aus deren Arbeit übernommen [104].

Im Anschluss an diese Erweiterungen wurde die Güte des Datensatzes mittels der experimentellen Ergebnisse aus dieser Arbeit überprüft. Durch zusätzliche Implementierung von quaternären Interaktionen (Co-Re-Cr-Si, Co-Cr-Ni-Si, Co-Re-Ni-Si) für die Lösungsphasen Schmelze und kfz kann eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen erzielt werden. Als Nachweis hierfür sind exemplarisch in Tabelle 5.1 die nach einer Wärmebehandlung von 100h experimentell ermittelten und thermodynamisch berechneten Volumenanteile der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Bei dem experimentell ermittelten Phasenanteil handelt es sich um den Mittelwert aus mindestens fünf Messergebnissen.

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentell ermittelten (nach 100h) und thermodynamisch berechneten σ -Phasenanteile bei verschiedenen Temperaturen in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.

Temperatur [°C]	experimentell [Vol.%]	berechnet [Vol.%]
900	34	32
1000	25	24
1100	17	18

5.2 Mikrostruktur

Die Vorarbeiten dieser Arbeit haben gezeigt, dass sich das Zulegieren verschiedener Elemente zur Co-17Re-23Cr-Basis nicht nur entscheidend auf das Oxidationsverhalten, sondern auch auf die Mikrostruktur auswirkt. Da mikrostrukturelle Veränderungen wiederum das Oxidationsverhalten und das mechanische Verhalten von Co-Re-Basislegierungen beeinflussen, ist es für Hochtemperaturanwendungen essentiell, auch die Gefügeentwicklung zu betrachten. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich das nachfolgende Kapitel mit den Auswirkungen von Ni, Cr, Si und Y auf die Gefügeausbildung. Der Fokus liegt dabei auf der Erforschung des Effektes verschiedener Legierungselemente und Elementkonzentrationen auf die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Phasentransformation, die Bildung der σ -Phase sowie der Mikrostrukturentwicklung und Phasenstabilität während der Hochtemperaturauslagerung.

5.2.1 Einfluss von Ni

Abbildung 5.6 zeigt die REM-Mikrostrukturaufnahmen der drei Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen sowie der Ni-freien Legierung Co-17Re-23Cr nach der Homogenisierung. Alle drei Ni-haltigen Legierungen weisen feine, lamellare σ -Ausscheidungen hauptsächlich entlang der Korngrenzen auf, während die Ni-freie Legierung grobe, globulare σ -Partikel sowohl entlang der Korngrenzen, als auch im Korninneren besitzt. Demnach verändert die Zugabe von Ni den Ausscheidungscharakter der σ -Phase zu einer diskontinuierlichen Ausscheidung, auch als zelluläre Reaktion bekannt, wodurch lamellare Ausscheidungsmorphologien resultieren. Dieser Mechanismus impliziert die Umwandlung einer übersättigten Matrixphase in lamellare Ausscheidungen der σ -Phase und einer gleichgewichtsnahen Matrixphase [55].

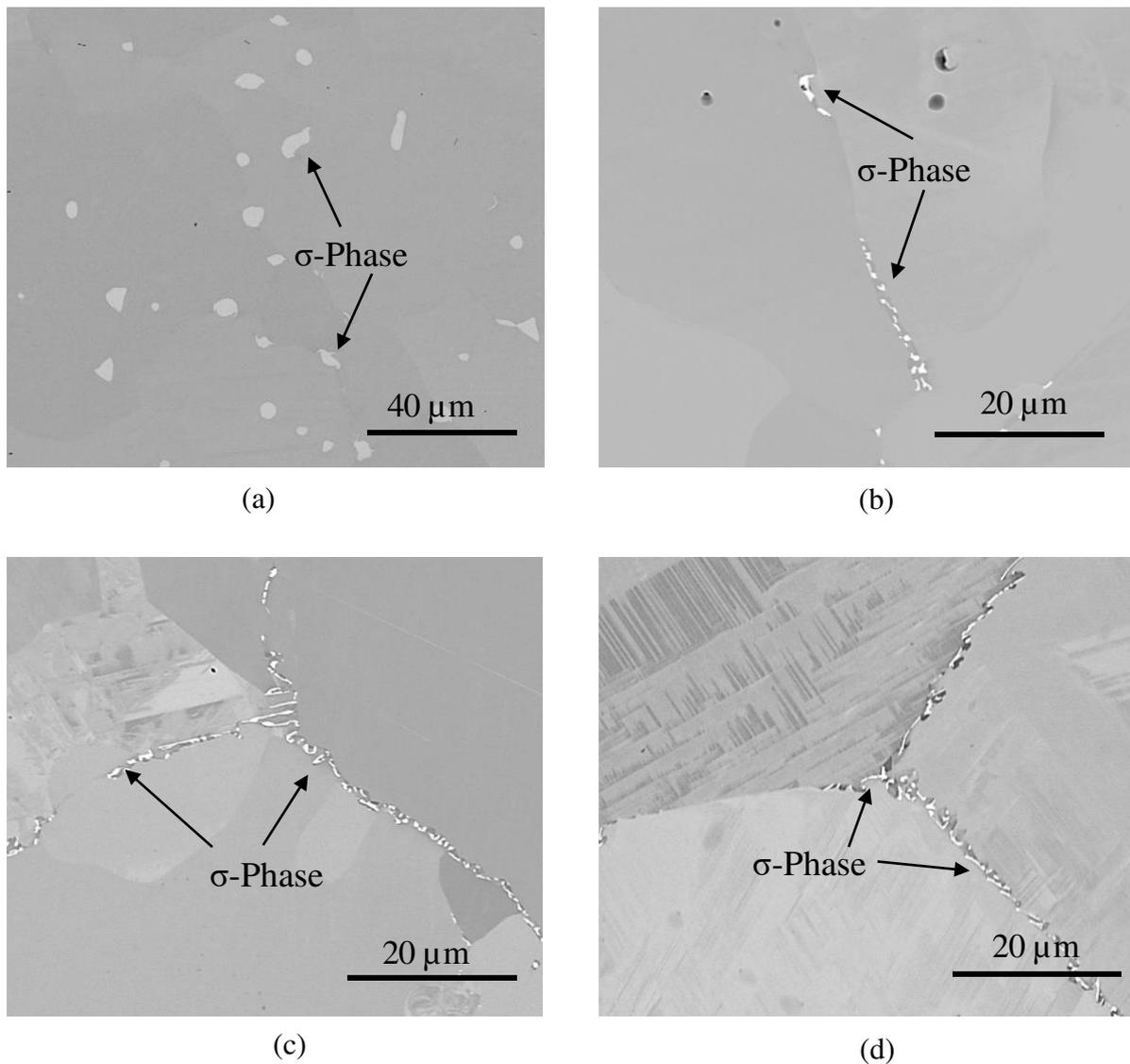


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr [63], (b) Co-17Re-23Cr-8Ni, (c) Co-17Re-23Cr-15Ni und (d) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Tabelle 5.2 zeigt den Volumenanteil der σ -Phase in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration in der Legierung. Die Phasenanteile wurden aus den BSE-Mikrostrukturaufnahmen mithilfe des Programms ImageJ bestimmt. Daran zeigt sich, dass Ni den Phasenanteil der σ -Phase nach der Homogenisierung deutlich reduziert. Werden ausschließlich die drei Ni-haltigen Legierungen untereinander verglichen, wird deutlich, dass eine erhöhte Ni-Konzentration einen leicht erhöhten σ -Phasenanteil hervorruft, wobei die Legierung mit 15 At.% Ni den höchsten σ -Phasenanteil aufweist. EBSD-Analysen der Ni-freien Legierung Co-17Re-23Cr und der drei Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen offenbaren, dass erhöhte Ni-Konzentrationen (hier 25 At.%) die kfz-Phase stabilisieren. Während die Legierungen Co-17Re-23Cr, Co-17Re-23Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni eine einphasige hdp-Matrixphase aufweisen, besitzt die Legierung mit dem

höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% ein zweiphasiges hdp + kfz-Matrixgefüge. Die jeweiligen Phasenanteile sind ebenfalls Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.2: Phasenanteile der Legierungen Co-17Re-23Cr [63], Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung (* bestimmt mittels EBSD, ** bestimmt mittels ImageJ).

Legierung	hdp	kfz	σ
Co-17Re-23Cr	96,30%*	0%*	3,70%**
Co-17Re-23Cr-8Ni	99,90%*	0%*	0,1%**
Co-17Re-23Cr-15Ni	99,69%*	0%*	0,31%**
Co-17Re-23Cr-25Ni	2,00%*	97,74%*	0,26%**

Für genauere Angaben über die Elementzusammensetzungen sowie zusätzliche kristallographische Informationen der σ -Phase und Matrixphasen, wurden TEM-Analysen an den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt STEM-HAADF-Aufnahmen der Mikrostrukturen der beiden Legierungen nach der Homogenisierung sowie die zugehörigen EDX-Elementverteilungsbilder. Die experimentell gemessenen Elementzusammensetzungen (in At.%) der Phasenbereiche der σ -Phase und der Matrix, welche in Abbildung 5.7 rechteckig gekennzeichnet sind, sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Messergebnisse zeigen, dass die σ -Phase neben Cr und Re auch einen erheblichen Anteil an Co und Ni lösen kann. Im Vergleich zur Matrixphase enthält die σ -Phase geringere Co- und Ni-Konzentrationen aber erhöhte Cr- und Re-Gehalte. Die σ -Phase in der Legierung mit 25 At.% Ni besitzt nur einen geringfügig höheren Ni-Gehalt als in der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni. In der σ -Phase der Legierung mit 15 At.% Ni kann allerdings ein höherer Gehalt an gelöstem Co gemessen werden. Das Beugungsbild, aufgenommen an dem in Abbildung 5.8(a) rund markierten Bereich der σ -Phase, ist in Abbildung 5.8(b) dargestellt. Wie bereits in vorherigen Untersuchungen an anderen Co-Re-Basislegierungen nachgewiesen wurde, besitzt die σ -Phase eine tetragonale Kristallstruktur. Des Weiteren können kleine an Co- und Ni-angereicherte Zonen, welche sich in der Nähe der σ -Ausscheidungen befinden, in den EDX-Mappingaufnahmen festgestellt werden (siehe Abbildung 5.7). Zum Erhalt kristallographischer Daten über diese Zonen, wurde an der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni an diesem an Co- und Ni-angereicherten Bereich eine Elektronenbeugungsanalyse durchgeführt. Das zugehörige Beugungsbild, welches für den rund markierten Bereich der Matrixphase neben der σ -Phase in Abbildung 5.8(a) aufgenommen wurde, ist Abbildung 5.8(c) zu entnehmen. Daran wird deutlich, dass die Matrixphase neben den σ -Partikeln eine kfz-Kristallstruktur aufweist.

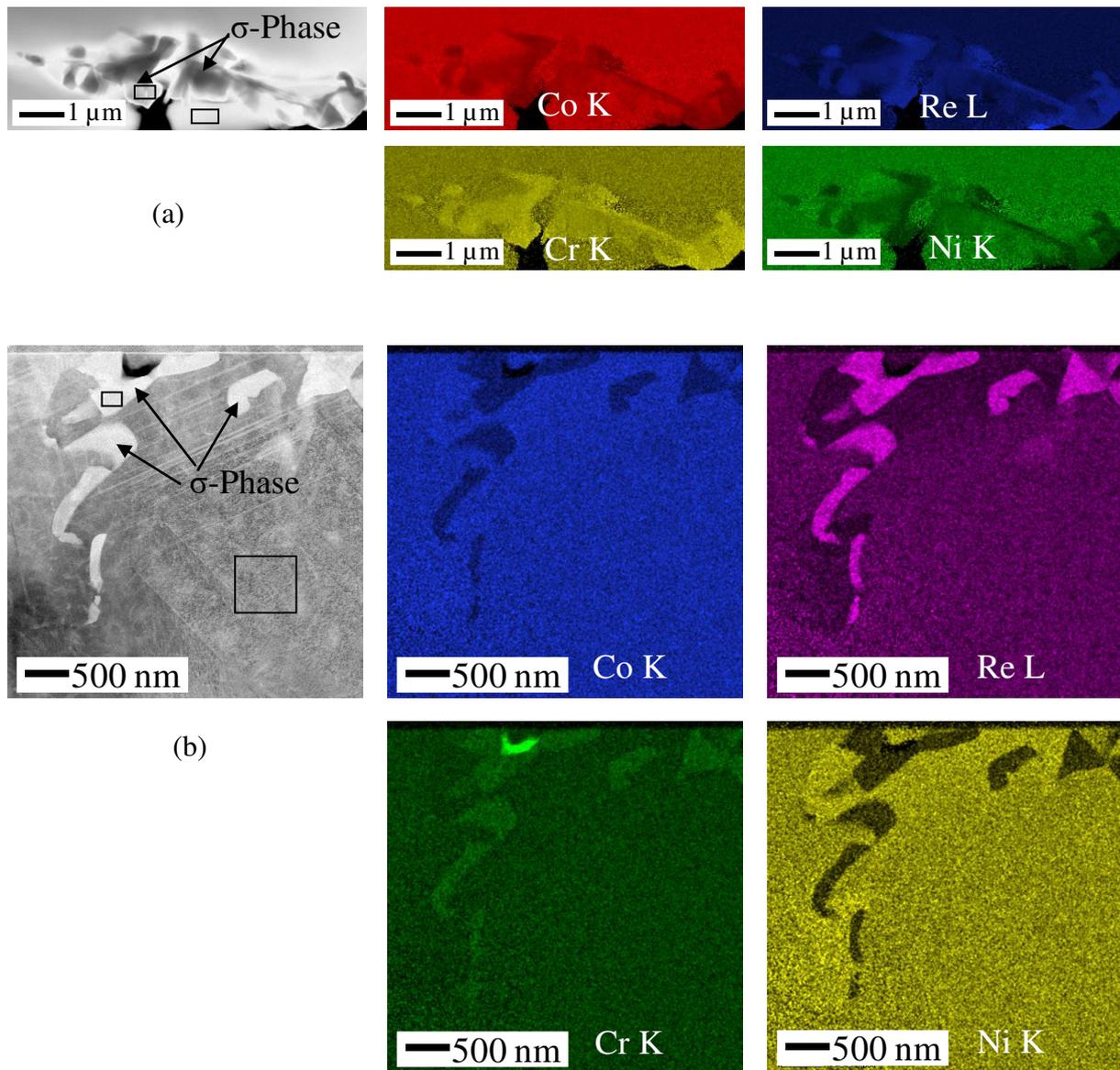


Abbildung 5.7: STEM-HAADF-Aufnahmen (die rechteckigen Markierungen kennzeichnen den für die EDX-Quantifizierung verwendeten σ - und Matrixphasenbereich) und Elementverteilungsbilder der Legierungen nach der Homogenisierung: (a) Co-17Re-23Cr-15Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Tabelle 5.3: TEM-EDX-Messergebnisse der Zusammensetzungen (in At.%) der in Abbildung 5.7 rechteckig markierten Bereiche der σ -Phase und Matrixphase der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung.

Legierung	Phase	Co	Re	Cr	Ni
Co-17Re-23Cr-15Ni	σ	34,80	29,01	29,06	7,13
Co-17Re-23Cr-25Ni	σ	24,60	35,41	31,13	8,86
Co-17Re-23Cr-15Ni	Matrix	48,56	14,85	21,05	15,53
Co-17Re-23Cr-25Ni	Matrix	38,29	15,58	20,81	25,32

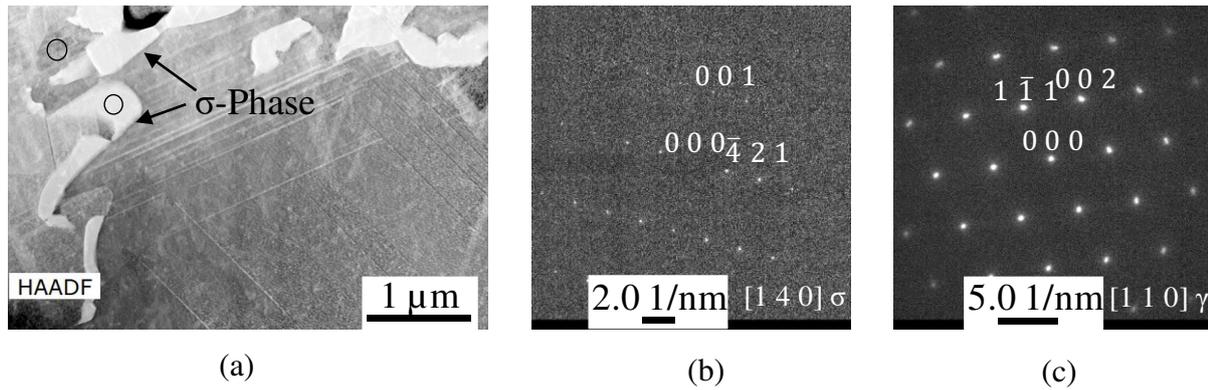


Abbildung 5.8: (S)TEM-Analyse der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach der Homogenisierung: (a) STEM-HAADF-Aufnahme, (b) Beugungsmuster des in (a) rund markierten Bereiches der σ -Phase und (c) Beugungsmuster des in (a) rund markierten Bereiches der Matrixphase.

Zur Untersuchung der Gefügestabilität der unterschiedlichen Mikrostrukturen der verschiedenen Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen wurden Wärmebehandlungsversuche durchgeführt. Neben isothermen Langzeitwärmebehandlungen für 100h an Luft und anschließender Luftabschreckung, wobei ein Einfluss von Oxidation auf die Mikrostrukturentwicklung ausgeschlossen werden kann, wurden Proben zusätzlich in einem dynamischen Differenzkalorimeter unter Argon-Atmosphäre in einem kontinuierlichen Aufheizvorgang wärmebehandelt. Dabei wurde eine Heizrate von 5K/min gewählt und die Proben im Anschluss im Gerät mittels Argon abgeschreckt, um den Mikrostrukturzustand einzufrieren.

Eine nachträgliche Wärmebehandlung führt bei isothermem sowie kontinuierlichem Heizen in allen untersuchten Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen zu einer fortschreitenden Ausscheidung der σ -Phase. Abbildung 5.9 zeigt die Mikrostrukturen der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach kontinuierlichem Aufheizen bis zu 850°C, 1075°C und 1200°C und anschließender Argon-Abschreckung. Die Bildung der σ -Phase beginnt an den Korngrenzen (siehe Abbildung 5.9(a)) und eine Erhöhung der Temperatur auf 1075°C führt zu einem deutlichen Anstieg des σ -Phasenanteils (siehe Abbildung 5.9(b)). Mit steigender Temperatur weitet sich die Ausscheidungsfront der σ -Phase ins Korninnere aus und der Volumenanteil der σ -Phase steigt weiter an (siehe Abbildung 5.9(c)).

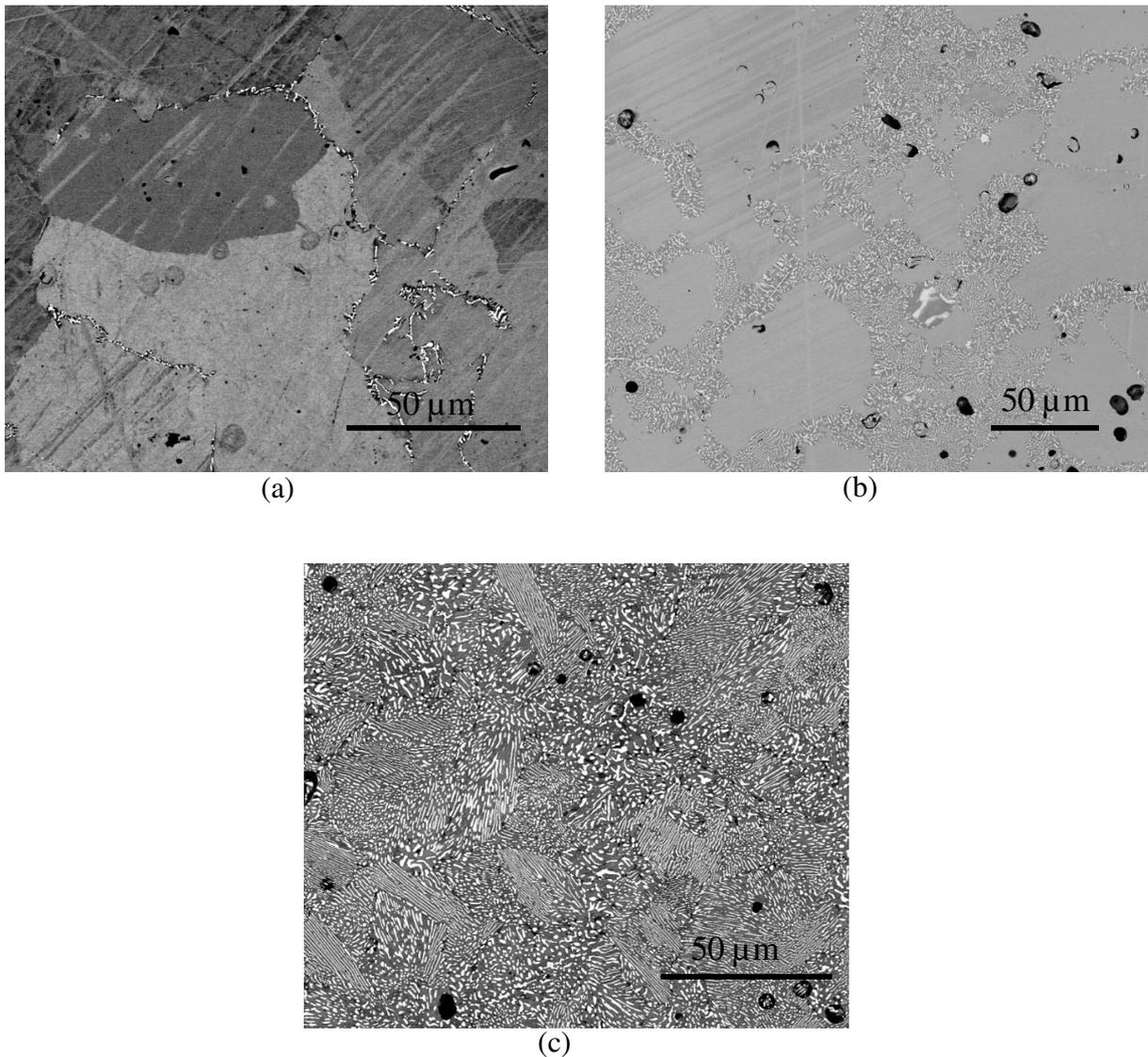


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einem kontinuierlichen Aufheizen unter Argon-Atmosphäre bis: (a) 850°C, (b) 1075°C und (c) 1200°C (Heizrate 5K/min).

Abbildung 5.10 zeigt die Mikrostrukturen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer Wärmebehandlung bei 1100°C für 100h. Es fällt auf, dass die Morphologie der σ -Partikel in allen Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen auch bei Langzeitwarmebehandlungen sehr fein bleibt. Neben lamellaren Strukturen treten bei hohen Temperaturen auch globulare Strukturen der σ -Phase auf, die jedoch sehr klein ausgeprägt sind.

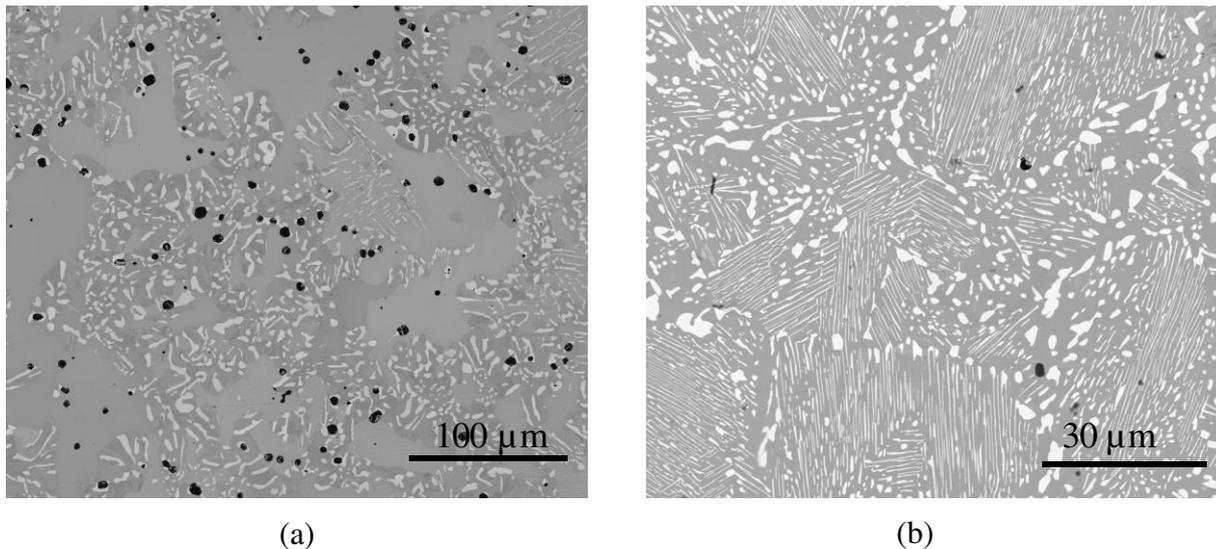


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1100°C an Luft der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse von EBSD-Analysen der für 2h bei 1000°C an Luft wärmebehandelten Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni. Diese Ergebnisse offenbaren, dass eine Wärmebehandlung neben der Bildung der σ -Phase auch eine Phasentransformation der Matrix bewirkt. Neben den σ -Ausscheidungen entlang der Korngrenzen werden kleine Matrixbereiche mit kfz-Kristallstruktur in der Nähe der σ -Phasenpartikel festgestellt. Zudem kann mittels Neutronenbeugungsversuche nachgewiesen werden, dass in der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni bei Temperaturen $\geq 1100^\circ\text{C}$ die Ausscheidung der σ -Phase mit einer Phasentransformation der Matrix von $\varepsilon \rightarrow \gamma$ einhergeht, da sowohl der Anteil der σ -Phase als auch der kfz-Phase ansteigt [105].

Die Veränderung der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur, welche aus den Ergebnissen der Neutronenbeugungsversuche ermittelt wurde, ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Aus den EBSD-Analysen in Abbildung 5.11 geht klar hervor, dass dieser korrelierende Prozess aus $\varepsilon \rightarrow \sigma + \gamma$ auch bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Zudem wird mittels der Neutronenbeugungsexperimente deutlich, dass während eines kontinuierlichen Aufheizprozesses bei einer Temperatur von 1200°C die Matrix der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni vollständig in die kfz-Struktur umwandelt. Für die Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni kann experimentell die gleiche Ausscheidungssequenz, d.h. $\varepsilon \rightarrow \sigma + \gamma$, festgestellt werden, jedoch tritt dies erst bei höheren Temperaturen von 1200°C auf (siehe Abbildung 5.12(a)) [105]. Auch in der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni bildet sich während Hochtemperaturbelastung zunehmend mehr σ -Phase, deren Bildung ebenfalls an den Korngrenzen beginnt und sich mit fortschreitender Zeit und/oder Temperatur ins Korninnere ausweitet. Aus Tabelle 5.2 ist bekannt, dass die Legierung

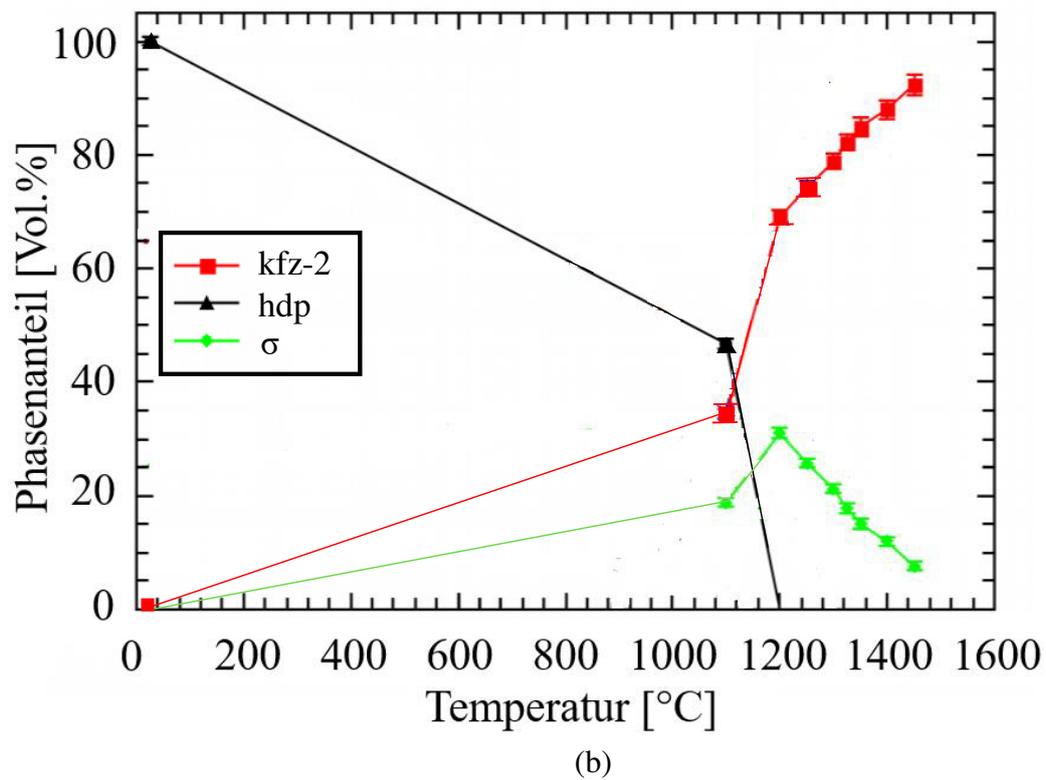
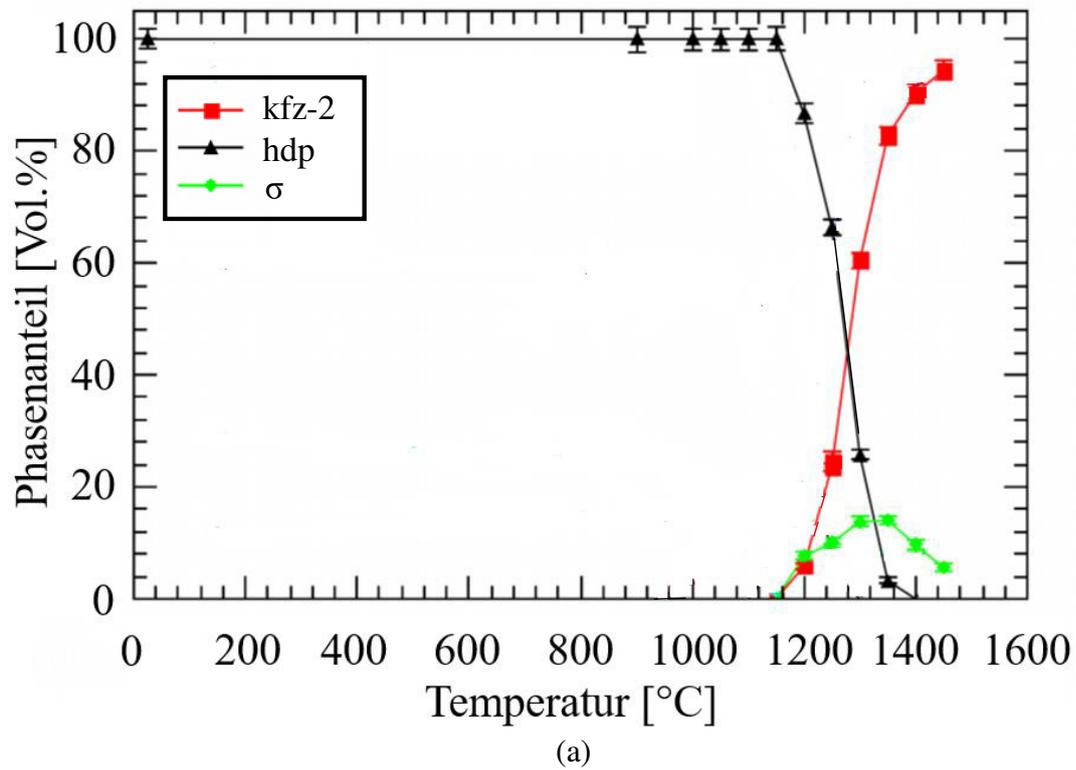
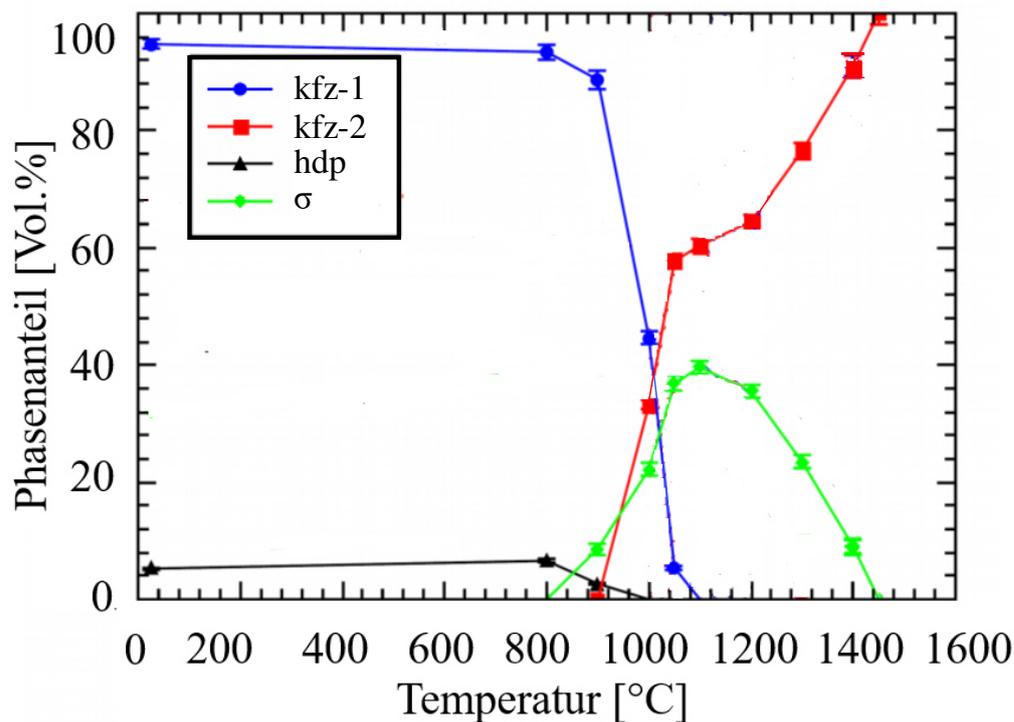


Abbildung 5.12: Fortsetzung auf der nächsten Seite.



(c)

Abbildung 5.12: Veränderung der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur während des Aufheizens unter Verwendung einer Heizrate von 5K/min bestimmt aus Neutronenbeugungsergebnissen der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni nach [105] und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni nach [106].

In reinem Co ist die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation ein diffusionsloser, martensitischer Prozess, der abrupt abläuft [107]. Im Gegensatz dazu, kann diese Phasentransformation in den Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierungen sowohl martensitisch auftreten als auch einen diffusionskontrollierten Prozess darstellen, sobald höhere Temperaturen vorliegen [108]. Diffusionskontrollierte Phasenumwandlungen sind typisch für viele Legierungen, wie z.B. rostfreie Stähle [109–111]. Zusätzlich zur Matrixtransformation kann in Cr-reichen Stählen die Ausscheidung der σ -Phase stattfinden, welche normalerweise mit einer Element-Partitionierung der Ferrit-Matrix einhergeht. Die daraus resultierende Abnahme der Cr-Konzentration und die folgende Erhöhung des Ni-Gehaltes in der umgebenden Matrix führt zur Bildung der Austenit-Phase (γ) [109, 111, 112]. Eine ähnliche Koexistenz zweier Matrixphasen, d.h. ε und γ , wurde auch in den Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni festgestellt. Diese lokale Bildung der σ -Phase und der kfz-Phase scheint verknüpft und gleichzeitig aufzutreten als Ergebnis der diskontinuierlichen Ausscheidungsreaktion, welche an den Korngrenzen beginnt. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Ni-freien Legierung Co-17Re-23Cr zeigen, dass die Bildung der σ -Phase in einem weiten Temperaturintervall auftritt, in welchem die kfz-Phase noch nicht stabil ist.

Neutronenbeugungsversuche belegen, dass die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation in den Ni-freien Co-17Re-Legierungen nicht vor 1300°C beginnt [46, 51]. Auf Basis dieser Ergebnisse ergibt sich die Hypothese, dass die Bildung der σ -Phase eine lokale Verarmung an Re und Cr und gleichzeitige Anreicherung an Co und Ni in der Matrixphase in der Umgebung der σ -Phase auslöst, da die σ -Phase einen erheblichen Anteil an Cr und Re bindet. Re gilt als hdp-stabilisierendes Element in Co, während Ni die kfz-Phase stabilisiert und die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformationstemperatur senkt. So führt die Veränderung der chemischen Zusammensetzung die lokale Transformation von ε -Co zu γ -Co herbei.

Für zusätzliche Informationen über die Phasenstabilitäten in den Co-Re-Cr-Ni-Legierungen im Gleichgewichtszustand, wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Die präzise Beurteilung der Stabilität der verschiedenen Phasen ist ein wertvolles Hilfsmittel, um die thermodynamischen Triebkräfte für die Phasentransformationen in den untersuchten Legierungen zu verstehen. Daher wurden die Volumenanteile der kfz-, hdp- und σ -Phase im Temperaturbereich 700°C-1200°C mithilfe der Software FactSage berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 aufgeführt. Daran wird deutlich, dass die kfz-Phase in der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni über den kompletten Temperaturbereich von 700°C-1200°C stabil ist. Bei Betrachtung der zugehörigen Legierung mit 15 At.% Ni, bildet sich die kfz-Phase dagegen erst ab 800°C und wird mit steigender Temperatur stabiler. Dies verdeutlicht den starken Stabilisationseffekt von Ni auf die kfz-Phase, da die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Phasentransformation zu deutlich geringeren Temperaturen verschoben ist. Die Berechnungen für die Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni zeigen außerdem, dass die σ -Phase bereits bei geringen Temperaturen stabil ist, bei denen keine kfz-Phase existiert. Ein solches Verhalten ähnelt dem der Ni-freien Co-17Re-23Cr-Legierung [46]. Die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation beginnt im Vergleich zur Ni-freien Legierung allerdings bei deutlich niedrigeren Temperaturen, welches eindeutig den Ni-Zusätzen zugeschrieben werden kann. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Ausscheidung der σ -Phase und die korrelierende $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation in der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni bzw. die Bildung einer neuen kfz-2-Matrixphase in der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni demnach als gleichzeitig ablaufender Prozess betrachtet werden kann, der durch die lokale Re- und Cr-Verarmung sowie Co- und Ni-Anreicherung unterstützt wird, sobald genügend σ -Phase gebildet wurde. Eine solche Anreicherung an Co und Ni in der Umgebung der σ -Phase konnte mittels TEM-EDX nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.7). Dieser Zusammenhang wurde oben bereits als Hypothese formuliert und wird durch die vorliegenden thermodynamischen Berechnungen zusätzlich untermauert. Aufgrund des geringeren Ni-Gehaltes in der Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni ist diese Koexistenz der Phasen zu deutlich höheren Temperaturen verschoben und es existiert ein breites Temperaturfeld, in dem die

Bildung der σ -Phase keine gleichzeitige $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation hervorruft (siehe Abbildung 5.13(a)). Dies bedeutet, dass die Kristallstruktur der Matrix stark vom lokalen Ni-Gehalt und der Temperatur abhängt.

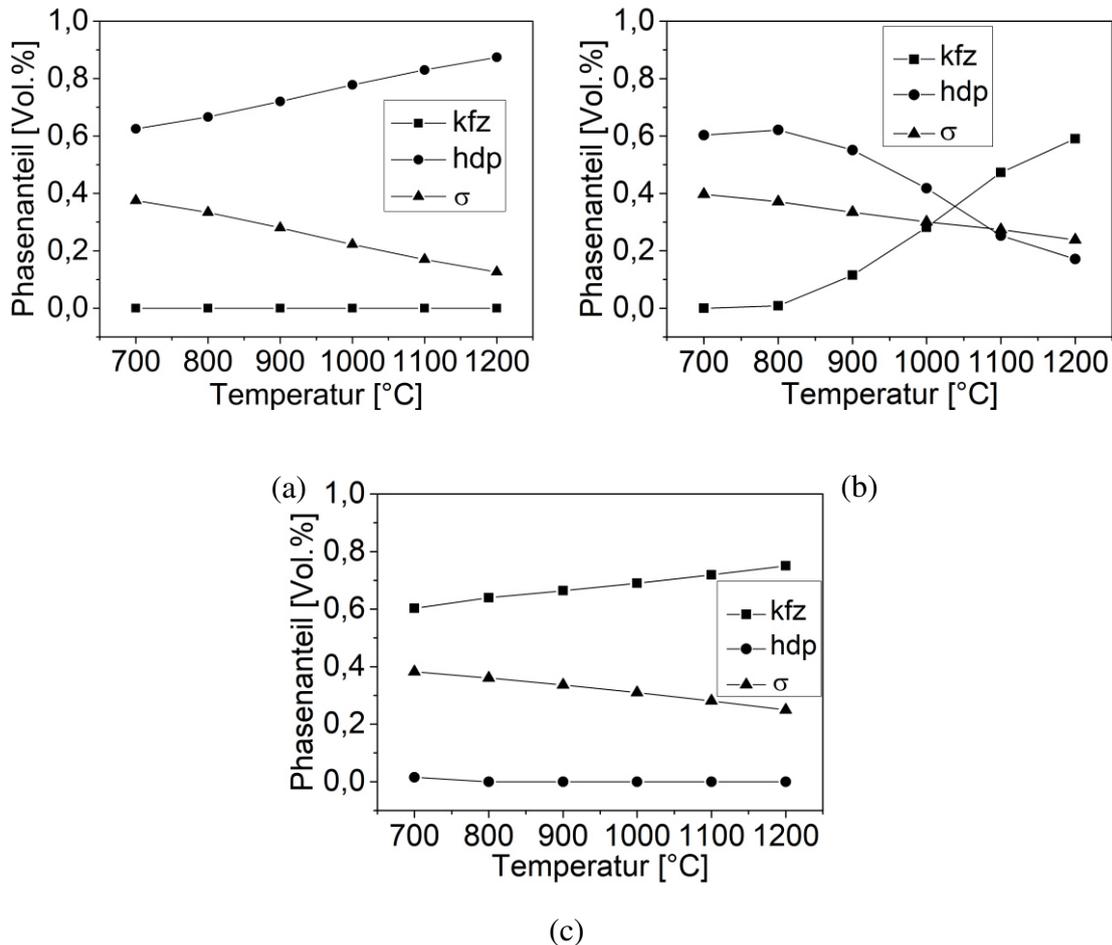


Abbildung 5.13: Thermodynamische Berechnungen unter Verwendung der Software FactSage der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Aus den Neutronenbeugungsergebnissen (siehe Abbildung 5.12) geht außerdem hervor, dass der maximale Anteil der σ -Phase in den Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen mit steigender Ni-Konzentration bei niedrigeren Temperaturen erreicht wird. Aufgrund des kontinuierlichen Aufheizens während der Neutronenbeugungsexperimente, kann dies einen Effekt der Kinetik darstellen oder mit den verschiedenen Ni-Konzentrationen zusammenhängen. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden isotherme Wärmebehandlungsversuche mit unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten durchgeführt, um die Entwicklung des Volumenanteils der σ -Phase zu untersuchen. Abbildung 5.14 zeigt die Veränderung des σ -Phasenanteils der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer bei 1000°C für eine isotherme Versuchsführung. Es wird deutlich, dass ein höherer Ni-Gehalt die

Ausscheidungskinetik der σ -Phase beschleunigt. Dieses Phänomen kann auch für andere Wärmebehandlungstemperaturen festgestellt werden. Demnach scheint eine steigende Ni-Konzentration mit veränderten Diffusionseigenschaften in der Legierung einherzugehen, die zu einer beschleunigten Bildung der σ -Phase führen. Zudem erhöht sich der maximale Anteil der σ -Phase mit höheren Ni-Konzentrationen, was auch in den Neutronenbeugungsergebnissen festgestellt wurde (siehe Abbildung 5.12).

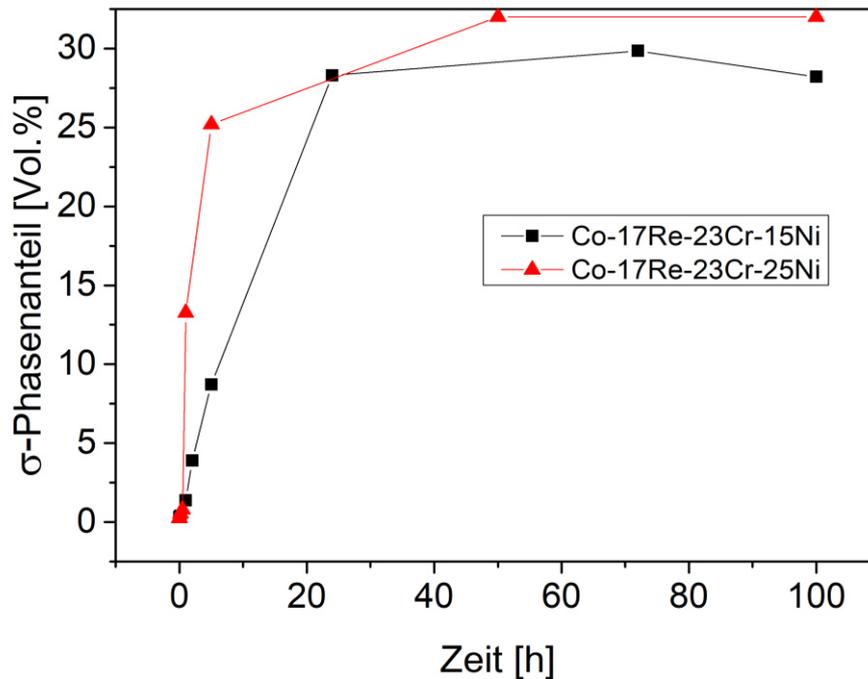


Abbildung 5.14: Entwicklung des σ -Phasenanteils in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungszeit bei 1000°C an Luft bei isothermer Versuchsführung in den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni.

Zur Untersuchung des Einflusses von Ni auf die Solvustemperatur der σ -Phase wurden experimentelle Wärmebehandlungsversuche und thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Abbildung 5.15 zeigt die Mikrostrukturen der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer Wärmebehandlung für 100h bei 1000°C und anschließender Wärmebehandlung für 24h bei 1300°C bzw. 1400°C. Auf diesem Weg sollte durch die erste Wärmebehandlung bei 1000°C gezielt ein hoher Anteil an σ -Phase erzeugt werden. Im zweiten Schritt wurden diese Proben im Hinblick auf die Auflösung der σ -Phase bei Temperaturen von 1300°C und 1400°C wärmebehandelt. Während nach einer Wärmebehandlung bei 1300°C für 24h in beiden Legierungen noch einige σ -Partikel im Gefüge vorliegen (siehe Abbildung 5.15(a) und (d)), bewirkt eine Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur auf 1400°C ein nahezu vollständiges Auflösen der σ -Phase (siehe Abbildung 5.15 (b), (c), (e) und (f)). Aus diesen

experimentellen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Solvustemperatur der σ -Phase oberhalb von 1300°C liegt. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsversuche aus Abbildung 5.12 zeigen, dass sich die σ -Phase mit steigender Ni-Konzentration bei niedrigeren Temperaturen aufzulösen beginnt. Mithilfe von thermodynamischen Berechnungen kann dieser Trend im Hinblick auf den Einfluss von Ni auf die Solvustemperatur der σ -Phase bestätigt werden. Eine Erhöhung der Ni-Konzentration von 15 At.% auf 25 At.% bewirkt eine Reduzierung der Solvustemperatur der σ -Phase von 1462°C auf 1450°C .

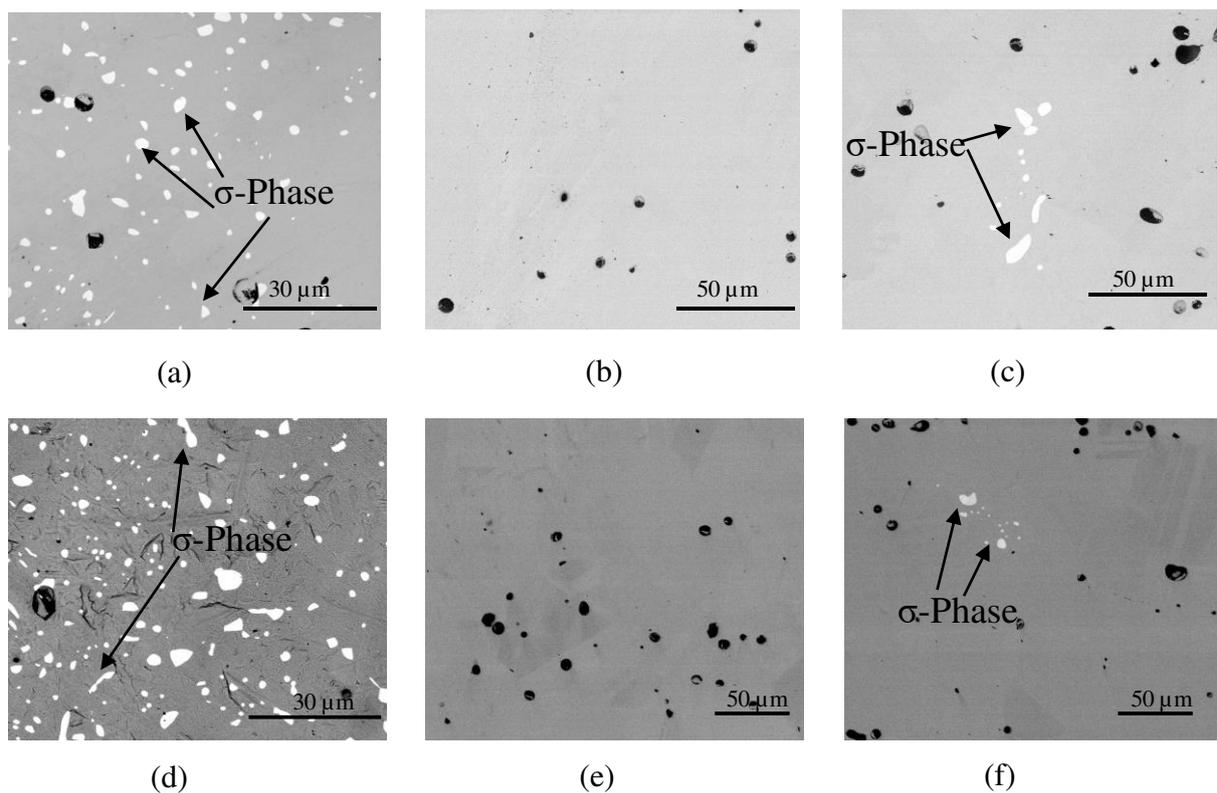


Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C und anschließend 24h bei 1300°C : (a) Co-17Re-23Cr-15Ni, (d) Co-17Re-23Cr-25Ni und REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C und anschließend 24h bei 1400°C : (b) + (c) Co-17Re-23Cr-15Ni und (e) + (f) Co-17Re-23Cr-25Ni.

5.2.2 Einfluss von Cr

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass sich die Zugabe von Cr unmittelbar auf die Mikrostruktur der Co-17Re-Basislegierungen auswirkt, da ein Cr-Gehalt von ≥ 23 At.% zur Bildung der σ -Phase führt [47, 50]. Zudem führt eine Hochtemperaturlagerung der Co-17Re-23Cr(-xNi)-Legierungen zu einem unerwünscht hohen Volumenanteil der σ -Phase (siehe Kapitel 5.2.1), welcher sich nachteilig sowohl auf die mechanischen Eigenschaften als auch auf die Oxidationsbeständigkeit auswirkt [47, 55, 62]. Vor diesem Hintergrund werden in der

vorliegenden Arbeit auch Co-Re-Cr-Ni-Legierungen mit einem reduzierten Cr-Gehalt von 18 At.% untersucht, mit dem Ziel den σ -Phasenanteil drastisch zu senken und die Hochtemperatureigenschaften zu verbessern.

Abbildung 5.16 zeigt die REM-Mikrostrukturaufnahmen der Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen nach der Homogenisierung. In der Legierung mit 8 At.% Ni können keine σ -Ausscheidungen beobachtet werden. In den Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni sind hingegen vereinzelt sehr kleine σ -Partikel zu finden. Allerdings ist der Volumenanteil der σ -Phase zu gering für eine Quantifizierung. Werden diese Mikrostrukturaufnahmen mit den Gefügebildern der Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen aus Abbildung 5.6 verglichen, so wird deutlich, dass eine Reduzierung der Cr-Konzentration mit einem drastisch verminderten Anteil der σ -Phase nach der Homogenisierung einhergeht. Da die σ -Phase hauptsächlich aus Cr und Re besteht, hängt ihre Bildung stark von der Cr-Konzentration ab und kann über diese gesteuert werden.

Mittels EBSD-Analysen wurden die auftretenden Phasen/Kristallstrukturen in den Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen identifiziert. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. In der Legierungsserie Co-17Re-18Cr-xNi kann ebenfalls ein stabilisierender Effekt der kfz-Matrixphase durch erhöhte Ni-Konzentrationen festgestellt werden. Ein Ni-Gehalt von 25 At.% bewirkt auch in diesem Legierungssystem eine zweiphasige hdp + kfz-Gefügestruktur der Matrix, wohingegen geringere Ni-Konzentrationen von 8 At.% und 15 At.% einphasige hdp-Matrixgefüge hervorrufen. Ein qualitativer Vergleich dieser EBSD-Ergebnisse mit denen der Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen (siehe Tabelle 5.2) zeigt, dass sich der reduzierte Cr-Gehalt von 18 At.% nicht auf die Kristallstruktur der Matrixphase auswirkt. Bei gleichen Ni-Konzentrationen aber unterschiedlichem Cr-Gehalt resultieren gleiche Matrixphasen. In diesem Fall dominiert eindeutig der Effekt von Ni.

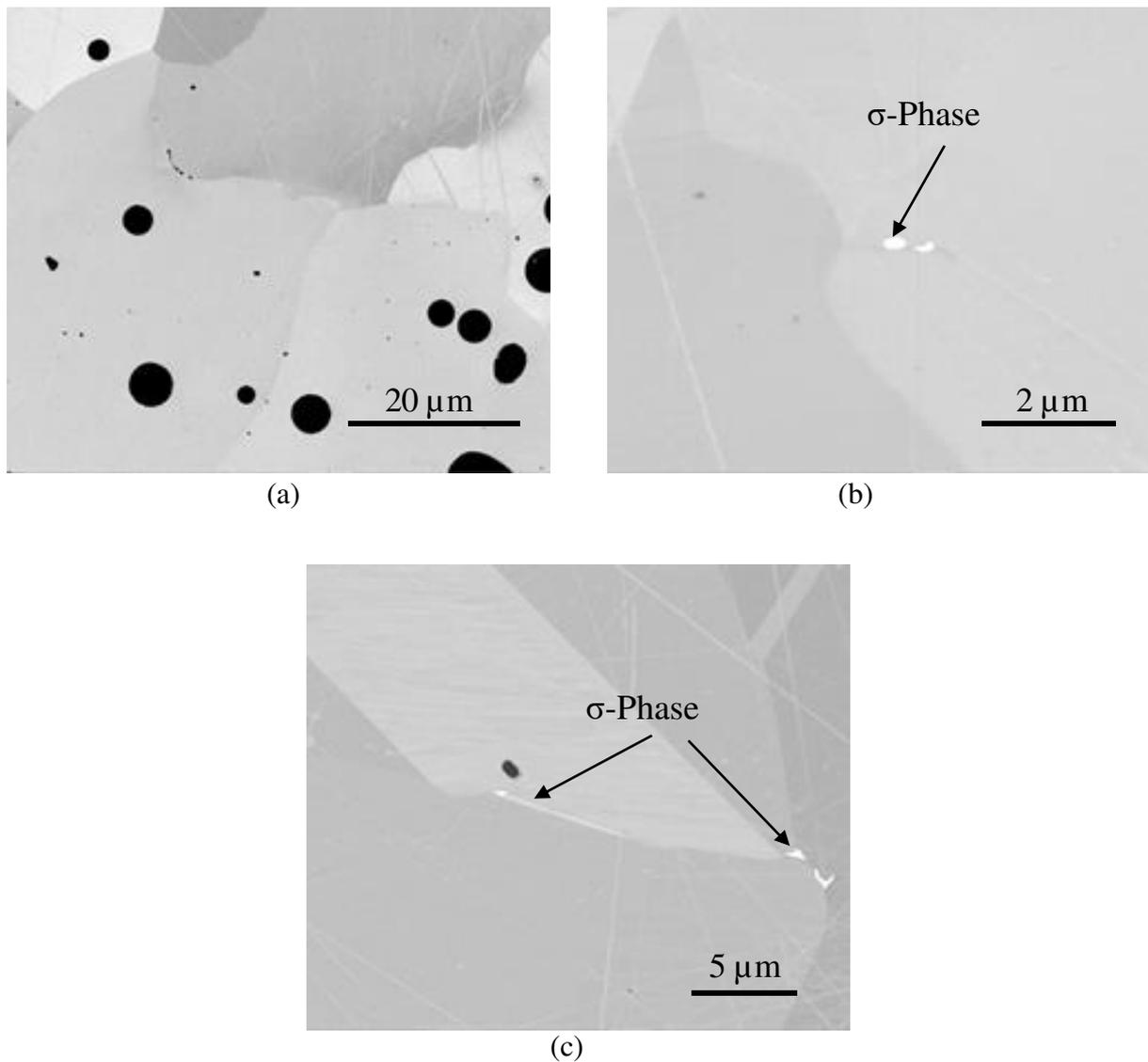


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung der Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.

Tabelle 5.4: EBSD-Ergebnisse der Kristallstruktur der Matrixphase(n) der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni nach der Homogenisierung.

Legierung	Kristallstruktur der Matrix
Co-17Re-18Cr-8Ni	hdp
Co-17Re-18Cr-15Ni	hdp
Co-17Re-18Cr-25Ni	hdp + kfz

Eine Hochtemperaturlagerung der Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen führt trotz reduziertem Cr-Gehalt zu einer (fortschreitenden) Ausscheidung der σ -Phase. Die geringere Cr-Konzentration

im Substrat verursacht allerdings einen deutlich geringeren Volumenanteil der σ -Phase. Dies kann sowohl experimentell als auch mittels thermodynamischer Berechnungen festgestellt werden. Abbildung 5.17 zeigt die thermodynamischen Berechnungen des Phasenanteils der σ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-8Ni. Ein reduzierter Cr-Gehalt von 18 At.% senkt den Phasenanteil der σ -Phase drastisch. Der Volumenanteil der σ -Phase nimmt für beide Legierungen mit steigender Temperatur zwar kontinuierlich ab, eine geringere Cr-Konzentration von 18 At.% bewirkt dennoch deutlich herabgesetzte Phasenanteile der σ -Phase über das gesamte Temperaturintervall.

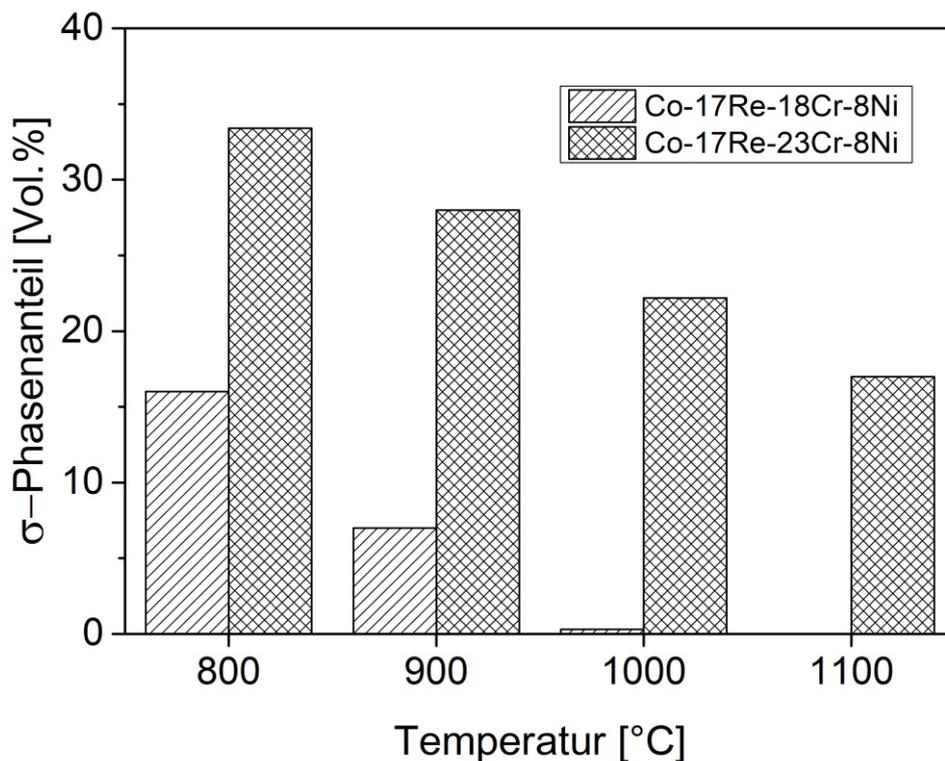


Abbildung 5.17: Thermodynamische Berechnungen des σ -Phasenanteils in den Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-23Cr-8Ni in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung der Software FactSage.

Zudem kristallisiert sich in den Mikrostrukturuntersuchungen der wärmebehandelten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen ein Effekt von Cr auf die Temperaturbeständigkeit der σ -Phase heraus. Die Mikrostrukturaufnahmen der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni, nach einem kontinuierlichen Aufheizen bis 900°C, 1100°C und 1200°C unter Argon-Atmosphäre in einem Kalorimeter, sind in Abbildung 5.18(a), (b), (c) und (d) dargestellt. Bei Erreichen einer Temperatur von 900°C sind in einigen Bereichen des Gefüges σ -Phasenausscheidungen zu beobachten, wohingegen andere Körner nahezu σ -frei sind. Erhöht man die Wärmebehandlungstemperatur weiter (1100°C und 1200°C) sinkt der Volumenanteil der σ -Phase kontinuierlich ab. Diese

experimentellen Beobachtungen stimmen mit thermodynamischen Berechnungen überein, die ein Auflösen der σ -Phase bei Temperaturen von 1200°C prognostizieren. Da ein solches Verhalten für alle untersuchten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen festgestellt wird, kann demnach eine geringere Temperaturstabilität der σ -Phase mit reduziertem Cr-Gehalt in der Matrix nachgewiesen werden. Mikrostrukturuntersuchungen ergeben, dass sich die σ -Phase in allen Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen bei Temperaturen von 1100°C-1200°C auflöst, während die Legierungen mit 23 At.% Cr eine höhere Temperaturstabilität der σ -Phase aufweisen (siehe Kapitel 5.2.1). Es kann geschlussfolgert werden, dass die Solvustemperatur der σ -Phase stark von der Cr-Konzentration in der Legierung abhängt.

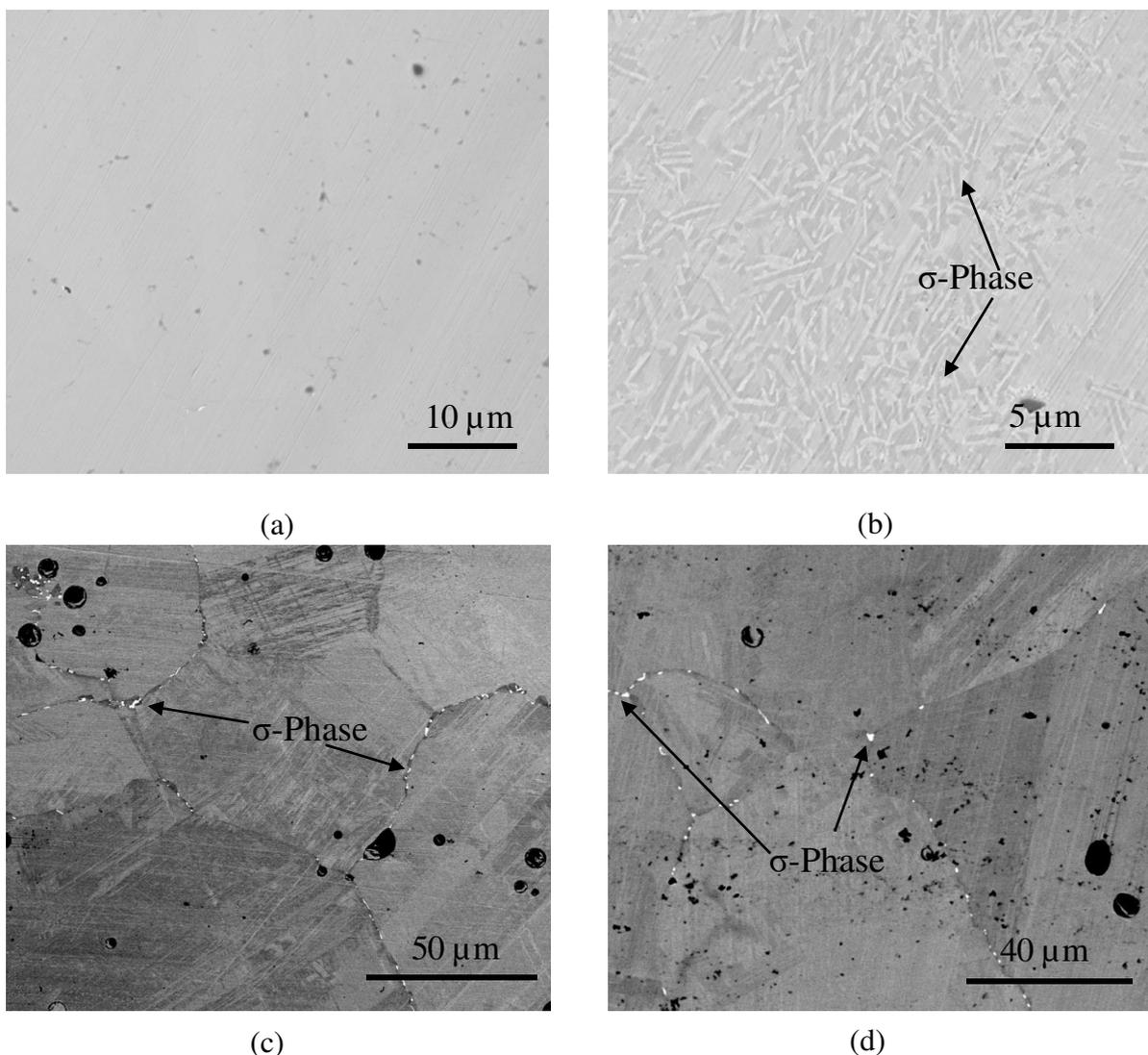


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni nach einem kontinuierlichen Aufheizen unter Argon-Atmosphäre bis: (a)+(b) 900°C, (c) 1100°C und (d) 1200°C (Heizrate 5K/min).

Die Auswirkungen einer Hochtemperaturlagerung auf die Phasentransformation der Matrix in den Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen unterscheiden sich von denjenigen in den Legierungen mit einem erhöhten Cr-Gehalt von 23 At.%. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.19 die thermodynamisch berechneten Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen dargestellt. In der Legierung Co-17Re-18Cr-8Ni bildet sich die kfz-Matrixphase erst bei Temperaturen, bei welchen die σ -Phase nicht mehr stabil ist (siehe Abbildung 5.5 und Abbildung 5.19(a)). Demnach geht in dieser Legierung die Bildung der σ -Phase nicht mit einer gleichzeitigen Phasentransformation der Matrix einher, wie es in der entsprechenden Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni beobachtet werden kann. Dies hängt mit dem veränderten Cr/Ni-Verhältnis zusammen, welches die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformation beeinflusst. Eine ausführliche Interpretation dieses Phänomens erfolgt im nachfolgenden Kapitel 5.2.3. Die Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni weisen im Hinblick auf die mikrostrukturellen Veränderungen bei hohen Temperaturen ein abweichendes Verhalten auf. Die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni zeigt bis Temperaturen von 900°C die Bildung der σ -Phase, ohne dass dies Einfluss auf die Kristallstruktur der Matrix ausübt (siehe Abbildung 5.19(b)). Oberhalb von 900°C weist diese Legierung ein Dreiphasengebiet aus hdp + kfz + σ auf. Das veränderte Cr/Ni-Verhältnis, im Vergleich zur Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni, scheint hier erneut die Ursache für die „verspätete“ $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Phasentransformation mit höherer Temperatur zu sein. Aus den experimentellen Mikrostrukturuntersuchungen und thermodynamischen Berechnungen der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni (siehe Abbildung 5.18 und Abbildung 5.19(c)) geht hervor, dass diese Legierung ein ähnliches Verhalten wie die Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni aufweist, d.h. die σ -Phase wird kombiniert mit der kfz-Phase der Matrix gebildet ($\varepsilon \rightarrow \sigma + \gamma$). Es kann angenommen werden, dass der Prozess aus kombinierter Bildung der σ - und kfz-Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni ebenfalls aus lokalen Elementanreicherungen bzw. -abreicherungen resultiert, wie es für die Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen in Kapitel 5.2.1 beschrieben wurde. Es scheint, dass Ni in den Legierungen mit einem reduzierten Cr-Gehalt von 18 At.% ebenfalls eine übergeordnete Rolle auf die Kristallstruktur der Matrixphase spielt.

Unterschiedliche Ni-Zusätze in Kombination mit einer reduzierten Cr-Konzentration von 18 At.% üben einen deutlich größeren Effekt auf die Kinetik der σ -Phasenausscheidung aus, im Vergleich zu verschiedenen Ni-Konzentrationen kombiniert mit 23 At.% Cr. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.20 die Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft sowie die Veränderung des σ -Phasenanteils bei 1000°C in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungszeit für die Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni dargestellt. Bei einem Vergleich der Phasenanteile nach 100h mit den Ergebnissen der thermo-

dynamischen Berechnungen (siehe Abbildung 5.19(b) und Abbildung 5.20(a)) wird deutlich, dass die Legierung mit 18 At.% Cr und 15 At.% Ni nach 100h bei 1000°C noch immer nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Die Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni befindet sich hingegen nach 30h in einem Zustand nahe dem Gleichgewichtszustand (vergleiche Abbildung 5.19(c) und Abbildung 5.20(b)). Im Legierungssystem mit einem höheren Cr-Gehalt von 23 At.% ist der Effekt unterschiedlicher Ni-Zusätze auf die Kinetik der σ -Phasenbildung nicht so stark ausgeprägt (siehe Abbildung 5.14).

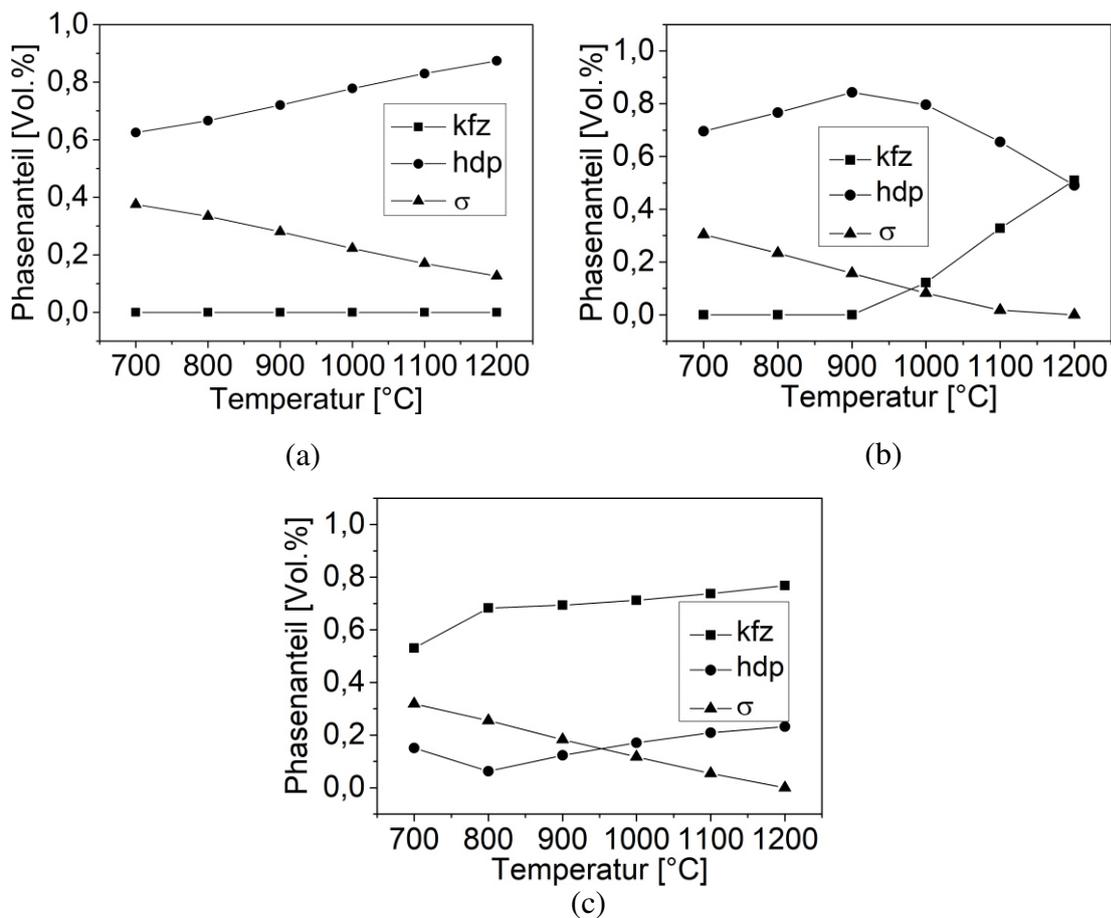


Abbildung 5.19: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni mithilfe der Software FactSage.

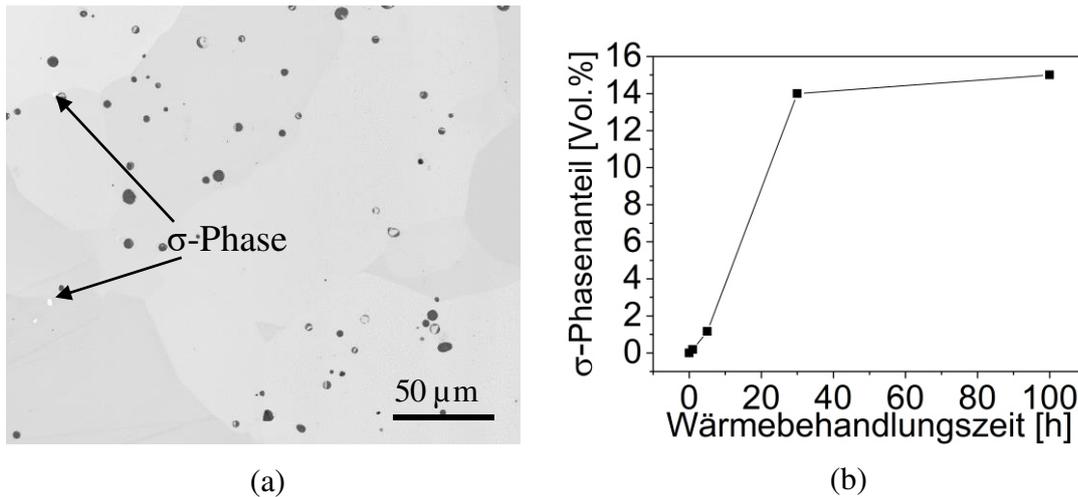


Abbildung 5.20: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft und (b) Veränderung des σ -Phasenanteils in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungszeit.

Um die Auswirkungen eines reduzierten Cr-Gehaltes im Substrat auf die Zusammensetzung der σ -Phase zu untersuchen, wurde eine Probe der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni zunächst für 24h bei 1000°C an Luft wärmebehandelt, um eine erhöhte Anzahl von σ -Ausscheidungen im Substrat hervorzurufen. Dies sollte gewährleisten, dass in den TEM-Proben definitiv σ -Partikel vorzufinden sind. Im Anschluss daran wurden TEM-EDX-Messungen an dieser wärmebehandelten Gefügestruktur vorgenommen. Eine STEM-HAADF-Aufnahme der Mikrostruktur und die zugehörige Elementzusammensetzung des rechteckig markierten Bereiches der σ -Phase sind in Abbildung 5.21 und Tabelle 5.5 dargestellt. Ein Vergleich dieser Werte mit den TEM-EDX-Messungen der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni aus Tabelle 5.3 verdeutlicht Unterschiede. Ein reduzierter Cr-Gehalt in der Matrix von 18 At.% bewirkt folglich einen geringeren Anteil an gelöstem Cr in der σ -Phase. Weiterhin zeigt sich, dass der Re- und Co-Gehalt in der σ -Phase der Legierung mit 18 At.% Cr höher ist, im Vergleich zur σ -Phase der entsprechenden Legierung mit 23 At.% Cr. Der Ni-Gehalt ist hingegen nur marginal erhöht. Diese Zusammenhänge können mittels thermodynamischer Berechnungen bestätigt werden. Somit scheinen Co und Re die fehlenden Cr-Atome zu substituieren. Ob und inwiefern die Wärmebehandlung eine Rolle auf die Elementzusammensetzung der σ -Phase spielt, kann anhand dieser Ergebnisse aktuell nicht geklärt werden.

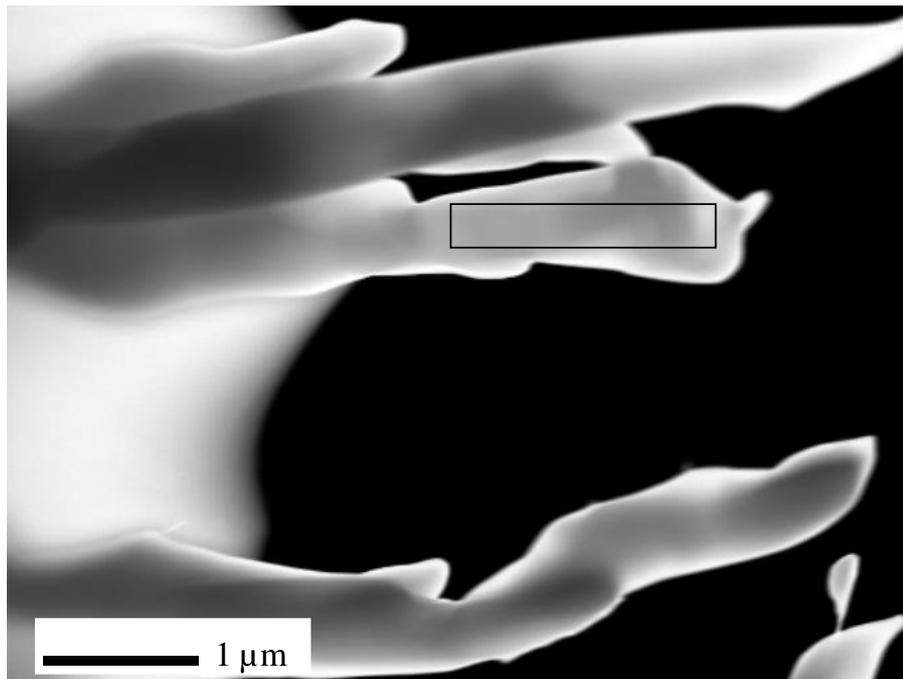


Abbildung 5.21: STEM-HAADF-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni nach einer Wärmebehandlung von 24h bei 1000°C an Luft.

Tabelle 5.5: TEM-EDX-Messergebnisse des in Abbildung 5.21 rechteckig markierten Bereiches der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni.

Element	At.%
Co	27,90
Re	38,68
Cr	24,26
Ni	9,15

5.2.3 Kombiniertes Effekt von Cr und Ni

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 und besonders aus Kapitel 5.2.2 zeigen, dass die Bildung der σ -Phase in erster Linie über den Cr-Gehalt in der Legierung gesteuert wird. Die obigen Ergebnisse der Mikrostrukturen der Ni-haltigen Legierungen mit 18 At.% und 23 At.% Cr verdeutlichen, dass der Volumenanteil der σ -Phase mit steigender Cr-Konzentration deutlich zunimmt. In Bezug auf die Phasenstabilität der σ -Phase scheint Ni ebenfalls einen signifikanten Einfluss zu haben.

Peckner und Bernstein [113] stellten fest, dass in austenitischen rostfreien Stählen mit einer Cr-Konzentration unter 20 Masse-% die Ausscheidung der σ -Phase nicht beobachtet werden kann. Die thermodynamischen Berechnungen von Gorr et al. sagen für die Existenz der σ -Phase bei

1000°C im Co-17Re-xCr-System eine notwendige Cr-Konzentration von 20 At.% voraus [50]. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass die Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen Ausscheidungen der σ -Phase aufweisen, obwohl deren Cr-Gehalt geringer als 20 At.% ist. Auf Basis dieser Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass Ni die kritische Cr-Konzentration herabsetzt, welche zur Bildung der σ -Phase benötigt wird. Diese Annahme wird durch weitere thermodynamische Berechnungen bestätigt. Abbildung 5.22(a) stellt die kritische, notwendige Cr-Konzentration zur Bildung der σ -Phase bei 1000°C in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi dar. Anhand dessen wird deutlich, dass mit steigendem Ni-Gehalt in der Legierung weniger Cr für das Entstehen der σ -Phase bei 1000°C benötigt wird. Sobald die Ni-Konzentration etwa 8 At.% überschreitet, verringert sich die kritische Cr-Konzentration zur Bildung der σ -Phase leicht. Der stufenartige Verlauf kann sowohl dem Entstehungs- und Zusammensetzungscharakter der σ -Phase als auch den Rechenschritten zugeschrieben werden.

Wie in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 bereits ausführlich diskutiert wurde, stabilisiert Ni offensichtlich die kfz-Matrixphase. Scheinbar beeinflusst aber auch Cr die Matrix in den Co-Re-Cr-Ni-Legierungen. In Bezug auf die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformation gehört Cr zu den hdp-stabilisierenden Elementen, welches die Transformationstemperatur erhöht [49, 114]. Allerdings zeigen thermodynamische Berechnungen, dass der Effekt von Cr auf die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformation wechselt, sobald die Matrix zusätzlich Ni enthält. In Abbildung 5.22(b) ist die berechnete $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformationstemperatur in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration der Ni-freien und Ni-haltigen Co-17Re-xCr-Legierungen aufgeführt. Während sich im Ni-freien Legierungssystem eine steigende Cr-Konzentration in einer Erhöhung der Transformationstemperatur auswirkt, zeigen die Ni-haltigen Legierungssysteme einen gegensätzlichen Trend, und zwar eine sinkende Temperatur der allotropen Umwandlung mit steigendem Cr-Gehalt. Je höher der Ni-Gehalt in der Legierung ist, desto stärker äußert sich der reduzierende Effekt auf die Transformationstemperatur. Die schwarzen vertikalen Linien in Abbildung 5.22(b) markieren die Konzentrationsgrenzen zwischen einem einphasigen hdp-Bereich und einem Zweiphasengebiet aus hdp + σ . Der gleichmäßige Verlauf der Transformationstemperaturkurven als Funktion der Cr-Konzentration scheint unbeeinflusst vom Schnittpunkt der Phasengrenze hdp/ hdp + σ zu sein. Daraus kann abgeleitet werden, dass der Cr-Effekt auf die hdp-Stabilität für dieses Legierungssystem dominant ist, d.h. der Effekt unabhängig davon ist, ob die σ -Phase in der Legierung präsent ist oder nicht. Die Temperaturkurve der Legierung mit 25 At.% Ni endet bei 5 At.% Cr, da mit steigender Cr-Konzentration die kfz-Phase bereits bei RT stabil ist. Dieser Trend kann auch in den experimentellen Ergebnissen der beiden Legierungen mit 25 At.% Ni nach der Homogenisierung

festgestellt werden, da beide Legierungen die kfz-Phase aufweisen (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.4).

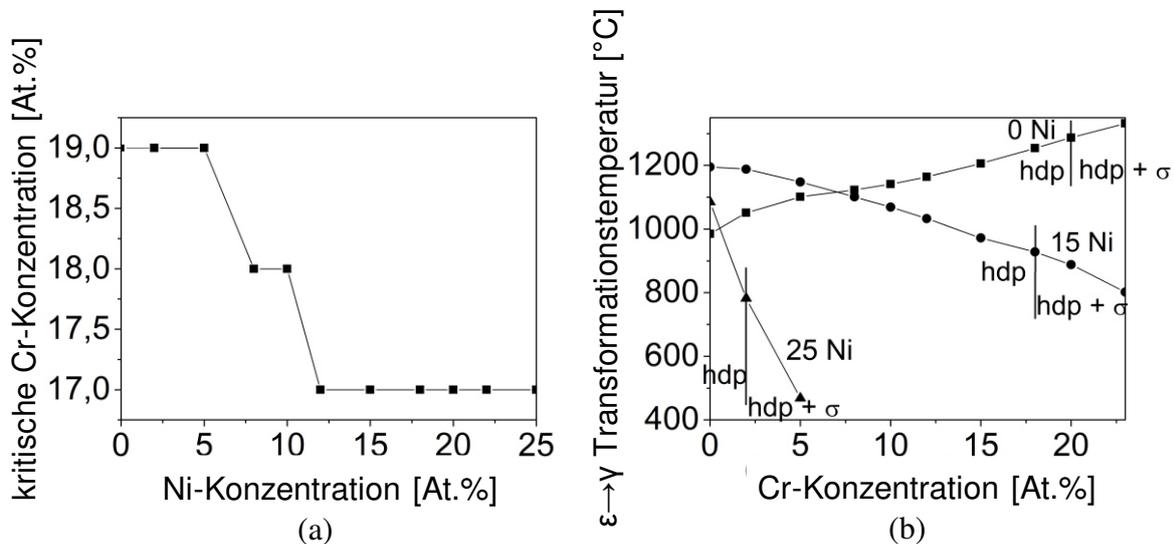


Abbildung 5.22: Thermodynamische Berechnungen der: (a) kritischen Cr-Konzentration zur Bildung der σ -Phase bei 1000°C in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi und (b) $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Phasentransformationstemperatur in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration für das Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi (y: 0, 15, 25 At.%).

5.2.4 Einfluss von Si

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Si in Co-17Re-xCr-Legierungen ein verbessertes Oxidationsverhalten hervorruft [70, 71]. Um zu überprüfen, ob der positive Effekt von Si auch in Kombination mit Ni auftritt, wurde in dieser Arbeit die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si untersucht. Diese Legierungszusammensetzung wurde gezielt gewählt, da die Kombination von 18 At.% Cr und 15 At.% Ni in einer für Hochtemperaturanwendungen geeigneten nahezu einphasigen Mikrostruktur mit einem geringen Anteil der σ -Phase resultiert (siehe oben). Zudem gilt es zu klären, wie sich diese Elementkombination von Ni und Si auf die Mikrostruktur auswirkt, denn der kombinierte Effekt von Ni- und Si-Zusätzen in Co-Re-Basislegierungen wurde zuvor noch nicht untersucht.

Abbildung 5.23(a) und (b) zeigen die REM-Mikrostrukturaufnahmen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach der Homogenisierung. Auch in dieser Legierung wird eine feine, lamellare Morphologie der σ -Ausscheidungen hauptsächlich entlang der Korngrenzen beobachtet. Der Volumenanteil ist, wie bereits in den Si-freien Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen festgestellt, jedoch sehr gering. Die Zugabe von 2 At.% Si bewirkt nur einen marginal höheren Anteil der σ -

Phase nach der Homogenisierung im Vergleich zur entsprechenden Si-freien Legierung (vergleiche Abbildung 5.16(b) und Abbildung 5.23(b)). Die Auswirkungen eines Si-Zusatzes von 2 At.% auf die Kristallstruktur der Matrix wurden mittels XRD-Messungen untersucht. Abbildung 5.23(c) zeigt eine Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Si-freien und Si-haltigen Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung nach der Homogenisierung. Daraus ergibt sich, dass Si keinen Einfluss auf die Kristallstruktur ausübt, da beide Legierungen eine einphasige hdp-Matrix nach der Homogenisierung aufweisen. Dass Co-Re-Legierungen geringe Anteile von Si lösen können, ohne einen deutlichen Effekt auf die Mikrostruktur nach der Homogenisierung detektieren zu können, wurde bereits in einer Ni-freien Legierung mit der Zusammensetzung Co-17Re-22Cr-1,4Si-2,6C nachgewiesen [9].

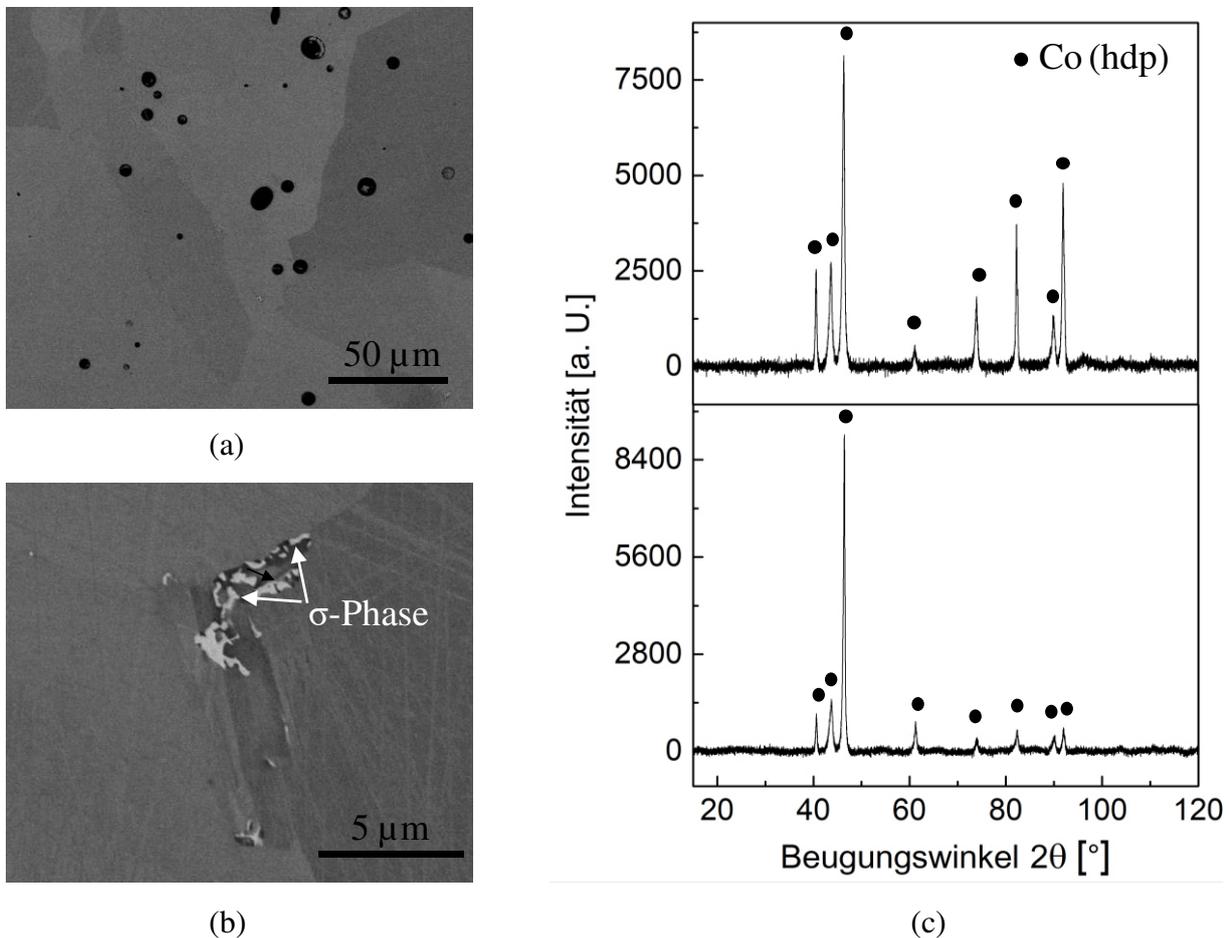


Abbildung 5.23: (a) und (b) REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (c) Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni (oben) und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si (unten) nach der Homogenisierung.

Während der Si-Zusatz von 2 At.% die Mikrostruktur nach der Homogenisierung nahezu nicht beeinflusst, zeichnet sich mit steigenden Temperaturen ein deutlicher Effekt von Si ab. Die

Abbildung 5.24 (a) und (b) zeigen die REM-Mikrostrukturaufnahmen der Si-freien und zugehörigen Si-haltigen Legierung nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C an Luft. Da aus Kapitel 5.2.2 bekannt ist, dass die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni eine verlangsamte Kinetik der Ausscheidung der σ -Phase aufweist, illustriert Abbildung 5.24 (c) die σ -Phasenanteile in den beiden Legierungen bei 900°C nach 100h und im Gleichgewichtszustand für einen quantitativen Vergleich. Die Werte des σ -Phasenanteils nach 100h wurden mittels des Programms ImageJ aus den BSE-Mikrostrukturaufnahmen bestimmt, während die Ergebnisse für den Gleichgewichtszustand aus thermodynamischen Berechnungen stammen. Es fällt auf, dass in den Mikrostrukturaufnahmen der Si-haltigen Legierung im Vergleich zur Si-freien Legierung (vergleiche Abbildung 5.24(a) und (b)) nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C ein deutlich höherer Anteil der σ -Phase festgestellt wird. Aus den thermodynamischen Berechnungen geht hervor, dass Si den Volumenanteil der σ -Phase bei 900°C im Gleichgewichtszustand erhöht. Der Vergleich der Phasenanteile nach 100h und im Gleichgewichtszustand zeigt, dass sich die Si-freie Legierung nach 100h noch nicht im Gleichgewicht befindet, während die Si-haltige Legierung den Gleichgewichtszustand bereits erreicht hat (siehe Abbildung 5.24(c)). Der leicht erhöhte σ -Volumenanteil der Si-haltigen Legierung nach 100h im Vergleich zum Gleichgewichtszustand ist auf eine Ungenauigkeit des Datensatzes zurückzuführen. Anhand dieser Ergebnisse wird klar, dass Si die Kinetik der σ -Phasenbildung beschleunigt. Die Morphologie der σ -Ausscheidungen wird durch die Si-Zugabe allerdings nicht verändert, sodass auch nach Langzeit-Hochtemperaturlagerung feine, hauptsächlich lamellare Strukturen auftreten (siehe Abbildung 5.24(b)).

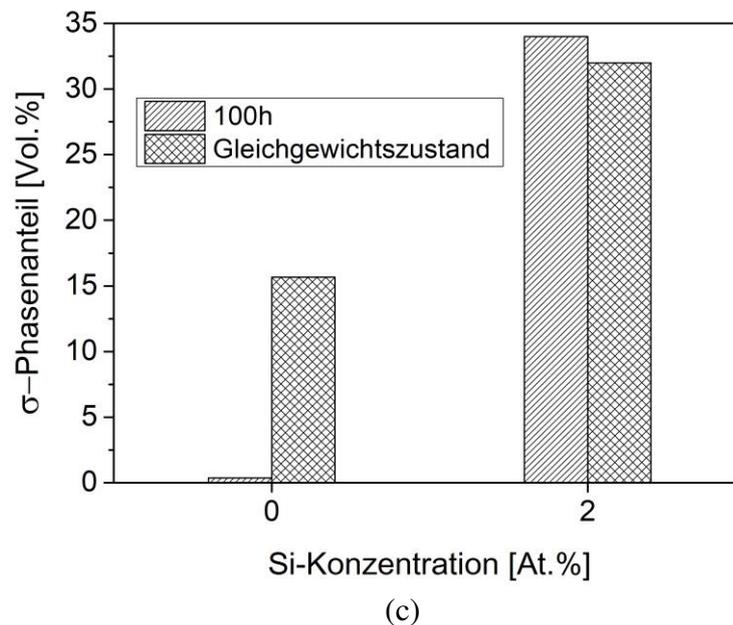
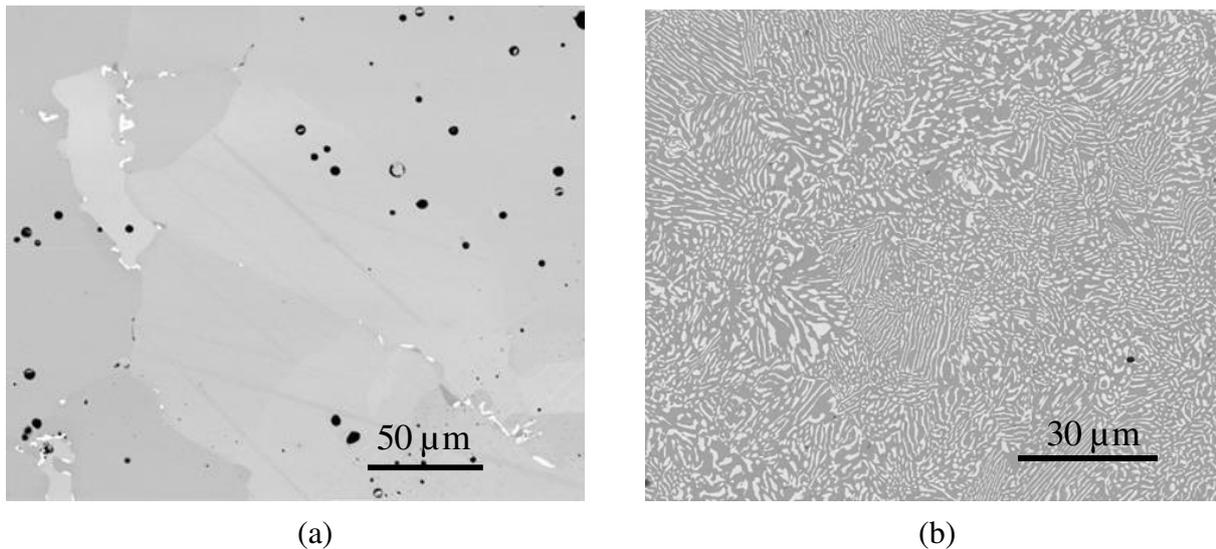


Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C an Luft und (c) Vergleich der σ -Phasenanteile nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 900°C und im Gleichgewichtszustand (berechnet mit der Software FactSage) der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.

Mithilfe thermodynamischer Berechnungen kann zudem ein Einfluss von Si auf die Solvustemperatur der σ -Phase ermittelt werden. Abbildung 5.25 zeigt das mittels FactSage berechnete quasibinäre Phasendiagramm für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi. Steigende Si-Konzentrationen bewirken demnach eine Erhöhung der Solvustemperatur der σ -Phase. Dieser Trend kann durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt werden, da die Legierung mit 2 At.% Si nach 100h bei 1100°C noch einen erheblichen Anteil von etwa 17,5 Vol.% an σ -Ausscheidungen aufweist, während in der Si-freien Legierung keine σ -Partikel detektiert werden.

Der Phasenanteil der σ -Phase wurde aus den BSE-Mikrostrukturaufnahmen mithilfe des Programms ImageJ bestimmt.

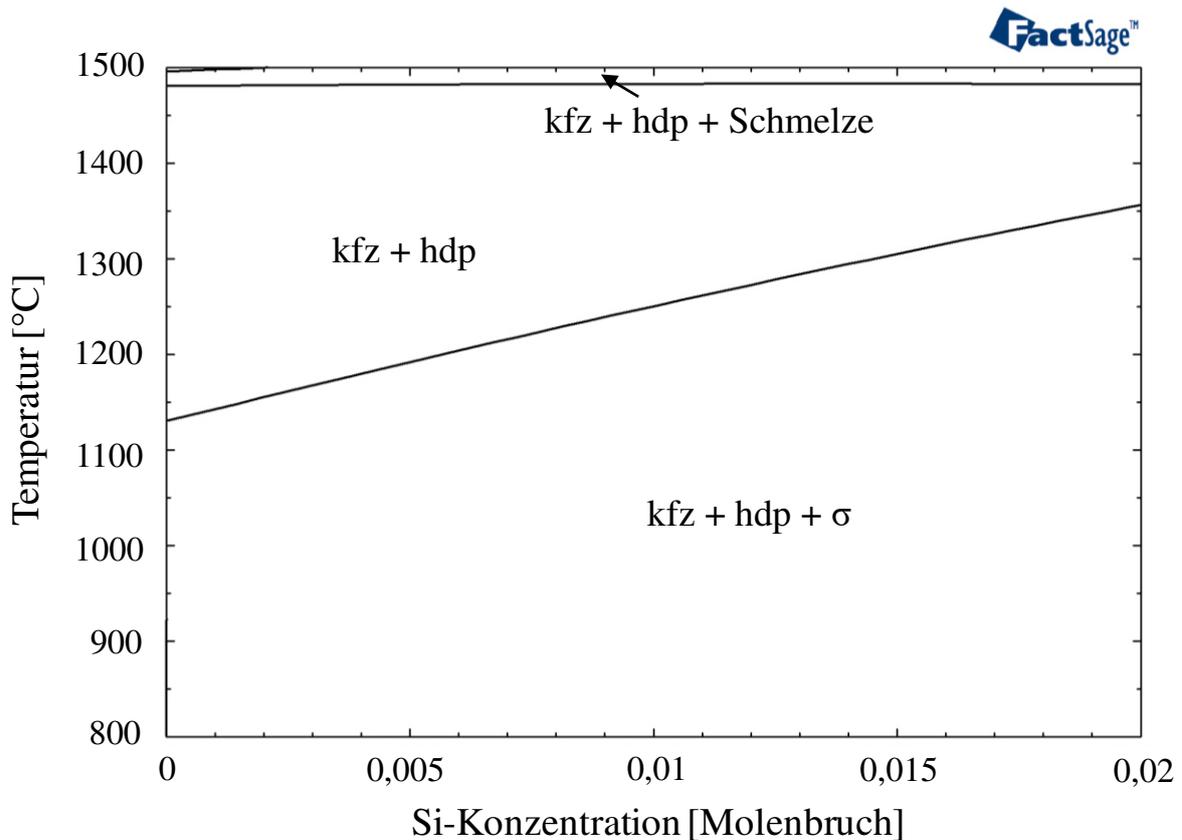


Abbildung 5.25: Berechnetes quasibinäres Phasendiagramm des Legierungssystems Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi unter Verwendung der Software FactSage.

Da Si die Bildung der σ -Phase fördert, wurden TEM-EDX-Messungen der Elementzusammensetzung der σ -Phase durchgeführt, um zu prüfen, ob Si in den σ -Ausscheidungen gelöst wird. Aus den Mikrostrukturuntersuchungen nach der Homogenisierung (siehe Abbildung 5.23(a) und (b)) ist bekannt, dass nur vereinzelte und sehr feine σ -Partikel im Matrixgefüge vorliegen. Um sicherzustellen, dass die TEM-Proben eine erhöhte Anzahl von σ -Ausscheidungen beinhalten, wurde eine Probe zuvor für 24h bei 1000°C wärmebehandelt. Im Anschluss wurden aus dieser wärmebehandelten Gefügestruktur TEM-Proben präpariert und untersucht. In Abbildung 5.26 sind die zugehörige STEM-HAADF-Aufnahme und die Elementverteilungsbilder dargestellt. Diese qualitative Messung deutet darauf hin, dass Si kaum bzw. vernachlässigbar gering in der σ -Phase gelöst wird und ausschließlich im Substrat vorliegt.

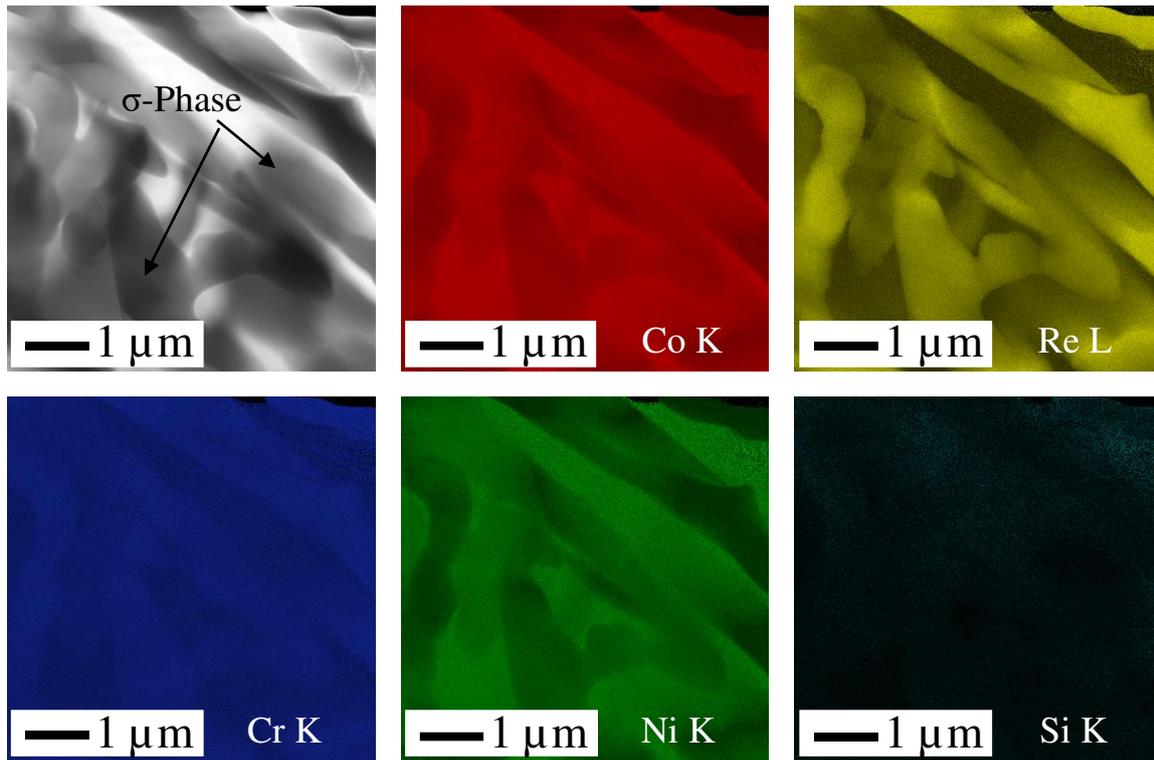


Abbildung 5.26: STEM-HAADF-Aufnahme und Elementverteilungsbilder der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Wärmebehandlung von 24h bei 1000°C an Luft.

Abbildung 5.25 zeigt einen thermodynamischen Einfluss von Si auf die Stabilität der σ -Phase. Somit kann angenommen werden, dass Si die Elementaktivitäten in der Matrix beeinflusst, sodass eine beschleunigte Kinetik resultiert. Vergleicht man die Zusammensetzungen der σ -Phasen in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si (siehe Tabelle 5.6) wird deutlich, dass in den σ -Phasen zwar die gleichen Elemente gelöst sind, aber deren Gehalte unterschiedlich ausfallen. Die σ -Phase in der Si-haltigen Legierung enthält mehr Re und weniger Cr im Vergleich zur Si-freien Legierung. Vermutlich geht mit der veränderten Zusammensetzung der σ -Phase in der Si-haltigen Legierung eine erhöhte Phasenstabilität einher.

Tabelle 5.6: TEM-EDX-Messergebnisse der Zusammensetzungen (in At.%) der σ -Phasen in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.

Element/ Legierung	Co-17Re-18Cr-15Ni	Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si
Co	37,0	39,3
Re	29,7	34,7
Cr	25,0	18,5
Ni	8,3	7,5

5.2.5 Einfluss von Y

Im weiteren Verlauf wurden zwei Y-haltige Legierungen auf Basis der vorangegangenen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-Legierungszusammensetzung untersucht, um zu prüfen, ob ein Y-Zusatz die zyklischen Oxidationseigenschaften verbessert. Der Herstellungsprozess der Y-haltigen Legierungen war, im Vergleich zu den anderen untersuchten Legierungen, deutlich schwieriger, da Y ein sehr reaktives Element ist, sodass ein Abguss in die rechteckige Barrenform für die Legierung mit einer hohen Y-Konzentration von 2 At.% nicht möglich war und zudem eine bläuliche Verfärbung an der Oberfläche des Abgusses resultierte. Die bläuliche Verfärbung stammt vermutlich von Oxidationsreaktionen während des Gießprozesses und/oder der Homogenisierung. Zwar erfolgt das Schmelzen und Homogenisieren in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon, jedoch reicht der Sauerstoffpartialdruck in dieser Atmosphäre für Oxidationsreaktionen des Y aus.

Mikrostrukturuntersuchungen der beiden Y-haltigen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-Legierungen mit 0,1 At.% und 2 At.% Y nach der Homogenisierung haben gezeigt, dass die Legierung mit der höchsten Y-Konzentration von 2 At.% eine sehr inhomogene Mikrostruktur mit Segregationen aufweist, während die Legierung mit 0,1 At.% Y ein homogenes Gefüge zeigt. Mit der Absicht die Gefügeinhomogenität durch eine weitere Wärmebehandlung zu beseitigen, wurden beide Y-haltigen Legierungen einer zusätzlichen Homogenisierung für 48h bei 1450°C in Argon unterzogen und anschließend im Ofen mittels Argon abgeschreckt. Die zugehörigen Mikrostrukturen der Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-Legierungen nach einer Wärmebehandlung von je 5h bei 1350°C/1400°C/1450°C und weiteren 48h bei 1450°C zeigt Abbildung 5.27(a) und (b). In der Legierung mit 0,1 At.% Y scheint die zusätzliche Homogenisierung keine Veränderungen hervorgerufen zu haben. Die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y weist ein homogenes Gefüge und ganz vereinzelt sehr feine, nadelförmige σ -Ausscheidungen entlang der Korngrenzen auf (siehe Abbildung 5.27(a)). Eine solche Mikrostruktur wurde für die Legierung mit 0,1 At.% Y bereits nach der Homogenisierung beobachtet. Mittels XRD kann nachgewiesen werden, dass die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y eine einphasige hdp-Matrix aufweist. Abbildung 5.27(b) zeigt, dass auch eine weitere Wärmebehandlung keine homogene/einphasige Mikrostruktur in der Legierung mit 2 At.% Y erzeugt. Mittels REM-EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y kann nachgewiesen werden, dass die Gefügebereiche, die im Kontrast hellgrau erscheinen an Re, Y und Si angereichert sind. Die mittelgrauen Zonen beinhalten hauptsächlich Cr und Co, während die dunkelgrauen Regionen Ni-, Si- und Y-reich sind. In der Legierung mit dem höchsten Y-Gehalt von 2 At.% werden hingegen keine σ -Ausscheidungen beobachtet.

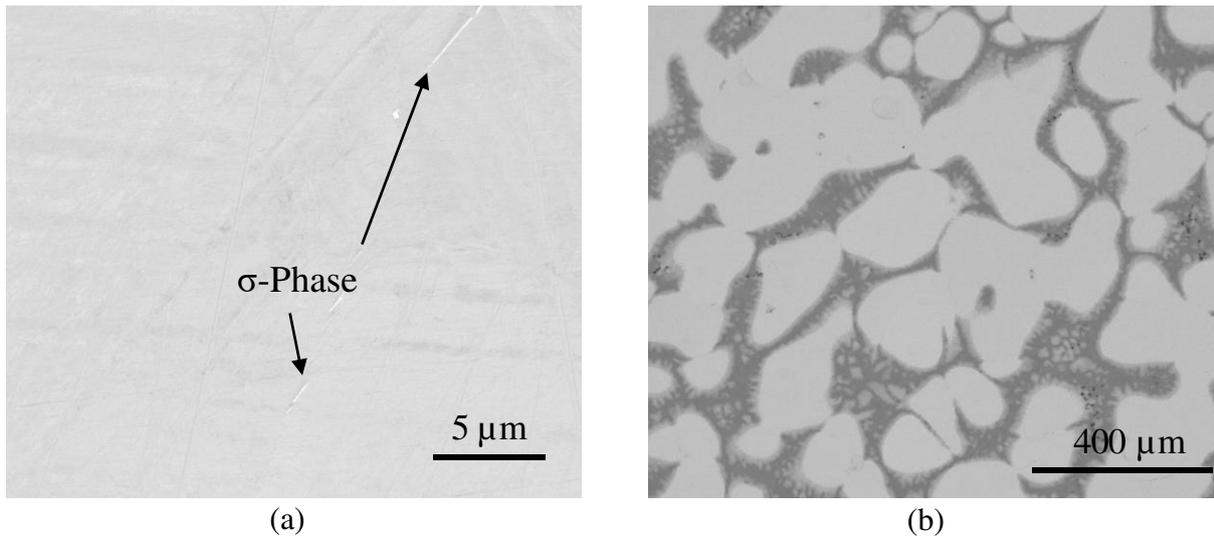


Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Homogenisierung und einer zusätzlichen Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y.

Ursache für die mehrphasige Mikrostruktur und ungleichmäßige Elementverteilung in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y ist die geringe Löslichkeit von Y in Co. Pelleg und Carlson fanden heraus, dass die Löslichkeit von Y in Co bei RT etwa 0,14 At.% beträgt [115]. Abbildung 5.28 illustriert das binäre Co-Y-Phasendiagramm sowie das ternäre Co-Re-Y-Phasendiagramm bei 600°C [116, 117]. Diese Diagramme verdeutlichen, dass Co nur sehr geringe Mengen an Y lösen kann und höhere Y-Konzentrationen zur Bildung verschiedener intermetallischer Verbindungen führen. Die Zugabe von Re erweitert den Löslichkeitsbereich von Y auf etwa 3 At.%. Die Systeme Co-Ni-Y, Cr-Y und Co-Si-Y zeigen hingegen vergleichbar mit Co nur eine sehr geringe Löslichkeit von Y [118–120].

Mithilfe von XRD-, REM-, EDX- und EBSD-Untersuchungen wurden die unterschiedlichen Phasen in der Legierung mit 2 At.% Y identifiziert. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Abbildung 5.29. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung liefern kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich der Phasenidentifizierung, sondern ergeben mehrere Möglichkeiten an intermetallischen Phasen (Co_2Si , Co_{17}Y_2 , ...). Zur eindeutigen Zuordnung der Phasen wurden nachfolgend, auf Basis der möglichen Phasen aus den XRD-Ergebnissen, EBSD-Analysen durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt das Ergebnis einer kombinierten EDX- und EBSD-Analyse der Mikrostruktur der Legierung mit 2 At.% Y. Somit können die unterschiedlichen Phasen eindeutig zugeordnet werden. Die hellgraue Phase stellt die hdp-Matrixphase, die mittelgraue Phase die kfz-Matrixphase und die dunkelgraue Phase die kubische intermetallische Verbindung Co_{17}Y_2 dar. Dies steht in Einklang mit den EDX-Elementverteilungsergebnissen, die in den

kubischen Phasen (mittelgrau und dunkelgrau) einen erhöhten Ni-, Co- und Si-Anteil nachweisen, während die hdp-Phase (hellgraue Phase) an Re angereichert ist. Laut den EDX-Ergebnissen sind in der Co_{17}Y_2 -Phase auch die restlichen Legierungsbestandteile gelöst, sodass folgender stöchiometrischer Zusammenhang formuliert werden kann: $\text{Co}(\text{Re},\text{Cr},\text{Ni},\text{Si})_{17}\text{Y}_2$.

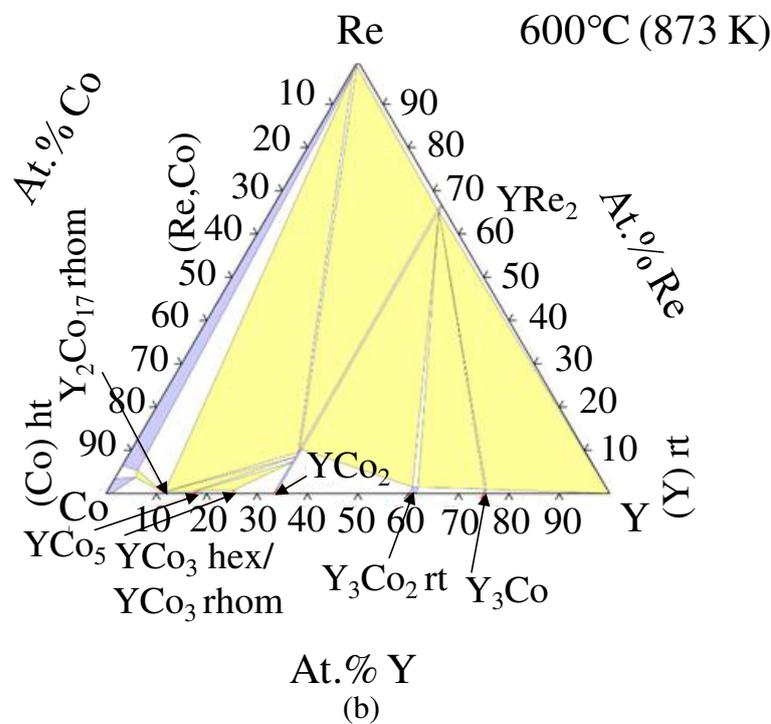
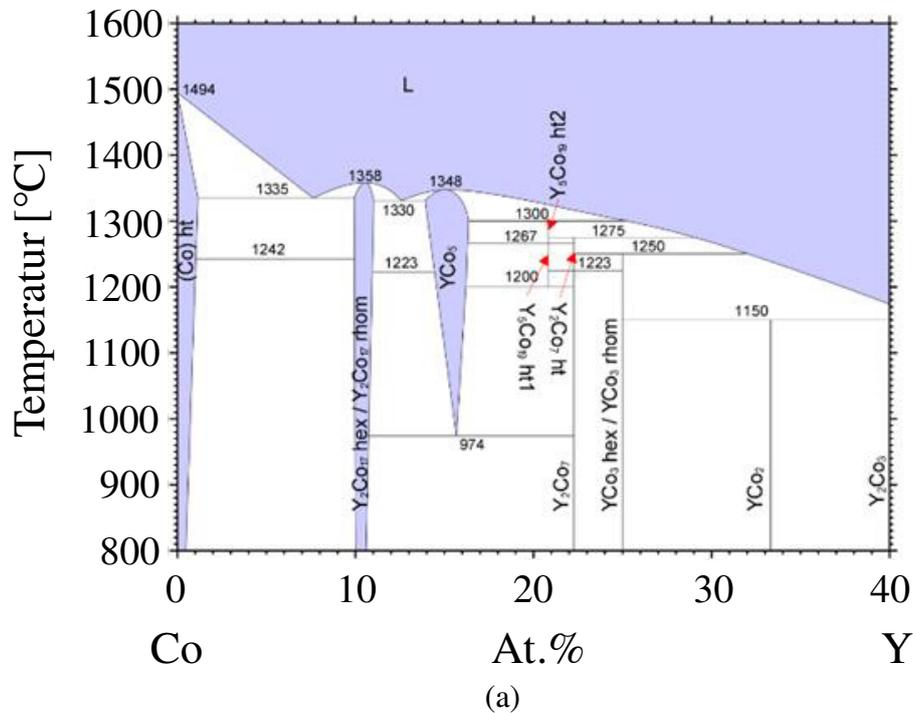


Abbildung 5.28: (a) Binäres Co-Y-Phasendiagramm [116] und (b) ternäres Co-Re-Y-Phasendiagramm bei 600°C [117].

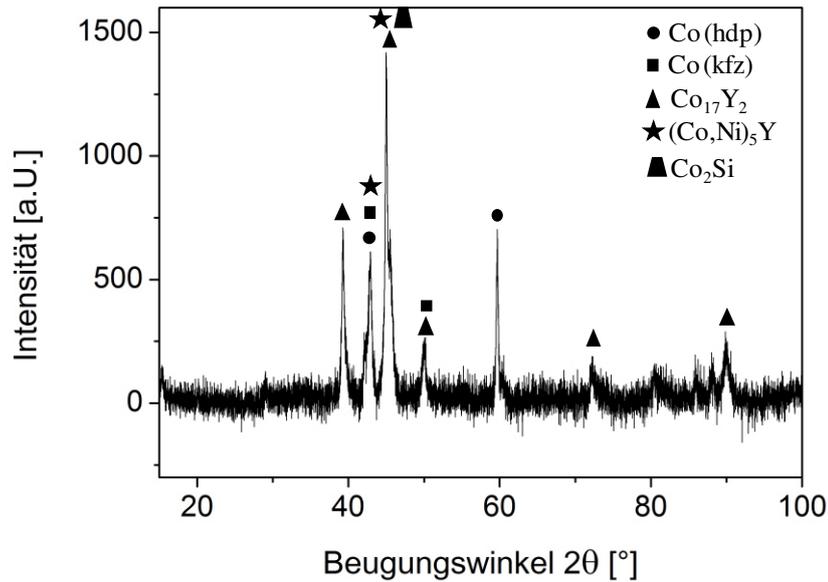


Abbildung 5.29: Röntgendiffraktogramm der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nach der Homogenisierung und einer Wärmebehandlung von 48h bei 1450°C.

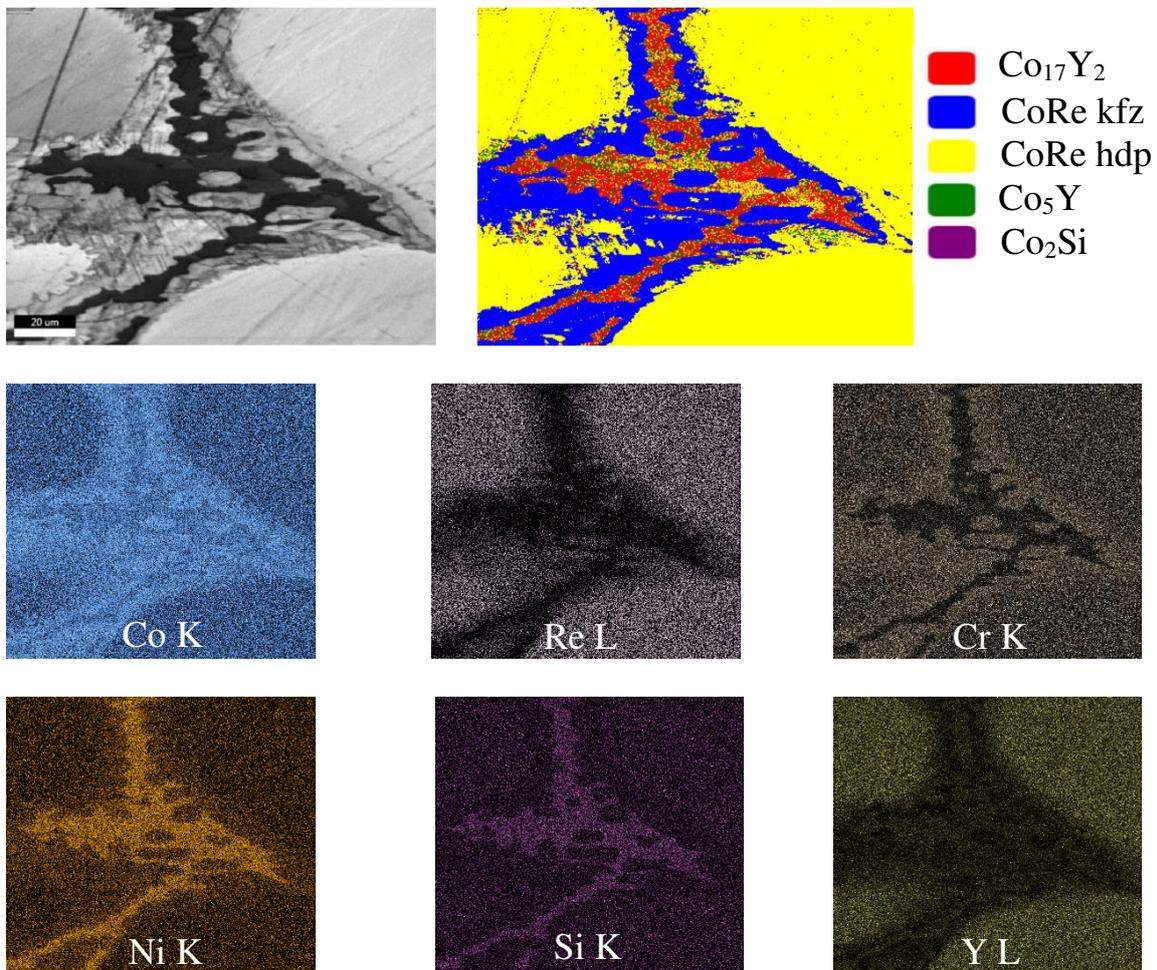


Abbildung 5.30: Kombinierte EBSD- und EDX-Analyse der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nach der Homogenisierung und einer Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h.

Um zu klären, ob in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y eine homogene Mikrostruktur erreicht wurde und Y vollständig in der Co-Re-Matrix gelöst ist, wurden TEM-EDX-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 5.31 zeigt die STEM-HAADF-Aufnahmen sowie die Elementverteilungsbilder des Y zweier TEM-Proben. Vereinzelt werden globulare Ausscheidungen aus elementarem Y bzw. Y-Oxid im Substrat detektiert. Es ist zu vermuten, dass die hohe Reaktivität von Y während des Gießprozess partiell zu einer Oxidation des Y geführt hat. Die Größe dieser Partikel reicht von einigen nm bis hin zu 1,5 μm . Das umgebende Gefüge zeigt eine homogene Verteilung der einzelnen Elemente.

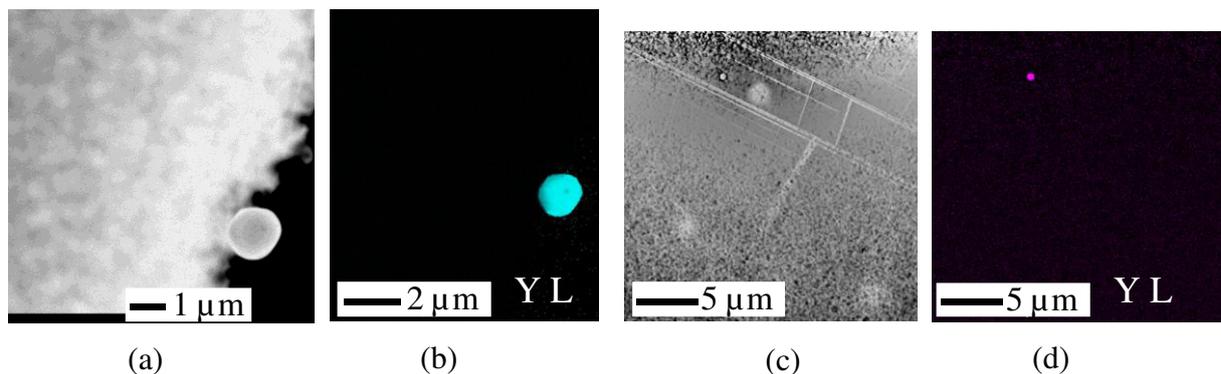


Abbildung 5.31: TEM-Mikrostrukturanalyse der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y nach der Homogenisierung und einer zusätzlichen Wärmebehandlung bei 1450°C für 48h: (a) und (c) STEM-HAADF-Aufnahmen und (b) + (d) Y-Elementverteilungsbilder.

Eine Hochtemperaturauslagerung bei 1000°C an Luft bewirkt in beiden Y-haltigen Legierungen die Ausscheidung der σ -Phase (siehe Abbildung 5.32). Während sich die σ -Phase in der Legierung mit 0,1 At.% Y, wie oben bereits für die quaternären Legierungen beschrieben, zunächst entlang der Korngrenzen bildet und sich die Ausscheidungsfront anschließend ins Korninnere ausweitet, sind die σ -Ausscheidungen in der Legierung mit 2 At.% nur in bestimmten Gefügeregionen zu beobachten. Wie aus der Mikrostrukturaufnahme in Abbildung 5.32(c) ersichtlich, scheidet sich die σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nur in den Bereichen, im Kontrast hellgrau erscheinenden Gefügebereichen der hdp-Matrixphase aus. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die σ -Phase hauptsächlich aus Cr und Re besteht und Re zudem, aufgrund seiner Größe, im Vergleich zu Cr deutlich langsamer in der Matrix diffundiert [121]. Vergleicht man die Mikrostrukturaufnahmen der Y-freien Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und der Legierung mit 0,1 At.% Y nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft miteinander (siehe Abbildung 5.32(a) und (b)) wird deutlich, dass die Y-Zugabe weder den Phasenanteil noch die Morphologie der σ -Phase beeinflusst. Beide Legierungen weisen feine lamellare und teils globulare σ -Ausscheidungen auf.

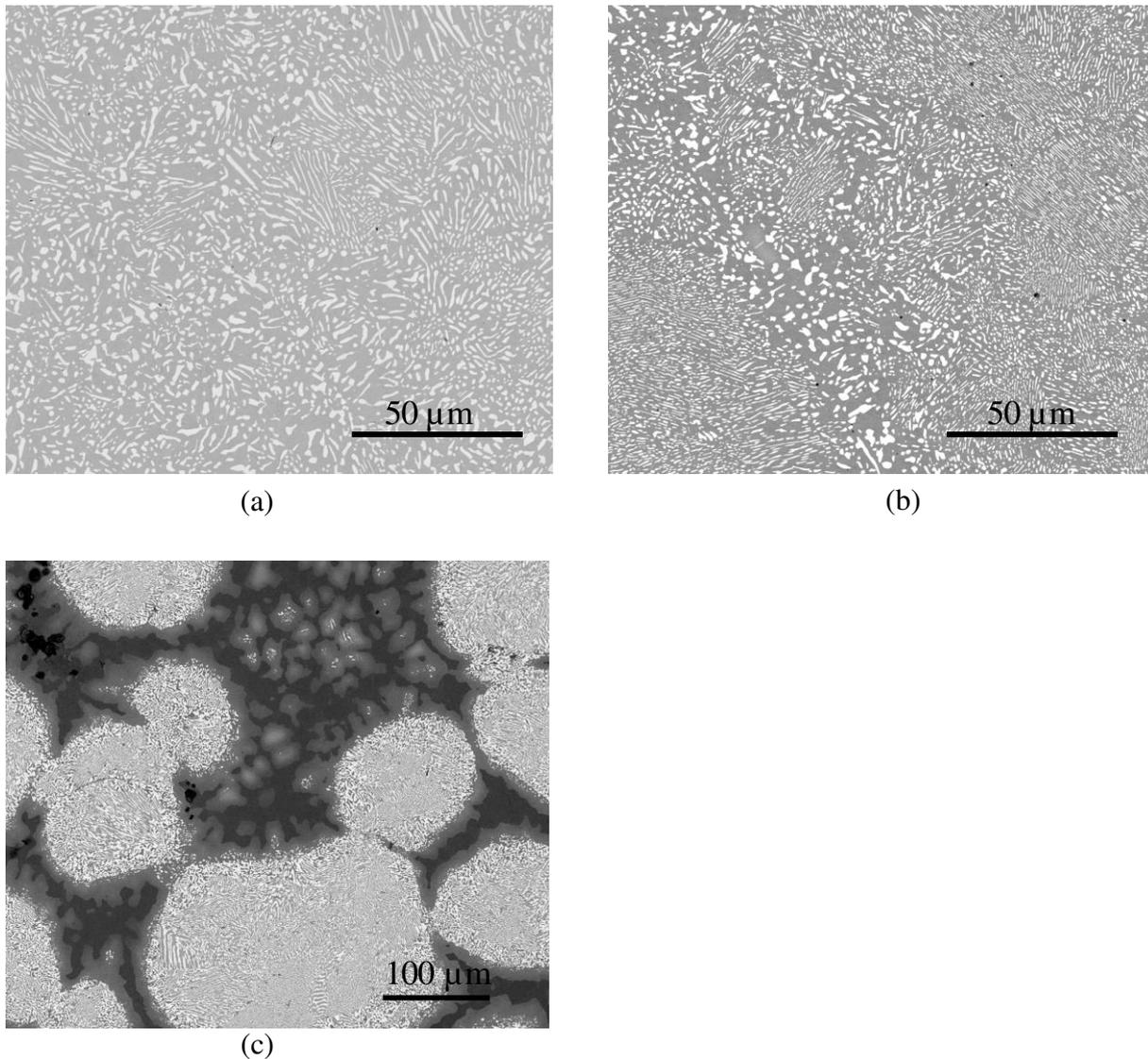


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 100h bei 1000°C an Luft der Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (c) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y.

5.3 Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit von Co-Re-Cr-Ni-Legierungen

Aus der Arbeit von Wang et. al ist bekannt, dass eine Zugabe von 15 At.% Ni die Oxidationseigenschaften der Co-17Re-23Cr-Legierung verbessert und die Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht positiv beeinflusst [76]. Zur Klärung des Wirkmechanismus von Ni wird im nachfolgenden Kapitel das isotherme Oxidationsverhalten verschiedener Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen an Luft charakterisiert. Durch die Variation des Nickelgehaltes in drei Stufen (8 At.%, 15 At.%, 25 At.%) soll ermöglicht werden, den Effekt von Ni auf das Oxidationsverhalten quantitativ zu erforschen. Zunächst wird das Potential von Ni auf Basis des bereits gut charakterisierten ternären

Co-17Re-23Cr-Referenzsystems bei verschiedenen Temperaturen (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C) untersucht. Im Anschluss daran werden die Untersuchungsergebnisse der Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen mit einem reduzierten Cr-Gehalt von 18 At.% vorgestellt, um den Einfluss verschiedener Ni-Zugaben auf die oxidativen Eigenschaften ohne gleichzeitig auftretenden Effekt der σ -Phasenbildung herauszustellen. Ziel ist zu klären, ob eine Verringerung der Cr-Konzentration die Oxidationsbeständigkeit von Co-Re-Cr-Ni-Legierungen verschlechtert. Ferner soll geklärt werden, welche Ni-Konzentration erforderlich ist, um gegebenenfalls den durch den geringeren Cr-Gehalt verursachten negativen Effekt auszugleichen. Abschließend dienen Oxidationsversuche verschiedener Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen in sauerstoffarmer Atmosphäre der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Cr zur Klärung des Einflusses von Ni.

5.3.1 Oxidationsverhalten verschiedener Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen

Moderate Temperaturen (800°C+900°C)

In Abbildung 5.33 sind die detektierten Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni während der Oxidation an Luft bei 800°C und 900°C in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In allen Diagrammen in diesem Kapitel werden die Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni als „8Ni“, „15Ni“ und „25Ni“ bezeichnet. Alle Legierungen zeigen bei einer Versuchstemperatur von 800°C einen kontinuierlichen Masseverlust aufgrund der Bildung gasförmiger Re-Oxide vom Typ Re_2O_7 . Die Höhe des Masseverlustes sinkt jedoch mit steigender Ni-Konzentration. Weiterhin fällt auf, dass die Oxidationskurve der Legierung mit 25 At.% Ni nach einem deutlichen Masseverlust innerhalb der ersten 10h abflacht.

Bei 900°C unterscheidet sich das Oxidationsverhalten der drei Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen deutlich voneinander. Die Legierung mit dem geringsten Ni-Gehalt von 8 At.% zeigt einen starken Masseverlust zu Beginn der Oxidation. Im Anschluss daran flacht die Oxidationskinetik ab und geht nach etwa 50h in einen nahezu horizontalen Kurvenverlauf über. Für die Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni wurde nach einem wesentlichen Masseverlust innerhalb der ersten 10h Oxidationszeit ein leichter Massezuwachs registriert. Die Legierung mit 25 At.% Ni hingegen weist nach einem geringen Masseverlust im anfänglichen Oxidationsstadium einen sichtbaren Massezuwachs mit geringen Masseänderungen auf.

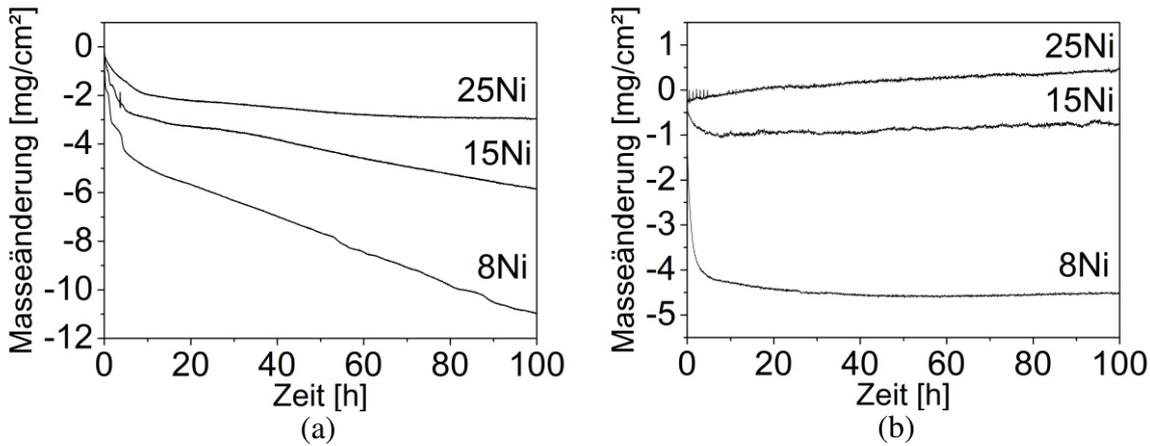


Abbildung 5.33: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 800°C und (b) 900°C.

Abbildung 5.34(a)-(c) zeigt REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 800°C an Luft oxidierten Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni. Der Oxidschichtaufbau variiert je nach Ni-Konzentration in der Legierung. Die Oxidschichten auf den Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni bestehen laut XRD- und EDX-Analysen aus einer äußeren feinkörnigen Co_3O_4 -Schicht, einer darunterliegenden $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht mit kolumnarer Oxidmorphologie und einer Ni-dotierten CoCr_2O_4 -Schicht angrenzend an das metallische Substrat. Im Gegensatz dazu setzt sich die Oxidschicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni aus einer äußeren $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht, einer Ni-dotierten CoCr_2O_4 -Zwischenschicht sowie einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht an der Phasengrenze Oxid/Substrat zusammen. Da die Kristallstruktur und die Gitterparameter von CoO und NiO nahezu identisch sind, weisen ihre Oxide eine Mischbarkeit auf [122, 123]. REM-Untersuchungen der für 1h und 5h bei 800°C an Luft oxidierten Proben der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni sowie das Röntgendiffraktogramm der für 5h bei 800°C oxidierten Probe mit 25 At.% Ni (siehe Abbildung 5.34(d)) weisen die Existenz von Co_3O_4 auf der $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht nach. Da laut Literatur Co_3O_4 erst bei Temperaturen von ca. 1170K in CoO umwandelt [124], liegt die Vermutung nahe, dass Großteile dieser Co_3O_4 -Oxidschicht während der Abkühlung nach 100h Oxidation abgeplatzt sind, sodass diese in den Querschliffaufnahmen nicht beobachtet werden können (siehe Abbildung 5.34(c)).

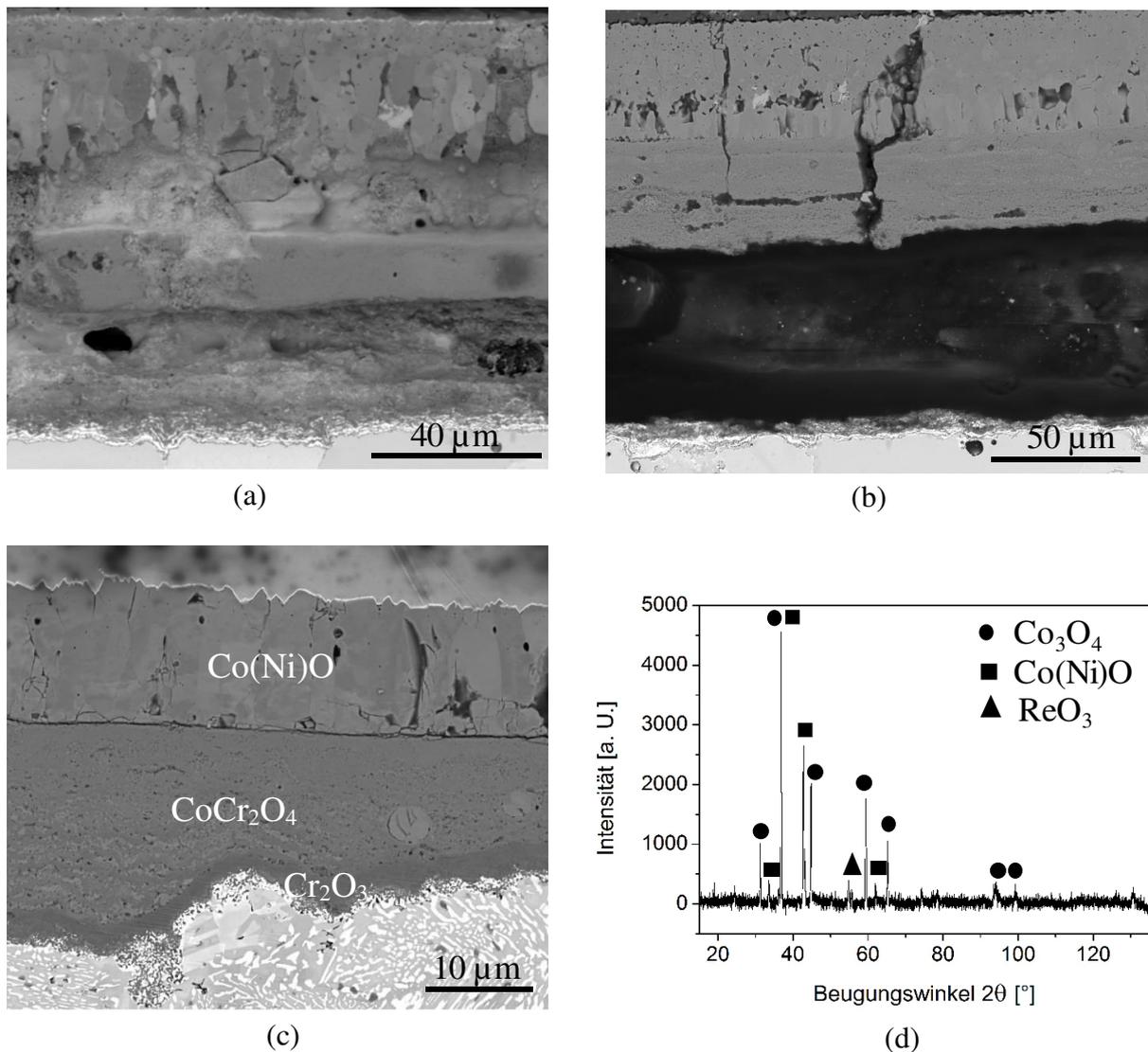


Abbildung 5.34: Ergebnisse der REM- und XRD-Untersuchungen der bei 800°C oxidierten Legierungen: (a) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni nach 100h Oxidation an Luft, (b) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach 100h Oxidation an Luft, (c) REM-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach 100h Oxidation an Luft und (d) Röntgendiffraktogramm der für 5h an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni.

Der Masseverlust während der Oxidation bei 800°C aller Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen (siehe Abbildung 5.33(a)) ergibt sich aus der fehlenden Schutzwirkung von Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ und CoCr_2O_4 . Diese hochporösen Oxide ermöglichen die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und die Oxidation von Re mit anschließender Verdampfung der Re-Oxide. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.34(d) kann die Bildung von ReO_3 in Festform nachgewiesen werden. Der negative Trend der Oxidationskinetik der Legierung mit 25 At.% Ni offenbart, dass die Cr_2O_3 -Schicht keine Schutzwirkung besitzt.

Co bildet im Gegensatz zu Ni unterhalb von 900°C zwei stabile Oxide, Co_3O_4 und CoO , während NiO das einzige stabile Oxid von Ni ist [123]. In der Anfangsphase der Oxidation bilden sich Oxidkeime von Co_3O_4 , CoO , NiO und Cr_2O_3 gleichzeitig auf der Substratoberfläche. Da mehr Co/Ni im Substrat vorhanden ist als Cr, entstehen mehr Co(Ni)-Oxidkeime während des Anfangsstadiums der Oxidation. Co(Ni)-Oxid wächst schneller als Cr_2O_3 und überwächst die Cr_2O_3 -Keime [125]. Die Spinellphase, Ni-dotiertes CoCr_2O_4 , entsteht durch die Reaktion der beiden Oxide Co(Ni)O und Cr_2O_3 . Weeton postulierte, dass die Diffusionsraten von Cr in Co-Cr-Legierungen im Vergleich zu anderen substitutionellen Legierungssystemen geringer sind und die Temperatur eine entscheidende Rolle spielt [126]. Die Versuchstemperatur von 800°C führt zu einem unzureichenden Cr-Fluss zur Reaktionsfront, sodass sich im Fall der Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni keine Cr_2O_3 -Schicht ausbilden kann oder auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni eine langsame Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht resultiert, welche massive Ströme diffundierender Komponenten, wie O^{2-} oder Ni^{2+} , durchlässt.

Abbildung 5.35 zeigt die REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 900°C an Luft oxidierten Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierungen. Während die Oxidschicht auf der Legierung mit 8 At.% Ni eine Gesamtdicke von etwa 60 μm misst, sind die Oxidschichten, die sich auf den Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni gebildet haben, etwa ein Drittel so dünn. Die Oxidschichten auf allen Legierungen weisen den gleichen dreischichtigen Aufbau auf. EDX- in Kombination mit XRD-Untersuchungen ergeben, dass die Schichten aus einer äußeren Co(Ni)O-Schicht, einer darunterliegenden Spinellschicht und einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht angrenzend an das metallische Substrat zusammengesetzt sind. Der Ni-Gehalt in der Co(Ni)O-Schicht stimmt in etwa mit der Ni-Konzentration im Substrat überein. Der auf den Legierungen gebildete Spinell besitzt, wie bereits für 800°C beschrieben, eine Zusammensetzung von Ni-dotiertem CoCr_2O_4 , bei dem die Ni-Konzentration etwa 2 At.% beträgt für die Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni. In der Legierung mit 25 At.% Ni steigt die Menge an gelöstem Ni im Spinell sogar auf etwa 7 At.% an. In Abbildung 5.35(a)-(c) ist unterhalb der Cr_2O_3 -Schichten ein im Kontrast hell erscheinender Bereich zu erkennen, für den mittels EDX eine deutliche Re-Anreicherung festgestellt werden kann. Nur für die Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni ist eine Auflösung der σ -Phase in Kombination mit innerer Oxidation von Cr im Bereich früherer σ -Ausscheidungen zu erkennen (siehe Abbildung 5.35(a)).

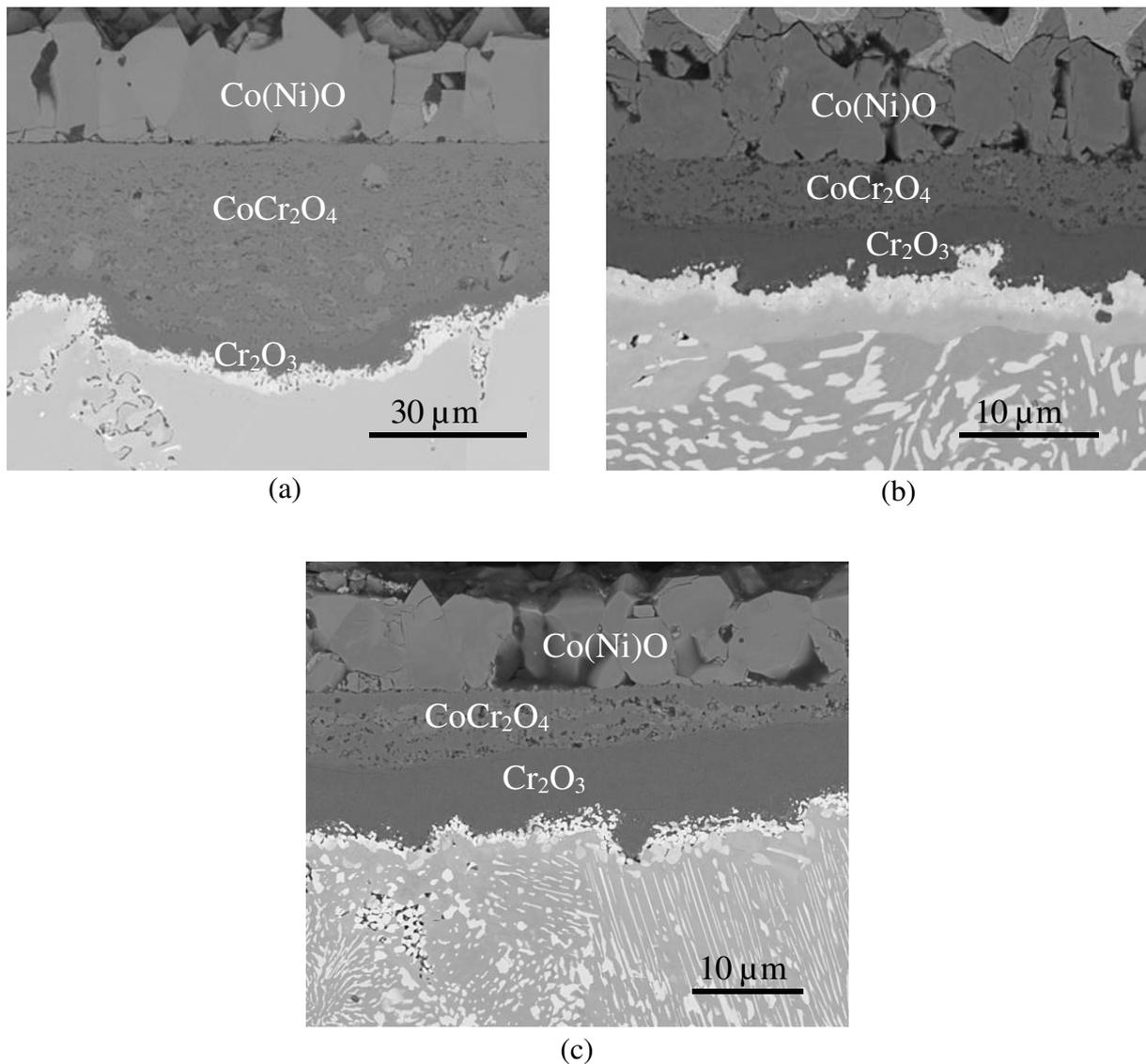


Abbildung 5.35: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 900°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Während der Oxidation bei 900°C für 100h bildet sich an der Grenzfläche Oxid/Substrat aller Legierungen eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht aus, was den verringerten Masseverlust und das bessere Oxidationsverhalten bei 900°C erklärt. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur erhöht die Diffusion von Cr und fördert die Bildung einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht [38, 126].

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen und mikrostrukturellen Untersuchungen zeigen ein verbessertes Oxidationsverhalten mit steigender Ni-Konzentration. Eine mögliche Erklärung für den starken positiven Effekt von Ni ist eine erhöhte Cr-Diffusivität in der Matrix. Die kritische Cr-Konzentration zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht ist in binären Ni-Cr-Legierungen geringer als in Co-Cr-Legierungen aufgrund eines höheren Interdiffusionskoeffizienten von Cr [127]. Die experimentellen Ergebnisse stützen diese Hypothese, da sich zum

einen nach 100h Oxidation bei 800°C ausschließlich auf der Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% eine kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht ausgebildet hat und zum anderen nach 100h bei 900°C eine größere Schichtdicke der Cr₂O₃-Schicht mit steigender Ni-Konzentration in der Legierung festgestellt wird. Dies lässt auf eine beschleunigte Bildung der Cr₂O₃-Schicht mit höherer Ni-Konzentration schließen.

Erhöhte Temperaturen (1000°C +1100°C)

Die Oxidationskinetiken der Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen, aufgenommen für 100h bei 1000°C an Luft, sind in Abbildung 5.36 dargestellt. Die thermogravimetrischen Messungen zeigen, dass das Oxidationsverhalten mit zunehmender Ni-Konzentration signifikant verbessert wird. Bei 1000°C zeigen die Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni nach einem geringen, anfänglichen Masseverlust Oxidationswachstum mit niedrigen Oxidationsraten und positive Masseänderungen. Die Legierung mit dem geringsten Ni-Gehalt von 8 At.% Ni weist hingegen eine lineare Oxidationskinetik im Anschluss an einen anfänglichen Masseverlust auf. Der Masseverlust entsteht durch die Bildung gasförmiger Re-Oxide. Ein Vergleich der Kinetikkurven aller Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen im Anfangsstadium der Oxidation offenbart, dass die Legierung mit der geringsten Ni-Konzentration den höchsten Masseverlust erleidet und die Höhe des Masseverlustes mit steigendem Ni-Gehalt abnimmt.

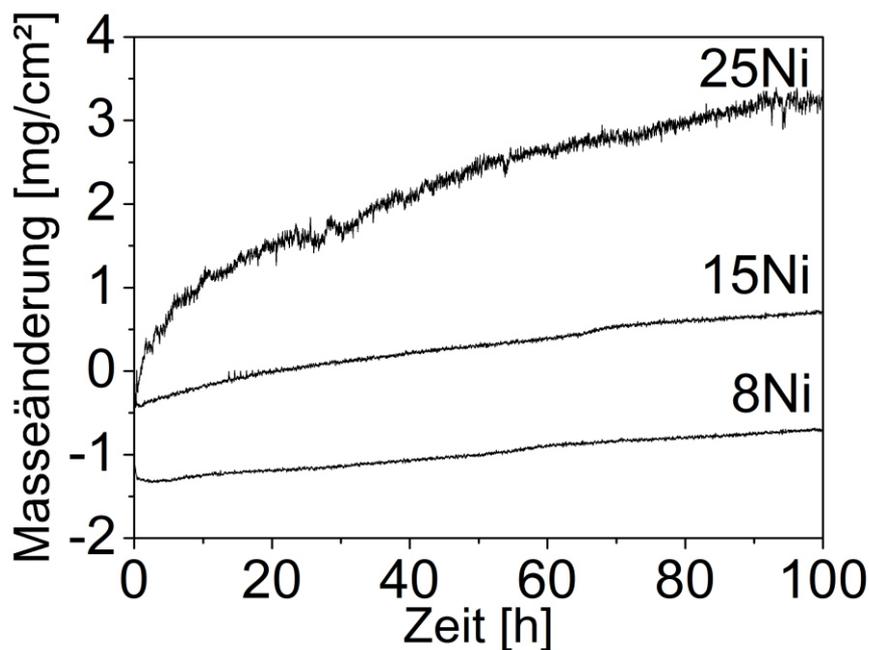


Abbildung 5.36: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h bei 1000°C an Luft.

Um den Einfluss der Mikrostruktur, insbesondere den Effekt der σ -Phase, auf das Oxidationsverhalten zu untersuchen, wurden Proben der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni vor dem Oxidationsversuch für 10min bzw. 20min und eine Probe der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni für 5h bei 1000°C wärmebehandelt. Ziel der Wärmebehandlung war eine signifikante Erhöhung des σ -Phasenanteils. Abbildung 5.37(a) zeigt die Mikrostruktur der Legierung mit 25 At.% Ni nach 10-minütiger Wärmebehandlung und Abbildung 5.37(b) die Mikrostruktur der Legierung mit 15 At.% Ni nach einer Wärmebehandlung von 5h bei 1000°C an Luft. Vergleicht man die Abbildung 5.37(a) und (b) mit den Mikrostrukturaufnahmen der Legierungen nach der Homogenisierung (siehe Abbildung 5.6(b) und (c)), kann eine deutliche Erhöhung des σ -Phasenanteil nachgewiesen werden. Zur Vermeidung unerwünschter Effekte wurde die Oberfläche der wärmebehandelten Proben vor dem Oxidationsversuch abgeschliffen. Im Anschluss daran wurden diese „wärmebehandelten“ Proben für 50h bzw. 100h an Luft bei 1000°C oxidiert. Ein Vergleich der Oxidationskinetiken der Co-17Re-23Cr-15Ni- und Co-17Re-23Cr-25Ni-Proben nach einer Standardwärmebehandlung (wie im Kapitel 4.1 beschrieben) und nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung ist in Abbildung 5.37(c) illustriert und ermöglicht den Effekt des σ -Phasenanteils auf das Oxidationsverhalten herauszustellen. Dabei ist die Probe, die für 10min bei 1000°C wärmebehandelt wurde als „25Ni (1000°C 10min)“, diejenige, die 20min wärmebehandelt wurde als „25Ni (1000°C 20min)“ und diejenige, die 5h bei 1000°C wärmebehandelt wurde als „15Ni (1000°C 5h)“ bezeichnet. Eine zusätzliche Wärmebehandlung bzw. ein erhöhter Anteil an σ -Phase wirkt sich nachteilig auf die Oxidationseigenschaften der beiden Legierungen aus und bewirkt einen erhöhten Masseverlust zu Beginn der Oxidation. Mit steigender Wärmebehandlungsdauer vor der Oxidation steigt der detektierte Masseverlust im Anfangsstadium der Oxidation. Die Bildung der σ -Phase während der zusätzlichen Wärmebehandlung reduziert den verfügbaren Cr-Gehalt in der Matrix, was schließlich die Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht verzögert und den verstärkten Masseverlust erklärt.

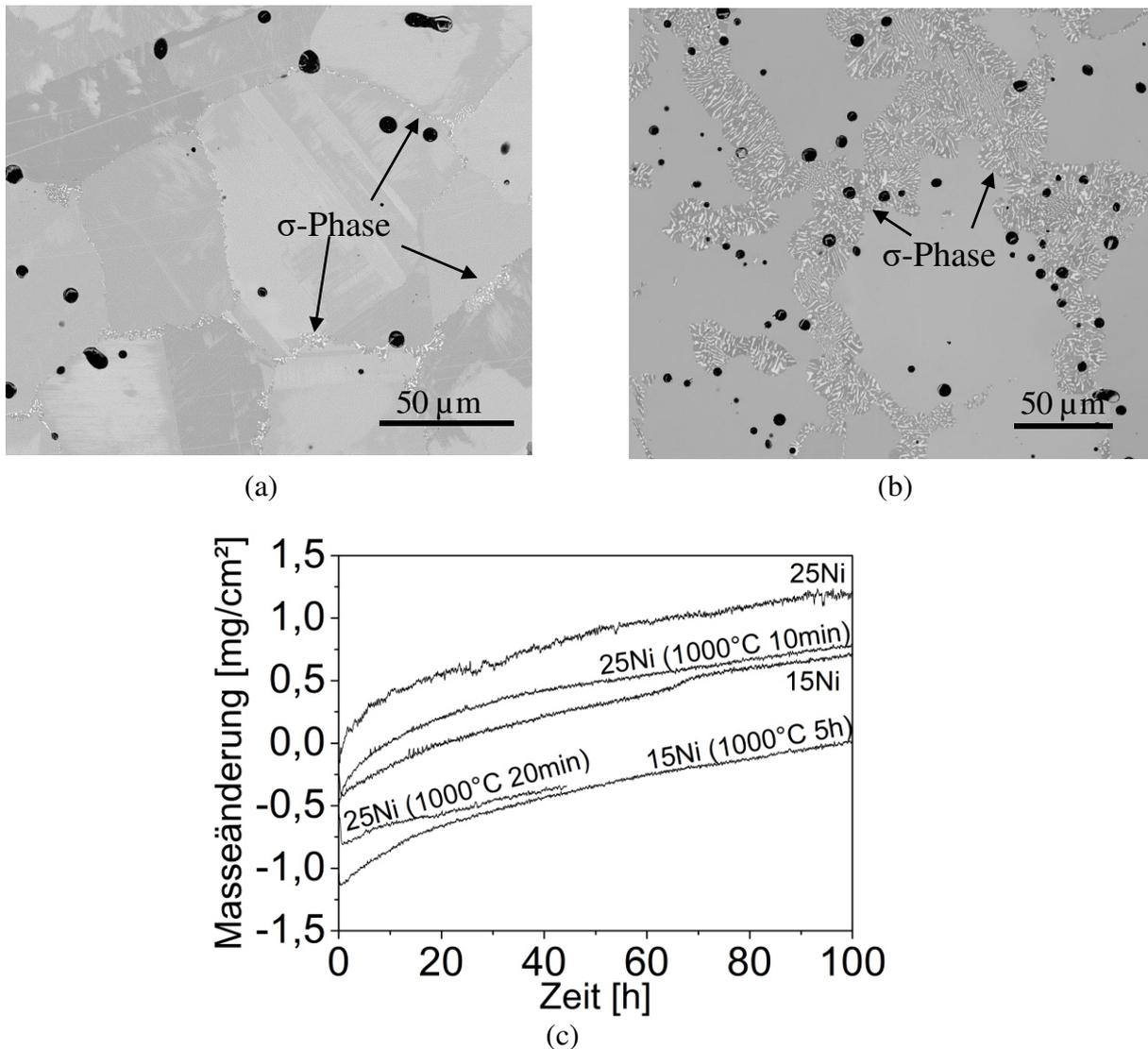


Abbildung 5.37: Ergebnisse der REM-Untersuchungen und thermogravimetrischen Messungen bei 1000°C: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 10min bei 1000°C, (b) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 5h bei 1000°C und (c) Vergleich der thermogravimetrischen Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni nach einer Standardwärmebehandlung (Homogenisierung) und einer zusätzlichen Wärmebehandlung für 10min/20min/5h bei 1000°C während 50h bzw. 100h Oxidation bei 1000°C an Luft.

Abbildung 5.38 zeigt die Oxidationskinetiken der Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen für 100h bei 1100°C an Luft. Bei dieser Temperatur zeigen alle Legierungen positive Masseänderungen nach 100h Oxidationszeit. Sogar die Legierung mit dem geringsten Ni-Gehalt von 8 At.% weist einen geringen Massezuwachs während der Oxidation auf, wobei die Oxidationskinetik eher linear ist. Alle Legierungen zeigen zu Beginn der Oxidation einen Masseverlust, der bei dieser Versuchstemperatur überraschenderweise nahezu gleich ausfällt.

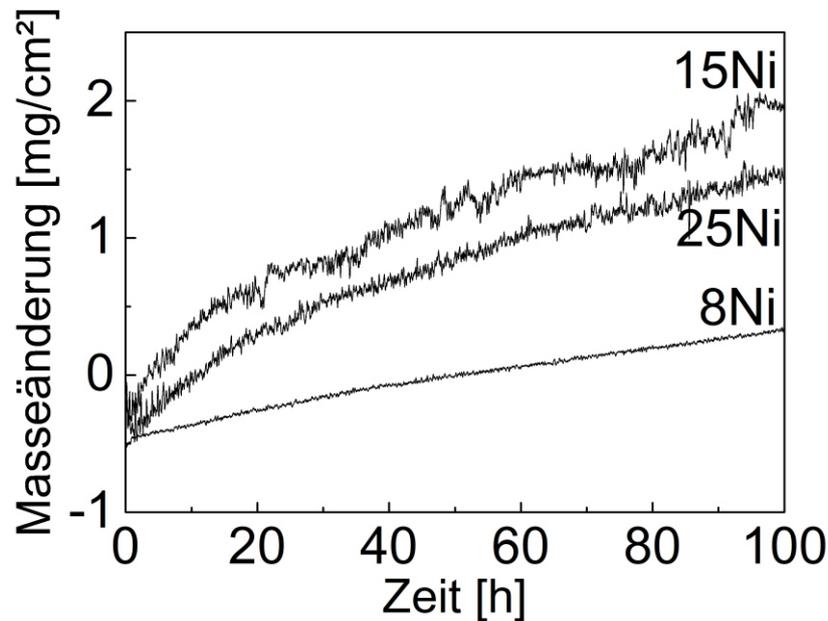


Abbildung 5.38: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-23Cr-8Ni, Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni für 100h bei 1100°C an Luft.

Die REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen sind in Abbildung 5.39 dargestellt. Alle drei Legierungen zeigen den gleichen dreilagigen Oxidschichtaufbau, der bereits bei 900°C (siehe oben) beschrieben wurde. Die Oxidschichten bestehen aus einer äußeren porösen Co(Ni)O-Schicht, einer Ni-dotierten CoCr_2O_4 -Zwischenschicht sowie einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht an der Grenzfläche Oxid/Substrat. Da die Oxidationsprodukte der drei Legierungen nach 100h Oxidation bei 1100°C mit denen nach 100h bei 1000°C übereinstimmen, sind die zugehörigen Querschliffaufnahmen hier nicht aufgeführt. Weiterhin fällt auf, dass alle Legierungen unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht eine σ -freie Zone aufweisen aufgrund der erhöhten Auswärtsdiffusion von Cr. Des Weiteren kann bei der Legierung mit 25 At.% Ni unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht eine im Kontrast hell erscheinende, feinkörnige und an Re-angereicherte Schicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.39(c)). Offenbar verursacht das Oxidschichtwachstum mikrostrukturelle Veränderungen in den Regionen unterhalb der Oxidschicht.

Diese oxidationsinduzierten Veränderungen der Mikrostruktur wurden mittels EBSD untersucht. Abbildung 5.40 zeigt die Ergebnisse der EBSD-Analysen des Matrixgefüges im oberflächennahen Bereich angrenzend an die Cr_2O_3 -Schicht. Unterhalb der Cr_2O_3 -Schichten auf den Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni können Bereiche mit hdp-Körnern mit Abmessungen von 5-10 μm beobachtet werden. Scheinbar verursacht der Oxidationsprozess, insbesondere das Wachstum der Cr_2O_3 -Schicht, die Bildung neuer hdp-Körner unterhalb der

Oxidschicht. Im Fall der Legierung Co-17Re-23Cr-8Ni scheint sich die Bildung dieser hdp-Körner noch im Anfangsstadium zu befinden, da nur wenige neue hdp-Körner unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht gefunden werden. Offensichtlich führt die Auswärtsdiffusion von Cr und wahrscheinlich auch von Co/Ni zu einer Anreicherung an Re, welches die hdp-Kristallstruktur stabilisiert und die Bildung neuer hdp-Körner bewirkt. Aus Arbeiten von Neumeier et al. ist bekannt, dass Re in Co deutlich langsamer diffundiert als Co, Ni und Cr [121]. Zudem ist ein deutlicher Effekt von Ni auf die Phasenstabilität der Legierung erkennbar, welcher nicht durch die Oxidation beeinflusst wird. Während die Legierung mit dem geringsten Ni-Gehalt von 8 At.% noch ausschließlich einphasig hdp ist, steigt der Volumenanteil der kfz-Matrixphase bemerkenswert mit zunehmender Ni-Konzentration.

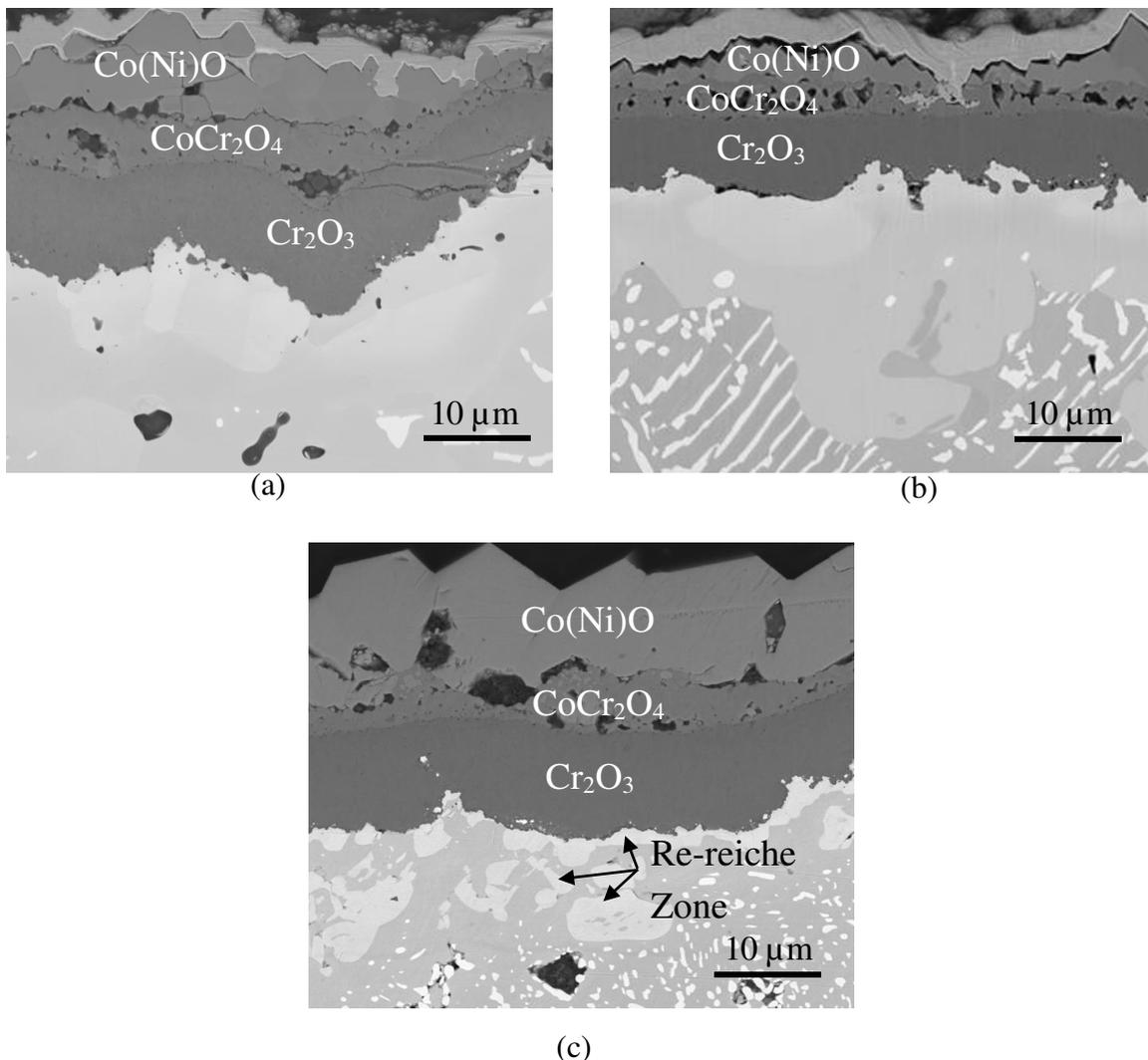


Abbildung 5.39: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.

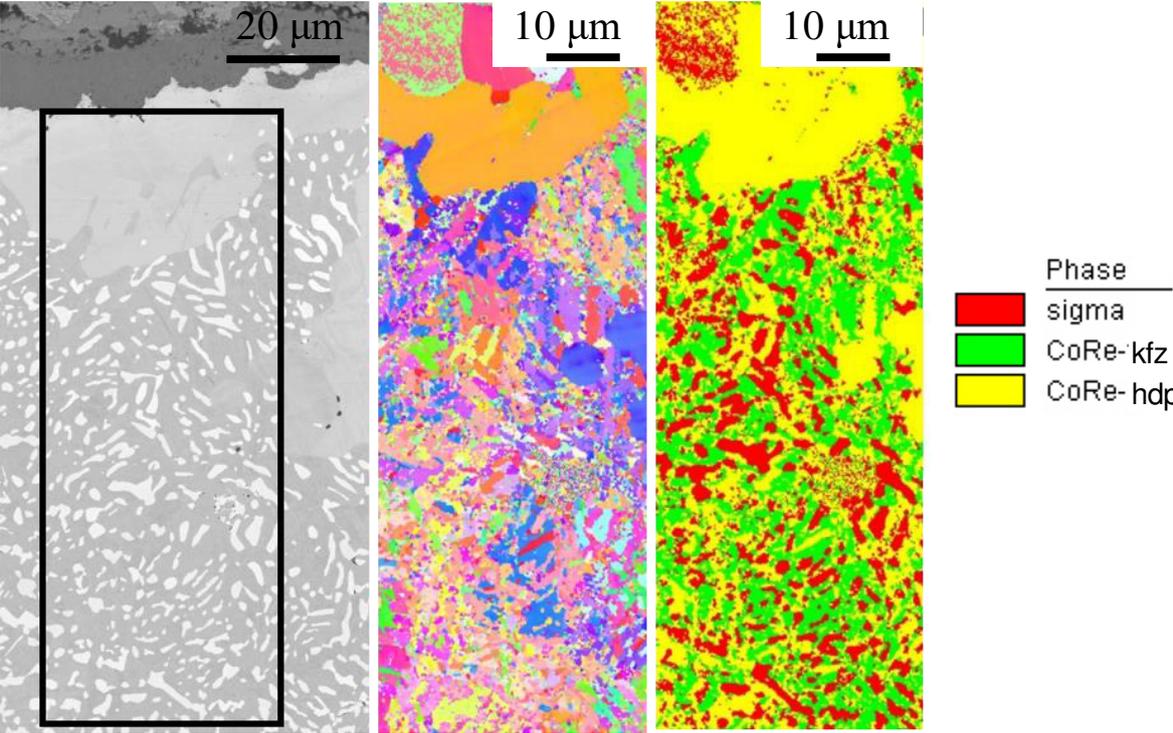
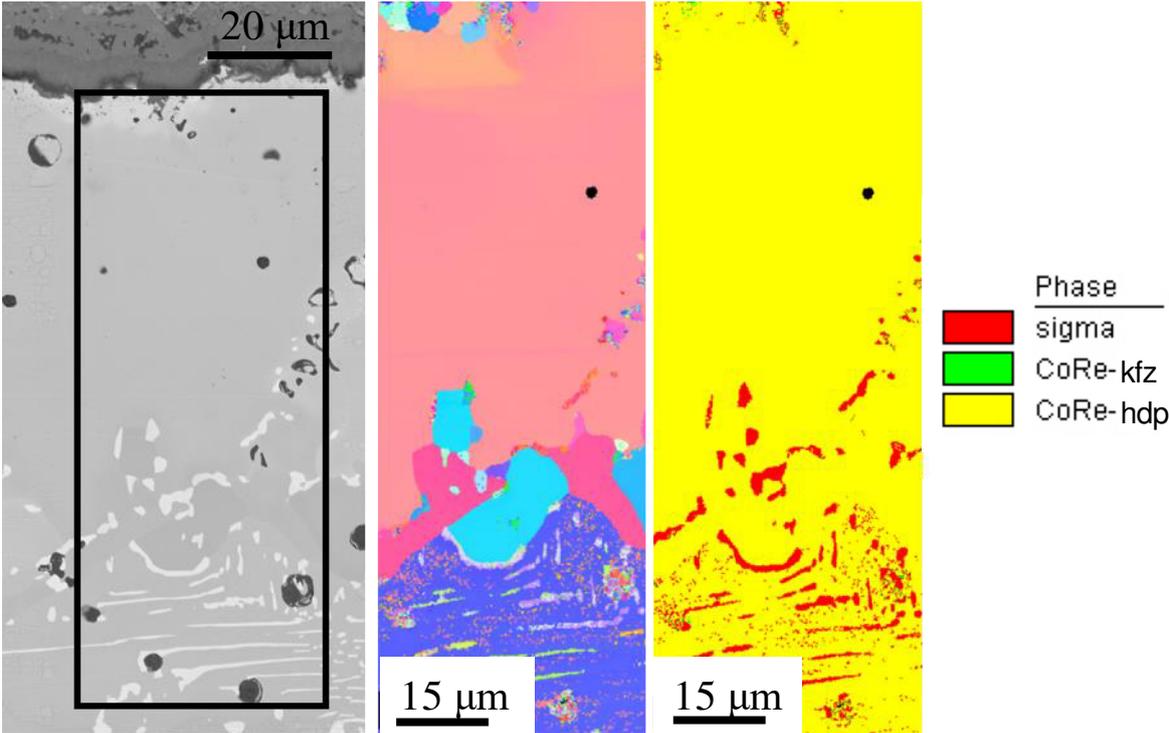


Abbildung 5.40: Fortsetzung auf der nächsten Seite.

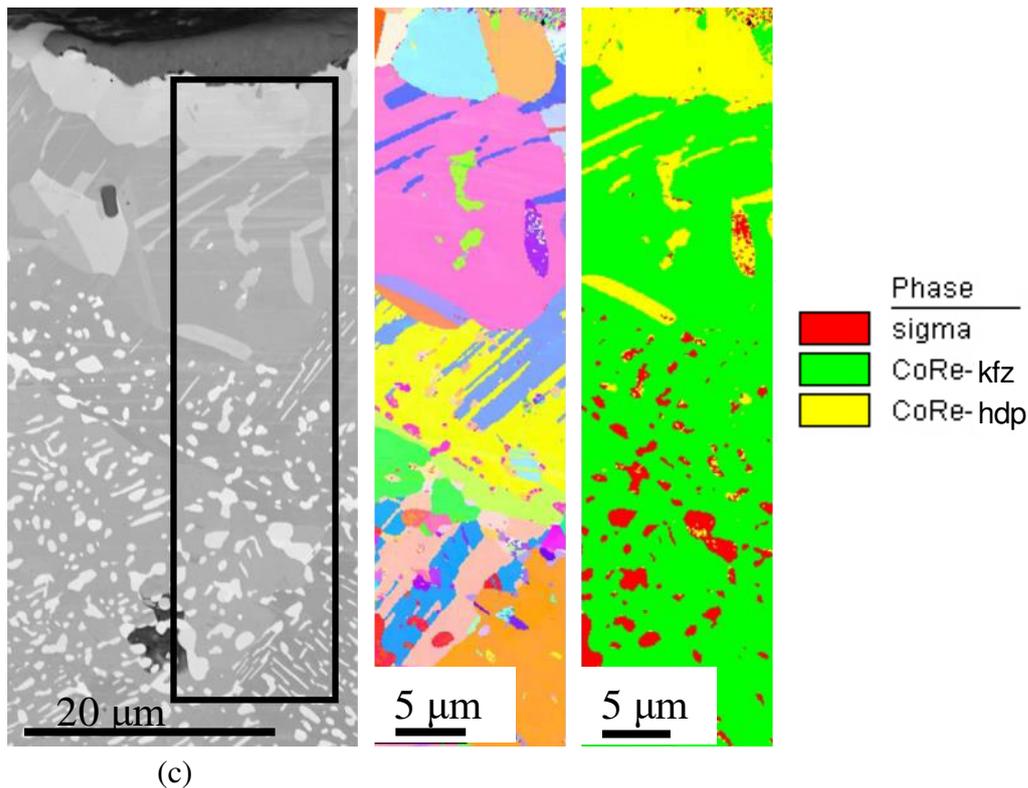


Abbildung 5.40: Ergebnisse der EBSD-Analysen der Querschliffe der drei Legierungen nach 100h Oxidation bei 1000°C: BSE-Querschliffaufnahme der oxidierten Legierungen (der EBSD-Analysebereich ist rechteckig markiert), EBSD-Orientierungsbild und Phasenbild von (a) Co-17Re-23Cr-8Ni, (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) Co-17Re-23Cr-25Ni.

Die oben dargestellten Ergebnisse indizieren einen positiven Effekt von steigenden Ni-Zusätzen auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen. Die verbesserte Korrosionsresistenz bzw. die niedrigeren Oxidationsraten mit steigender Ni-Konzentration gehen mit dünneren Oxidschichten einher. Dieser Effekt kann auf die unterschiedlichen Oxidationsraten von Co und Ni zurückgeführt werden. Kubaschewski und Hopkins berichteten, dass Co etwa 25-mal schneller oxidiert als Ni [128]. TEM-Studien der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni, die für 10min und 30min bei 1000°C oxidiert wurden (siehe Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42), zeigen die enormen Auswirkungen der verschiedenen Co/Ni-Verhältnisse, die im transienten Oxidationszustand unterschiedliche Oxidschichtmorphologien hervorrufen. Abbildung 5.41(a) und (b) zeigen, dass die Oxidschicht, die sich während 10-minütiger Oxidation bei 1000°C auf der Legierung mit 15 At.% Ni gebildet hat, aus der oben beschriebenen dreilagigen Oxidstruktur besteht, wobei die Cr_2O_3 -Schicht auf der metallischen Oberfläche nur semikontinuierlich ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu, ist auf der Legierung mit 25 At.% Ni nach 10min Oxidation bei 1000°C eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht erkennbar (siehe Abbildung 5.41(c) und (d)). Außerdem hat sich während 30-minütiger Oxidation bei 1000°C eine

kontinuierliche und Re-freie Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni gebildet, wohingegen in der Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung mit 15 At.% Ni einige eingebettete Re-Partikel festgestellt werden (siehe Abbildung 5.42(a)-(d)).

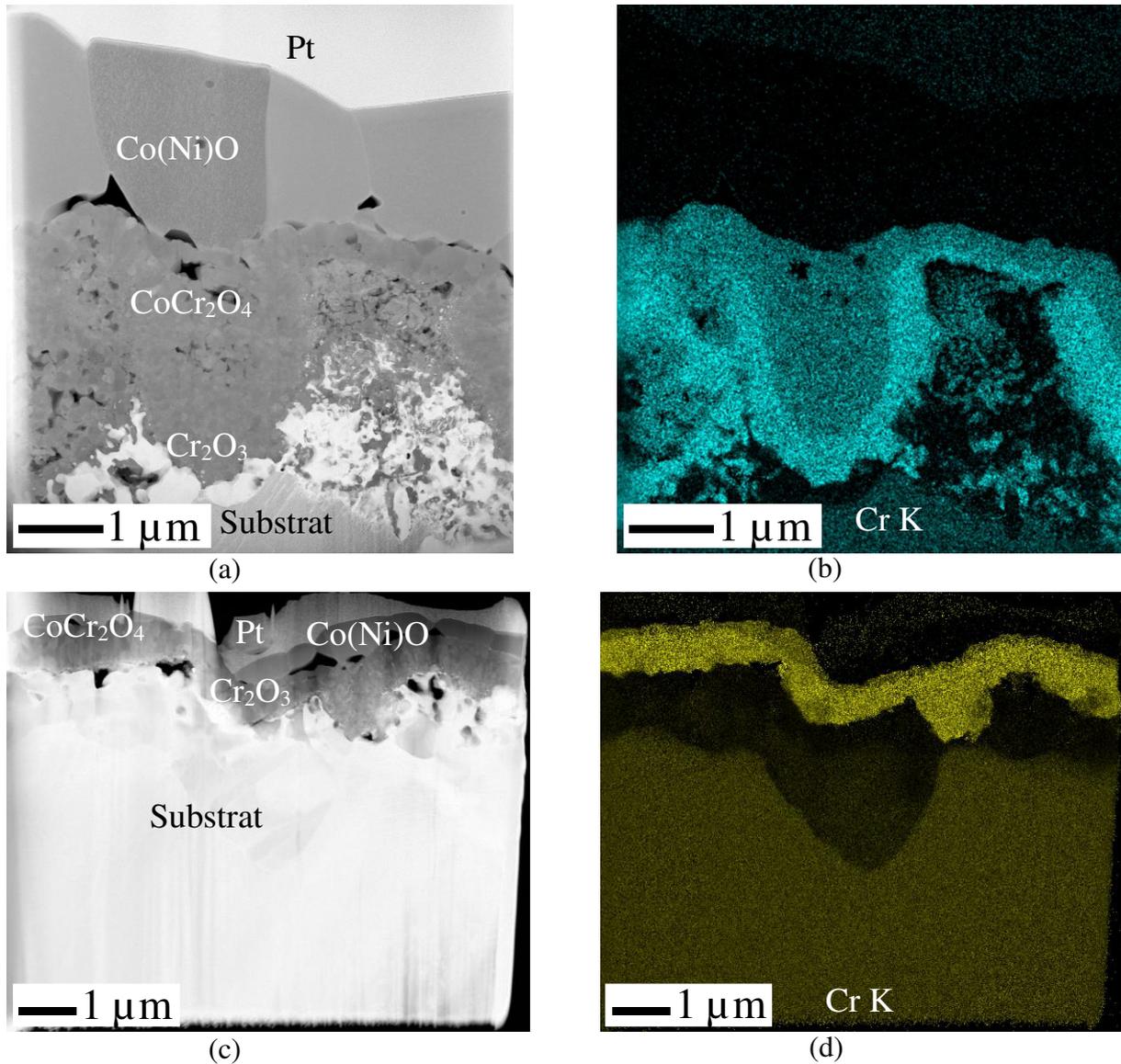


Abbildung 5.41: STEM-Analyse mit HAADF-Übersichtsaufnahme und Elementverteilungsbild von Cr der für 10min bei 1000°C oxidierten Legierungen: (a) und (b) Co-17Re-23Cr-15Ni und (c) und (d) Co-17Re-23Cr-25Ni.

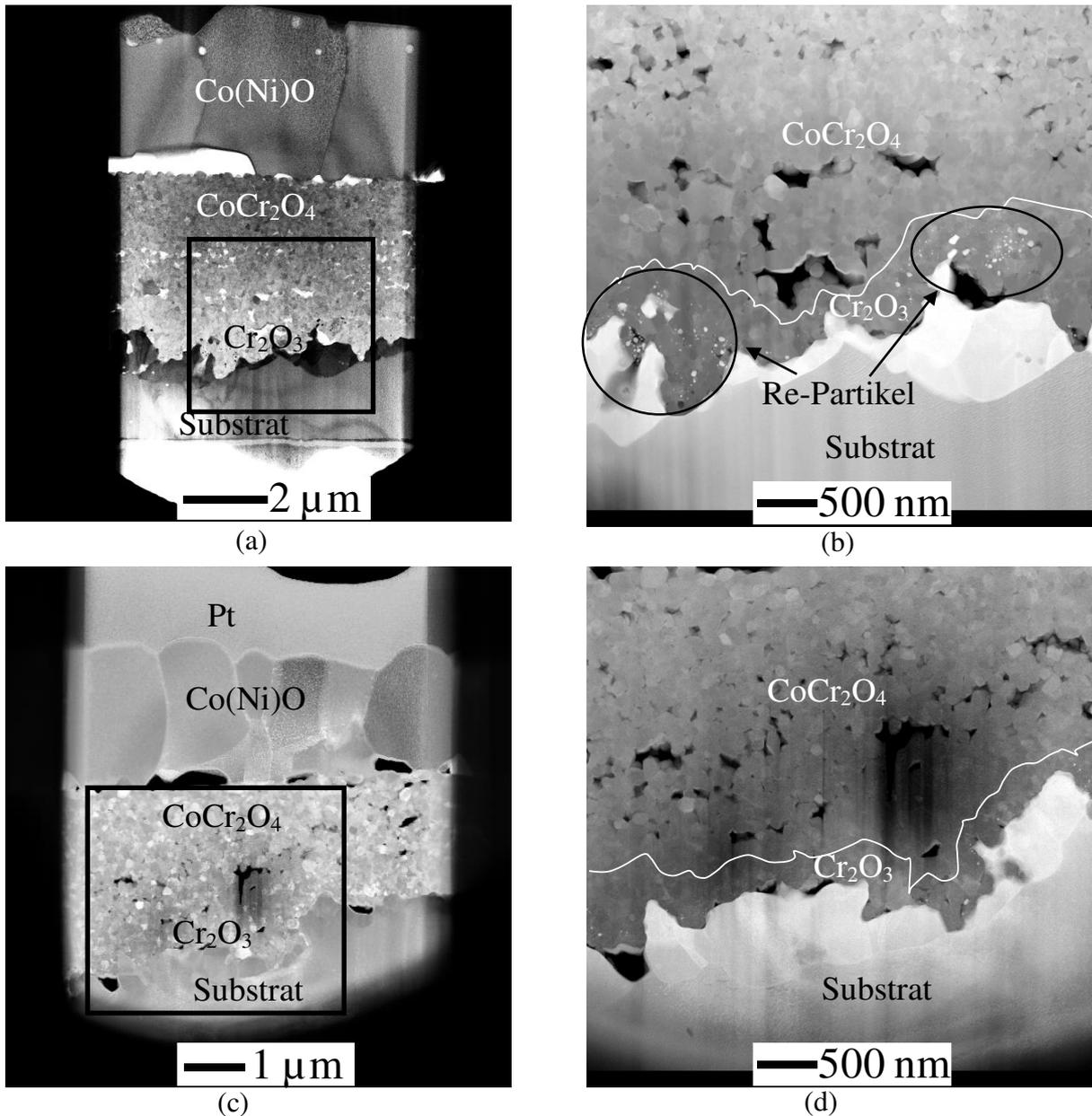


Abbildung 5.42: STEM-Analyse der für 30 min bei 1000°C oxidierten Legierungen: Co-17Re-23Cr-15Ni (a) BF-Übersichtsaufnahme, (b) HAADF-Aufnahme des in (a) markierten Bereiches, Co-17Re-23Cr-25Ni (c) DF-Übersichtsaufnahme und (d) HAADF-Aufnahme des in (c) markierten Bereiches.

Frederick und Cornet studierten den Effekt von Co-Zusätzen auf das Hochtemperatur-oxidationsverhalten von Ni [123]. Sie untersuchten das Oxidationsverhalten von Ni-Co-Legierungen an Luft bei Temperaturen von 800°C bis 1400°C und bestimmten die Aktivierungsenergie für die Oxidation durch Auftragung des Logarithmus der parabolischen Oxidationskonstanten k'_p als Funktion der inversen Temperatur $\frac{1}{T}$. Dabei stellten sie fest, dass die Aktivierungsenergie der Oxidation mit steigender Co-Konzentration abnimmt und oberhalb von 40 Gew.% Co auf einen Wert von 28800 cal/mol sinkt im Vergleich zu 51000 cal/mol für die

Oxidation von reinem Ni. Die Oxidationsraten der Co-Ni-Legierungen sinken mit steigender Ni-Konzentration bzw. abnehmendem Co-Gehalt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die hohe Wachstumsrate der Co(Ni)O-Schicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni aufgrund des höheren Anteils an CoO ein schnelleres Überwachsen der Cr₂O₃-Keime und somit die Bildung einer dreilagigen Oxidschichtstruktur bewirkt. Auf der Legierung mit 25 At.% Ni hat sich wegen des höheren Ni-Gehaltes dementsprechend eine dünnere Oxidschicht innerhalb von 10min bei 1000°C ausgebildet (vergleiche Abbildung 5.41(a) und (c)).

Obwohl nach 10-minütiger Oxidation an Luft bei 1000°C eine kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni festgestellt wird, besitzt diese Cr₂O₃-Schicht zu diesem Zeitpunkt keine zuverlässige Schutzwirkung, da die Co(Ni)O- und Spinellschicht mit fortschreitender Oxidationszeit weiter wachsen (vergleiche Abbildung 5.41(c) und Abbildung 5.42(c)). Dies indiziert, dass sich der Oxidationsprozess noch im transienten Zustand befindet. Diskontinuierliche Oxidationsversuche für 1h, 5h und 100h bei 1000°C wurden durchgeführt, um die Entwicklung der einzelnen Oxidschichten mit fortschreitender Oxidationszeit zu untersuchen. Tabelle 5.7 listet die gemessenen Schichtdicken der unterschiedlichen Oxide auf den beiden Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni nach den verschiedenen Oxidationszeiten bei 1000°C auf. Aufgrund der ungleichmäßigen Oxidschichtausprägungen ergeben sich teils negative Schichtdickenentwicklungen. Die Werte entstammen dabei den Querschliffaufnahmen der oxidierten Proben und stellen einen Mittelwert aus mindestens fünf Messungen pro Probe und Oxidationszeit dar. Anhand dieser Messwerte wird deutlich, dass die Schichtdicken der Co(Ni)O- und Spinellschicht auf der Legierung mit 25 At.% Ni nach 1h und 100h in etwa gleich bleiben, während die Cr₂O₃-Schicht weiter wächst. Aus diesem Sachverhalt lässt sich ableiten, dass nach etwa 1h Oxidationsdauer der stationäre Zustand der Oxidation erreicht ist und der fortschreitende Oxidationsprozess durch die Wachstumskinetik der Cr₂O₃-Schicht gesteuert wird. Gegensätzlich dazu wachsen die Co(Ni)O- und Spinellschicht auf der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni bis zu einer Oxidationszeit von 5h bei 1000°C weiter. Nach 100h kann allerdings nur noch ein Wachstum der Cr₂O₃-Schicht festgestellt werden, während sich die Dicke der Co(Ni)O- und Spinellschicht nahezu nicht verändert im Vergleich zu derjenigen nach einer Oxidationszeit von 5h. Demnach erreicht die Legierung mit 15 At.% Ni bei 1000°C erst nach etwa 5h den stationären Zustand der Oxidation. Diese experimentellen Ergebnisse belegen, dass steigende Ni-Konzentrationen das transiente Stadium der Oxidation verringern und die Bildung einer dichten und schützenden Cr₂O₃-Schicht beschleunigen.

Tabelle 5.7: Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni bei 1000°C in Abhängigkeit von der Oxidationszeit.

Oxidationszeit [h]	Co(Ni)O		Spinell		Cr ₂ O ₃	
	15Ni	25Ni	15Ni	25Ni	15Ni	25Ni
1	5,9 µm	8,0 µm	4,7 µm	4,9 µm	-	1,0 µm
5	7,0 µm	7,0 µm	5,0 µm	4,9 µm	1,7 µm	2,2 µm
100	8,1 µm	8,5 µm	4,5 µm	5,1 µm	7,1 µm	8,2 µm

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Interdiffusionskoeffizient von Cr in Ni bei 1000°C und 1100°C drastisch höher ist als in Co [121, 129]. Analysen des Cr-Interdiffusionskoeffizienten im ternären Co-Cr-Ni-System bei 1300°C ergeben eine erhöhte Cr-Diffusivität mit steigender Ni-Konzentration [130–133]. Wie bereits für die Oxidationsergebnisse bei moderaten Temperaturen vermutet, ist auch bei erhöhten Temperaturen davon auszugehen, dass Ni die Diffusivität von Cr in Co-Re-Cr-Legierungen erhöht, welche die Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht fördert. Die TEM-Analysen, die an den für 10min und 30min bei 1000°C oxidierten Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni durchgeführt wurden, stützen die Hypothese der erhöhten Cr-Diffusion mit steigender Ni-Konzentration (siehe Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42). Vergleicht man Abbildung 5.41(b) und (d) wird deutlich, dass die Legierung mit 25 At.% Ni nach 10min bei 1000°C eine tiefere Cr-Verarmungszone (dunkle Region in den Cr-EDX-Verteilungsbildern) aufweist, was als klares Indiz für erhöhte Cr-Diffusion gewertet werden kann.

5.3.2 Oxidationsverhalten verschiedener Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen

Moderate Temperaturen (800°C + 900°C)

Die Oxidationskinetiken der drei Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen bei 800°C und 900°C für 100h an Luft sind in Abbildung 5.43(a) und (b) dargestellt. In den Grafiken in diesem Kapitel werden die Abkürzungen “8Ni”, “15Ni” und “25Ni” für die Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni verwendet. Alle Legierungen zeigen bei einer Versuchs-temperatur von 800°C einen kontinuierlichen Masseverlust, der aus der Verdampfung von Re-Oxiden resultiert. Weiterhin fällt auf, dass das Oxidationsverhalten der Legierungen während der ersten 15h sehr ähnlich ist, aber der nachfolgende Masseverlust umso stärker ausfällt, je geringer die Ni-Konzentration in der Legierung ist.

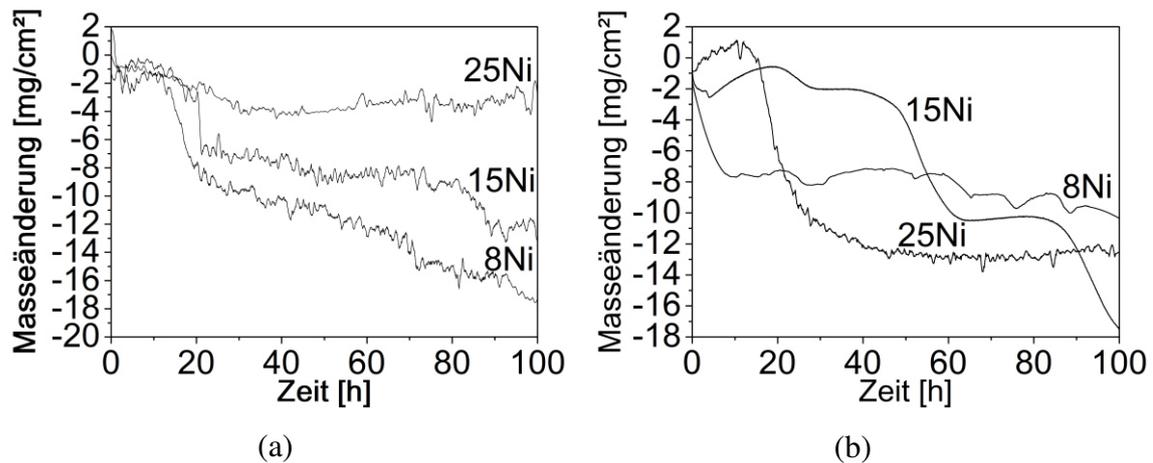


Abbildung 5.43: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 800°C und (b) 900°C.

Bei 900°C unterscheiden sich die Kinetikkurven sehr deutlich voneinander. Die Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni weisen oszillierende Kurvenverläufe auf, die abwechselnd Intervalle aus Masseverlust und Perioden mit Massezuwachs zeigen. Es ist dennoch zu erkennen, dass die Gesamtmasseänderung dieser Legierungen negativ ausfällt. Die Legierung mit 25 At.% Ni zeigt einen geringen Masseverlust zu Beginn der Oxidation und einen positiven Trend der Kinetikkurve während der nachfolgenden 10h. Anschließend wird zunächst ein starker Masseverlust registriert, der während der letzten 60h Oxidation in einen nahezu horizontalen Kurvenverlauf übergeht. Anhand der starken Schwankungen/Oszillationen der Oxidationskinetiken wird deutlich, dass die Kinetikkurven den momentan dominierenden Effekt auf den Oxidationsprozess abbilden, da Masseverlust durch Verdampfung von Re-Oxiden und Massenzuwachs durch Sauerstoffaufnahme gleichzeitig auftreten.

Die Querschliffaufnahmen der für 100h bei 800°C an Luft oxidierten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen sind in Abbildung 5.44 dargestellt. Auffällig ist, dass die Oxidschicht auf der Legierung mit 8 At.% Ni etwa doppelt so dick ist als diejenigen auf den anderen zwei Legierungen. XRD- in Kombination mit EDX-Untersuchungen haben herausgestellt, dass sich die Oxidschichten auf den Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni aus den folgenden Oxiden zusammensetzen: einer äußeren Co_3O_4 -Schicht, einer $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Zwischenschicht und einer darunterliegenden Ni-dotierten CoCr_2O_4 -Spinellschicht. Außerdem kann eine Re-Anreicherung unterhalb der Oxidschicht für alle Legierungen festgestellt werden, welche in den BSE-Aufnahmen in Abbildung 5.44 durch den hellen Kontrast wiedergegeben wird. Die Oxidschicht auf der Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% zeigt eine ebenfalls mehrlagig aufgebaute Oxidstruktur bestehend aus einer äußeren $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht und einer darunter-

liegenden Ni-dotierten Co-Cr-Spinellschicht. Da mittels diskontinuierlicher Oxidationsversuche für 1h und 5h bei 800°C auch bei der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni eine äußere Co_3O_4 -Schicht beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass diese Schicht während der Abkühlung nach 100h Oxidation abgeplatzt ist und daher nicht in den Querschliffaufnahmen zu erkennen ist. Des Weiteren ist in Abbildung 5.44(c) ein enormer Anteil an Cr_2O_3 -Partikeln in der Re-reichen Zone des metallischen Substrates zu finden. Es fällt auf, dass die bei 800°C gebildeten Oxidschichten aller Legierungen porös sind und keine dichte, schützende Oxideckschicht auf der Oberfläche gebildet wird. Der Cr-Fluss zur Metall/Oxid-Grenzfläche ist demnach nicht ausreichend für die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Stattdessen bilden sich hoch defektreiche Co- und Ni-reiche Oxide, welche keine echte Barriere für die Migration von gasförmigen und metallischen Spezies darstellen. Dies erklärt den kontinuierlichen Masseverlust während der Oxidation, da die Bildung gasförmiger Re-Oxide nicht unterdrückt wird.

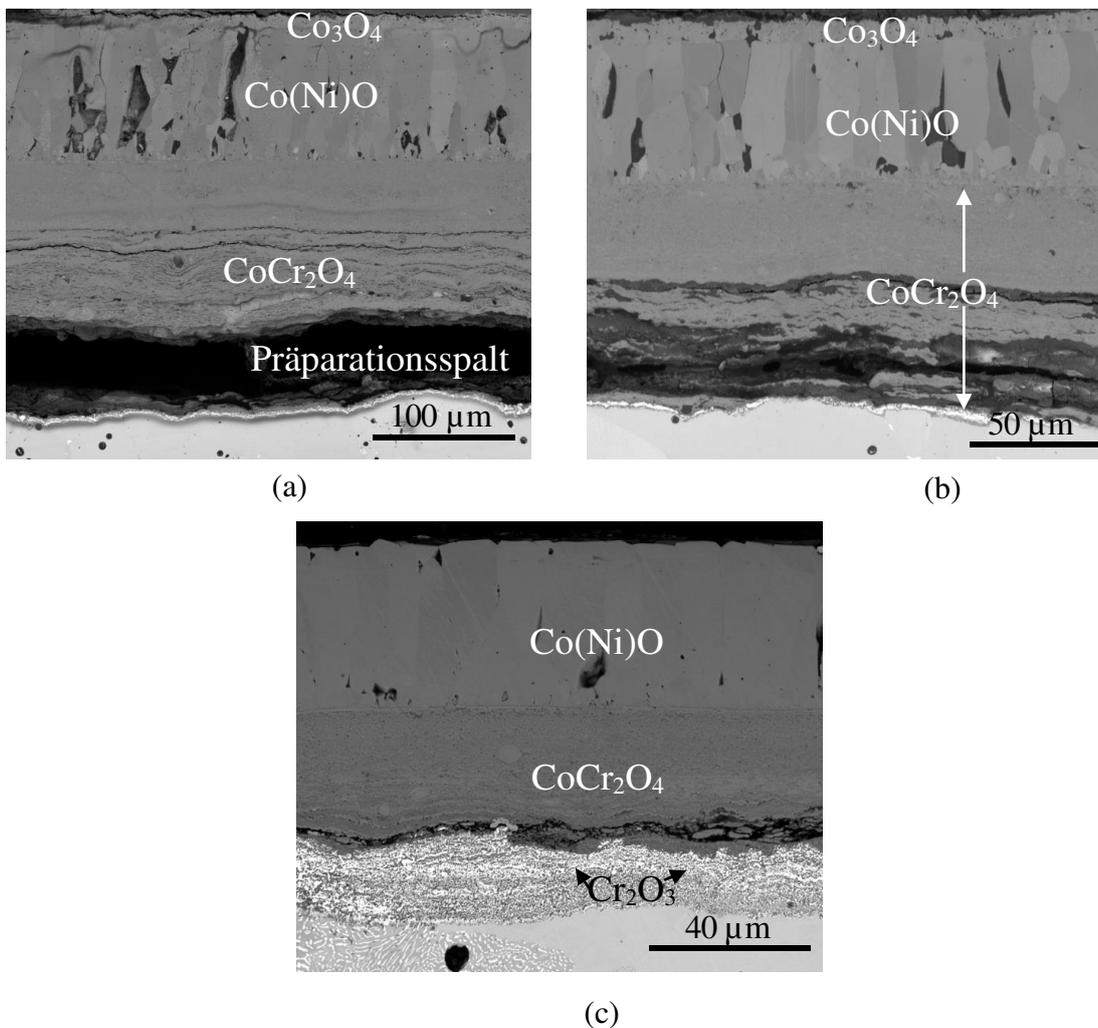


Abbildung 5.44: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 800°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.

Eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf 900°C bewirkt die Bildung ähnlicher Oxidstrukturen wie bei 800°C. Alle drei Legierungen zeigen den gleichen dreilagigen Oxaufbau: eine äußere Co(Ni)O-Schicht, eine Ni-dotierte Co-Cr-Spinell-Zwischenschicht und eine Cr₂O₃-Schicht an der Grenzfläche Substrat/Oxid. Während die Cr₂O₃-Schicht auf der Legierung mit 8 At.% Ni semikontinuierlich ausgeprägt ist, zeigen die anderen beiden Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni kontinuierliche Cr₂O₃-Schichten. Aus Abbildung 5.45(a) und (b) ist ersichtlich, dass kleine Re-Partikel in den Cr₂O₃-Schichten auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni eingebettet sind. Im Falle der Legierung mit 15 At.% Ni ist die gesamte und sehr dünn ausgeprägte Cr₂O₃-Schicht mit Re-Partikeln durchzogen, wohingegen die Cr₂O₃-Schicht auf der Legierung mit 25 At.% Ni nur im unteren Bereich angrenzend an das metallische Substrat Re-Partikel aufweist und sich darüber eine Re-freie Zone aus reinem Cr₂O₃ gebildet hat. Die thermogravimetrischen Messungen in Abbildung 5.43(b) zeigen, dass die Cr₂O₃-Schicht auf der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni trotz Kontinuität keine Schutzwirkung aufweist, da ein kontinuierlicher Masseverlust detektiert wird. Ursache für die fehlende Schutzwirkung sind die in die Cr₂O₃-Schicht eingebetteten Re-Partikel, die mit Sauerstoff zu gasförmigen Re-Oxiden reagieren können.

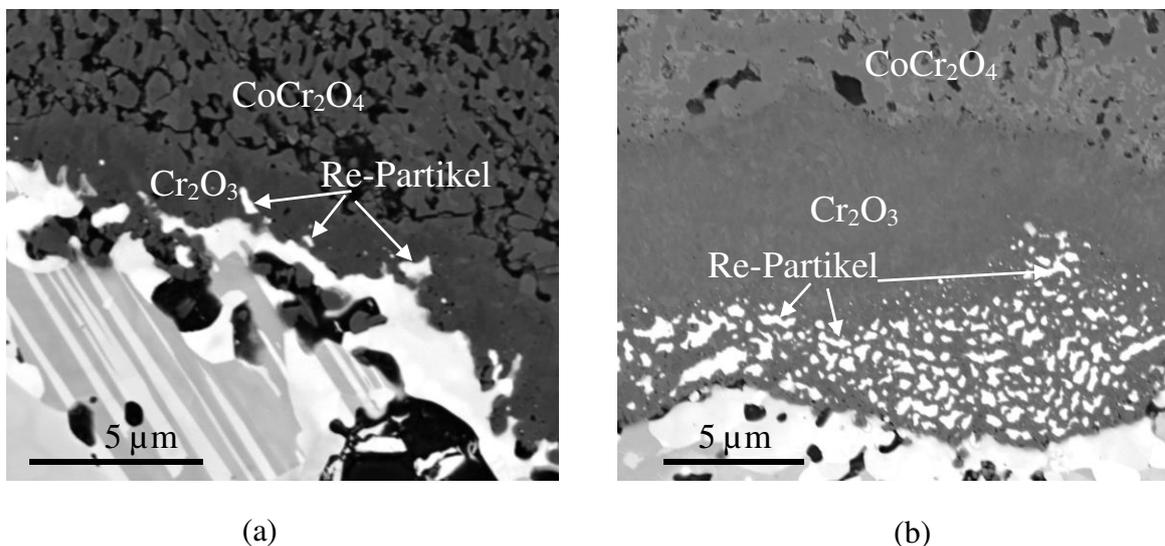


Abbildung 5.45: Vergrößerte REM-Querschliffaufnahmen der Cr₂O₃-Schichten auf den Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-25Ni nach 100h bei 900°C an Luft.

Bei beiden Oxidationstemperaturen zeigen die experimentellen Ergebnisse ein besseres Oxidationsverhalten mit steigendem Ni-Gehalt. Die Höhe des Masseverlustes sowie die Dicke der Gesamtoxidschicht fällt mit steigender Ni-Konzentration geringer aus. EDX-Messungen weisen für beide Versuchstemperaturen eine höhere Cr-Konzentration im Co-Cr-Spinell sowie einen vermehrten Anteil an Cr₂O₃-Partikeln beziehungsweise einen Wechsel von einer diskontinuier-

lichen zu einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht mit steigendem Ni-Gehalt auf. All dies impliziert eine beschleunigte Cr-Diffusion mit zunehmender Ni-Konzentration. Mikrostrukturaufnahmen der oxidierten Legierungen stützen diese Hypothese, indem die Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% einen deutlichen σ -Phasenanteil nach 100h Oxidation aufweist, während in den Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni nur sehr geringe Mengen an σ -Phase ausgeschieden wurden (siehe auch Abbildung 5.44). Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile der drei Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen bei einer Temperatur von 800°C sind in Abbildung 5.46 illustriert. Diese Berechnungen belegen, dass die σ -Phase in allen Legierungen bei 800°C stabil und der σ -Phasenanteil annähernd gleich ist. Auch für eine Temperatur von 900°C konnte mittels thermodynamischer Berechnungen eine Stabilität der σ -Phase in allen Legierungen nachgewiesen werden. Daraus lässt sich eine beschleunigte σ -Phasenausscheidung für die Legierung mit 25 At.% Ni ableiten, welches wiederum auf einen erhöhten Cr-Diffusionskoeffizienten, hervorgerufen durch die höhere Ni-Konzentration, hinweist. Bereits die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.1 deuten auf einen positiven Zusammenhang zwischen Ni und der Diffusion von Cr hin.

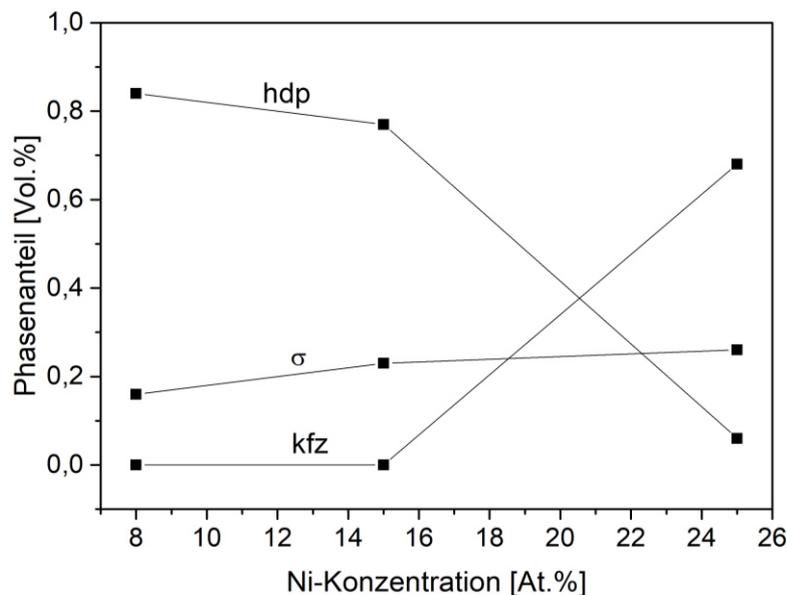


Abbildung 5.46: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-xNi bei 800°C mithilfe der Software FactSage.

Erhöhte Temperaturen (1000°C + 1100°C)

Die Kinetikkurven der drei Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen, aufgenommen für 100h bei 1000°C und 1100°C an Luft, sind Abbildung 5.47 zu entnehmen. Es fällt auf, dass die Kurven bei diesen beiden Temperaturen den gleichen Trend aufweisen in Bezug auf die Wirkung der Legierungszusammensetzung auf die Oxidationskinetiken. Die Legierung mit 8 At.% Ni zeigt das

schlechteste Oxidationsverhalten, gefolgt von der Legierung mit 25 At.% Ni, während die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni bei beiden Temperaturen das beste Oxidationsergebnis und den geringsten Masseverlust aufweist. Außerdem sind für die Legierungen mit 8 At.% und 25 At.% Ni bei 1100°C höhere Masseverluste im Vergleich zu 1000°C festzustellen. Die Legierung mit einem Ni-Gehalt von 15 At.% zeigt hingegen nur marginale Unterschiede im Oxidationsverhalten bei den beiden Versuchstemperaturen.

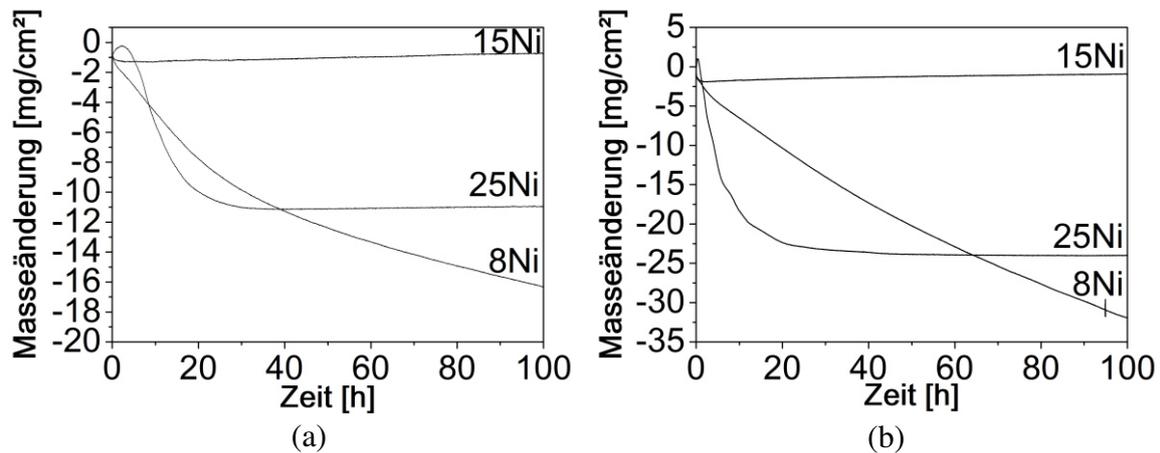


Abbildung 5.47: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni für 100h an Luft bei (a) 1000°C und (b) 1100°C.

Die Legierung mit der geringsten Ni-Konzentration von 8 At.% erleidet bei beiden Temperaturen einen starken und kontinuierlichen Masseverlust aufgrund der Verdampfung von Re-Oxiden. Die Oxidationskurven der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni beginnen mit einem geringen Massezuwachs, gefolgt von einem starken Masseverlust bis zu einer Oxidationszeit von 30h. Die Masseänderung, die sich während der nachfolgenden Oxidationszeit ergibt, ist nahezu vernachlässigbar. Die Legierung mit 15 At.% Ni weist für beide Versuchstemperaturen einen geringen Masseverlust zu Beginn der Oxidation und positive Steigungen der Oxidationskurven während der nachfolgenden Oxidationsdauer auf. Dennoch wird bei 1000°C und 1100°C der anfänglich aufgetretene Masseverlust in der anschließenden Oxidationszeit nicht ausgeglichen und die Gesamtmasseänderung nach 100h verbleibt negativ.

Anhand der BSE-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C oxidierten Legierungen, welche in Abbildung 5.48 dargestellt sind, können die Ursachen für die Charakteristika der Kinetikkurven geklärt werden. Die Oxidschichten, welche sich auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni, Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni innerhalb 100h bei 1000°C und 1100°C gebildet haben, zeigen eine ähnliche Struktur und bestehen aus den gleichen

Korrosionsprodukten. Dementsprechend sind in Abbildung 5.48 beispielhaft nur die Oxidschichten illustriert, die sich während 100h Oxidation bei 1000°C ausgebildet haben. Anhand dieser Querschliffaufnahmen wird deutlich, dass alle Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen den gleichen dreilagigen Oxaufbau zeigen, wie bereits oben für 900°C beschrieben wurde.

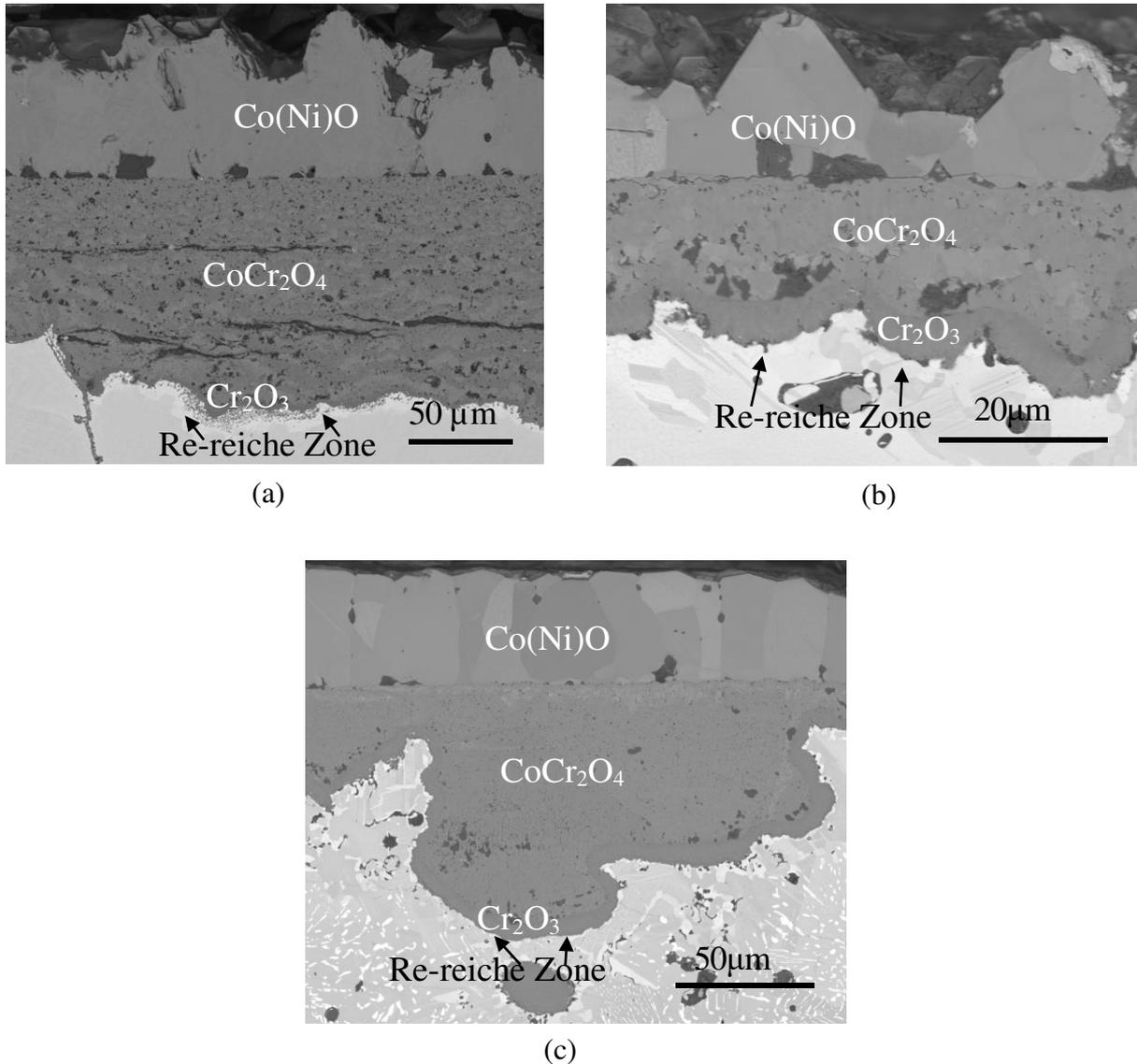


Abbildung 5.48: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.

Eine Gegenüberstellung der Abbildung 5.47 und Abbildung 5.48 stellt eine starke Korrelation zwischen der Gesamtoxidschichtdicke und dem Masseverlust heraus. Die Legierung mit 8 At.% Ni weist bei 1000°C den höchsten Masseverlust und die dickste Oxidschicht auf. Ein solcher Trend kann auch für die anderen beiden Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni identifiziert werden. Auffällig ist bei diesen Temperaturen allerdings, dass sowohl der geringste Masseverlust als auch die dünnste Oxidschicht für die Legierung mit 15 At.% Ni beobachtet wird. Dies weicht von den

Ergebnissen der moderaten Oxidationstemperaturen ab. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden zusätzlich Analysen der mikrostrukturellen Veränderungen des Legierungssubstrates, hervorgerufen durch den Oxidationsprozess, durchgeführt. Die Ergebnisse der EBSD-Analysen des Substrates unterhalb der Oxidschicht sind in Abbildung 5.49 aufgeführt. Zur Erinnerung sei erwähnt, dass die Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni nach der Homogenisierung ein einphasiges hdp-Gefüge aufweisen, während die Legierung mit 25 At.% Ni vor der Oxidation eine zweiphasige hdp + kfz-Mikrostruktur besitzt. EDX-Untersuchungen in Kombination mit den EBSD-Analysen (siehe Abbildung 5.49) verdeutlichen, dass die Re-Anreicherung unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht offenbar zur Entwicklung neuer, kleiner hdp-Körner führt, da Re mit seiner hdp-Struktur ein starker hdp-Stabilisierer ist. Dieses Phänomen wurde bereits für die erste Legierungsreihe mit 23 At.% Cr nachgewiesen und ergründet. Außerdem beeinflusst die Hochtemperaturauslagerung die Kristallstruktur der Co-Matrix je nach Ni-Konzentration unterschiedlich. Dieser Effekt wurde bereits im Kapitel 5.2 thematisiert. Während die Legierung mit einem Ni-Gehalt von 8 At.% auch nach der Wärmebehandlung eine einphasige hdp-Co-Matrix besitzt, wird eine zweiphasige hdp + kfz-Mikrostruktur für die Legierungen mit höheren Ni-Konzentrationen (15 At.% und 25 At.%) detektiert. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Legierung mit 15 At.% Ni dieses zweiphasige hdp + kfz-Gefüge nur im Substrat an der Oberfläche, d.h. direkt unterhalb der Oxidschicht, aufweist, wohingegen das innere Substrat einphasig hdp ist. Im Gegensatz dazu besteht die Legierung mit 25 At.% Ni auch im Substratinneren aus einer zweiphasigen hdp + kfz-Mikrostruktur, wobei die hdp-Morphologie dort allerdings viel feiner ausgeprägt ist.

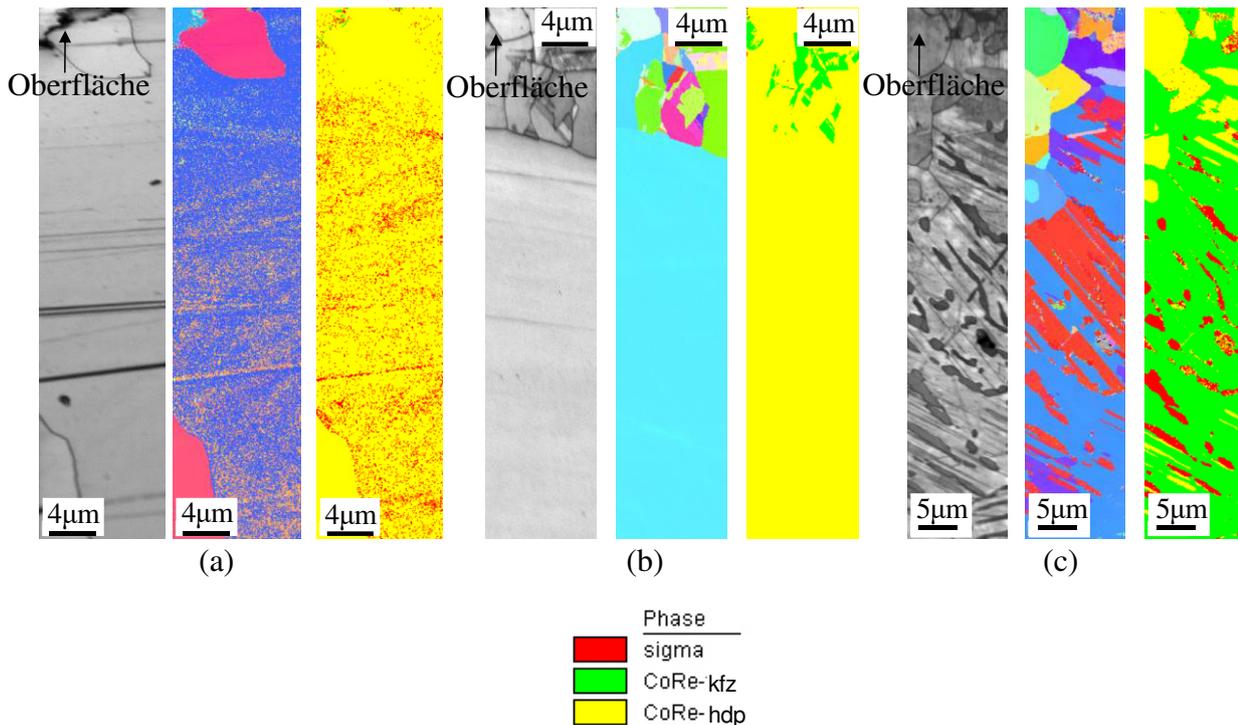


Abbildung 5.49: Ergebnisse der EBSD-Analysen der Querschliffe unterhalb der Oxidschichten der drei Legierungen nach 100h Oxidation bei 1000°C: BSE-Querschliffaufnahme der oxidierten Legierung, EBSD-Orientierungsbild und Phasenbild von (a) Co-17Re-18Cr-8Ni, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni und (c) Co-17Re-18Cr-25Ni.

Die Besonderheit, dass bei erhöhten Temperaturen die Legierung mit 15 At.% Ni das beste Oxidationsverhalten aufweist, ist im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen überraschend und bedarf der Betrachtung und Überprüfung verschiedener Entstehungsursachen. Zur systematischen Erklärung dieses unerwarteten Sachverhaltes, wird die Legierung mit 15 At.% Ni zuerst mit derjenigen mit einem geringeren Ni-Gehalt von 8 At.% verglichen. Im Anschluss daran erfolgt ein Vergleich der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni.

Wie bereits in den vorherigen Oxidationsergebnissen erwähnt, kristallisiert sich auch hier ein positiver Zusammenhang zwischen steigender Ni-Konzentration und verbessertem Oxidationsverhalten heraus, wenn man ausschließlich die Ergebnisse der Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni betrachtet. Diskontinuierliche Oxidationsversuche für 1h bei 1100°C verdeutlichen auch für diese erhöhten Versuchstemperaturen einen Effekt der Ni-Konzentration auf die Cr-Diffusion bzw. auf die Cr_2O_3 -Schichtbildung. Während nach 1h bei 1100°C eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung mit 15 At.% Ni festgestellt werden kann, ist die Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung Co-17Re-18Cr-8Ni nur semikontinuierlich ausgeprägt. Zudem ist die Gesamtschichtdicke der Oxidschicht auf der Legierung mit 8 At.% Ni deutlich größer im Vergleich zu

derjenigen auf der Legierung mit 15 At.% Ni. Dies deutet auf eine beschleunigte Cr-Diffusion bzw. Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht mit steigender Ni-Konzentration hin.

Unter Berücksichtigung der obigen Begründung würde man intuitiv erwarten, dass die Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% das beste Oxidationsverhalten aller Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen aufweist. Die experimentellen Ergebnisse zeigen allerdings, dass diese Legierung bei höheren Temperaturen eine geringere Oxidationsresistenz im Vergleich zu derjenigen mit einer Ni-Konzentration von 15 At.% aufweist, sodass für diesen Fall eine alternative Erklärung für die Veränderung im Oxidationsverhalten existieren muss. Die EBSD-Analysen in Abbildung 5.49 verdeutlichen unterschiedliche Mikrostrukturen der Legierungen nach einer Wärmebehandlung bei 1000°C , sodass die verschiedenen Matrixphasen in den Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni möglicherweise unterschiedliche diffusive Eigenschaften von Cr bedingen. Der erhöhte Anteil an kfz-Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni könnte aufgrund verlangsamer Diffusionseigenschaften Ursache für die verschlechterte Oxidationsresistenz dieser Legierung sein. Laut Literatur ähnelt das Diffusionsverhalten von Metallen mit hdp-Struktur dem der kfz-Metalle, da beide Kristallgitter eine dichtest gepackte Struktur aufweisen [26, 134]. Zudem existieren nur für das binäre kfz-Co-Cr-System Diffusionskoeffizientenmessungen [126, 135], sodass der Einfluss der Kristallstruktur (hdp oder kfz) auf das Diffusionsverhalten unklar ist. Dies stellt jedoch einen zu berücksichtigenden Faktor dar, der die Fähigkeit einer Legierung eine schützende Oxidschicht zu bilden beeinflusst.

Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in den Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen bei 1000°C sind in Abbildung 5.50 aufgeführt. Aus diesen Berechnungen sowie auch aus den mikrostrukturellen Aufnahmen der für 100h bei 1000°C oxidierten Legierungen (siehe Abbildung 5.48(b) und (c)) wird deutlich, dass mit höherer Ni-Konzentration ein erhöhter Volumenanteil an σ -Phase einhergeht. Demnach kann die σ -Phasenbildung, besonders die beschleunigte Kinetik der σ -Phasenausscheidung in der Legierung mit 25 At.% Ni, einen Effekt auf den Oxidationsprozess ausüben, welcher die Cr_2O_3 -Bildung beeinflusst [136].

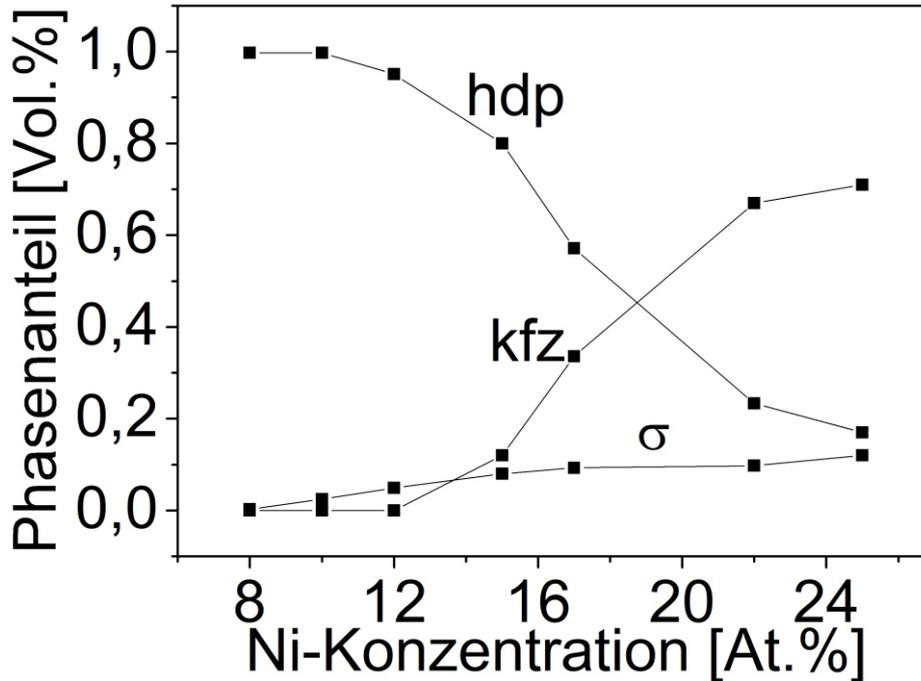


Abbildung 5.50: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das Co-17Re-18Cr-xNi-System bei 1000°C bestimmt mithilfe der Software FactSage.

Im transienten Zustand der Oxidation, ist die Cr-Diffusion von zwei gleichzeitig auftretenden Prozessen beeinflusst. Zum einen diffundiert Cr zur Oxid/Substrat-Grenzfläche, um mit Sauerstoff Cr_2O_3 zu bilden, zum anderen findet auch Cr-Diffusion ins Metallvolumen statt, sodass Cr mit Re reagiert und σ -Ausscheidungen bildet. Dass die Kinetik der σ -Phasenbildung für die Legierung mit der höchsten Ni-Konzentration von 25 At.% bei diesen erhöhten Temperaturen im Vergleich zur Legierung mit 15 At.% Ni beschleunigt ist, kann durch weitere Oxidationsversuche für 5h bei 1000°C belegt werden. Während nahezu keine σ -Ausscheidungen in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni nach 5h nachgewiesen werden können, beinhaltet die Legierung mit 25 At.% Ni einen deutlichen Anteil von σ -Partikeln entlang der Korngrenzen. Der Einfluss dieser Mikrostrukturvorgänge auf die Cr_2O_3 -Bildung wird durch die zugehörigen Querschliffaufnahmen von oxidierten Proben deutlich. Mittels EDX-Untersuchungen kann nach 5h Oxidation bei 1000°C auf der Legierung mit 15 At.% Ni eine nahezu kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht und auf der Legierung mit 25 At.% Ni hingegen nur eine semikontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass bei erhöhten Temperaturen aufgrund der beschleunigten σ -Phasenbildungskinetik ein Wettbewerb zwischen Oxid und σ -Phase um das verfügbare Cr hervorgerufen wird. Abbildung 5.51(a) präsentiert die berechnete Elementzusammensetzung der σ -Phase in der Legierung mit 25 At.% Ni bei 1000°C, anhand deren der hohe Anteil an gebundenem Cr sichtbar und der starke Wettbewerbseffekt bestätigt wird. Folglich wird eine signifikante Menge an Cr für

die Bildung von σ -Partikeln aus der Matrix entzogen. Dieser Effekt wurde durch EDX-Messungen der Cr-Konzentration im metallischen Substrat der beiden Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni nach 100h Oxidation bei 1000°C nachgewiesen. In der Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt von 25 At.% ist die Cr-Konzentration etwa 2 At.% niedriger als in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni (siehe Abbildung 5.51(b)). In Bezug auf die Legierung mit einem geringeren Ni-Gehalt von 15 At.% bedeutet dies, dass mehr Cr für die Cr_2O_3 -Bildung zur Verfügung steht, da (i) weniger σ -Phase gebildet wird (siehe Abbildung 5.48(b) und Abbildung 5.50) und (ii) die Kinetik der σ -Phasenbildung langsamer ist. Die verlangsamte Bildung der σ -Phase kann wiederum der langsameren Cr-Diffusion aufgrund der geringeren Ni-Konzentration zugesprochen werden. Da somit mehr Cr zur Reaktionsfront diffundieren kann, ist eine schnellere Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht möglich.

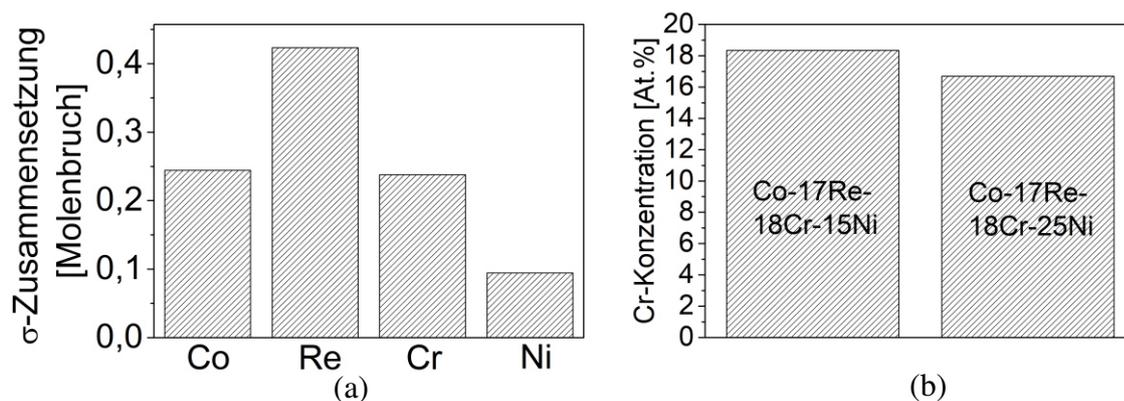


Abbildung 5.51: (a) Thermodynamische Berechnungen der Elementzusammensetzung der σ -Phase in der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C bestimmt mithilfe der Software FactSage und (b) mittels EDX gemessene Cr-Konzentration im metallischen Substrat der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni nach 100h bei 1000°C.

5.3.3 Bestimmung des Ni-Effektes auf den effektiven Diffusionskoeffizienten von Cr in Co-Re-Cr-Ni-Legierungen

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 zeigen, dass für das Legierungssystem Co-17Re-23Cr-xNi eine stetige Erhöhung der Ni-Konzentration bis zu 25 At.% und im Falle des Systems Co-17Re-18Cr-xNi eine Steigerung des Ni-Gehaltes von 8 At.% auf 15 At.% eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bewirkt. Es scheint, dass diese Verbesserung auf eine erhöhte Cr-Diffusivität zurückzuführen ist. Daraus ergibt sich die Hypothese, dass steigende Ni-Konzentrationen die Cr-Diffusivität in der Matrix erhöhen. Für einen eindeutigen Beweis dieser Hypothese, wurden die Cr-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration bestimmt. Dazu wurden isotherme Oxidationsversuche an Co-17Re-18Cr-xNi-

Legierungen mit 0 At.%, 8 At.% und 15 At.% Ni bei 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C für 100h in einer $p(\text{O}_2)$ -reduzierten Atmosphäre durchgeführt. Ein Gasmisch aus $\text{He}+10\%\text{H}_2$ und H_2O wurde verwendet, um den Sauerstoffpartialdruck auf ein Niveau zu senken, so dass nur Cr_2O_3 auf der Oberfläche thermodynamisch stabil ist. Mittels thermodynamischer Berechnungen lassen sich die Gleichgewichtsdissoziationsdrücke für Cr_2O_3 bei den jeweiligen Versuchstemperaturen für das Co-17Re-18Cr-xNi-System bestimmen. Die Legierungszusammensetzungen sowie die Versuchstemperaturen wurden dabei gezielt ausgewählt, um (nahezu) einphasige Werkstoffe zu untersuchen und den Einfluss der σ -Phasenbildung auf die Cr-Diffusion auszuschließen. Aus den experimentellen und thermodynamischen Ergebnissen aus Kapitel 5.2.2 und 5.3.2 ist bekannt, dass die Legierungen Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni bei diesen Wärmebehandlungstemperaturen ein nahezu einphasiges hdp-Gefüge aufweisen, da die Kinetik der σ -Phasenbildung entweder sehr langsam abläuft und/oder die σ -Phase und kfz-Phase nicht stabil sind. Mittels EBSD-Analysen des Gefüges der Legierung Co-17Re-18Cr nach der Homogenisierung, welche in Abbildung 5.52 dargestellt sind, kann nachgewiesen werden, dass diese Legierung ebenfalls aus einer einphasigen hdp-Mikrostruktur besteht. Laut thermodynamischer Berechnungen weist diese Legierungszusammensetzung bei Temperaturen unterhalb 1000°C eine zweiphasige hdp + σ -Mikrostruktur auf (siehe Abbildung 5.5 Kapitel 5.1.2), allerdings haben die experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass die Kinetik der σ -Phasenbildung sehr langsam ist, sodass nach 100h Wärmebehandlung (wie in den Legierungen mit 8 At.% und 15 At.% Ni) nahezu keine σ -Partikel zu beobachten sind.

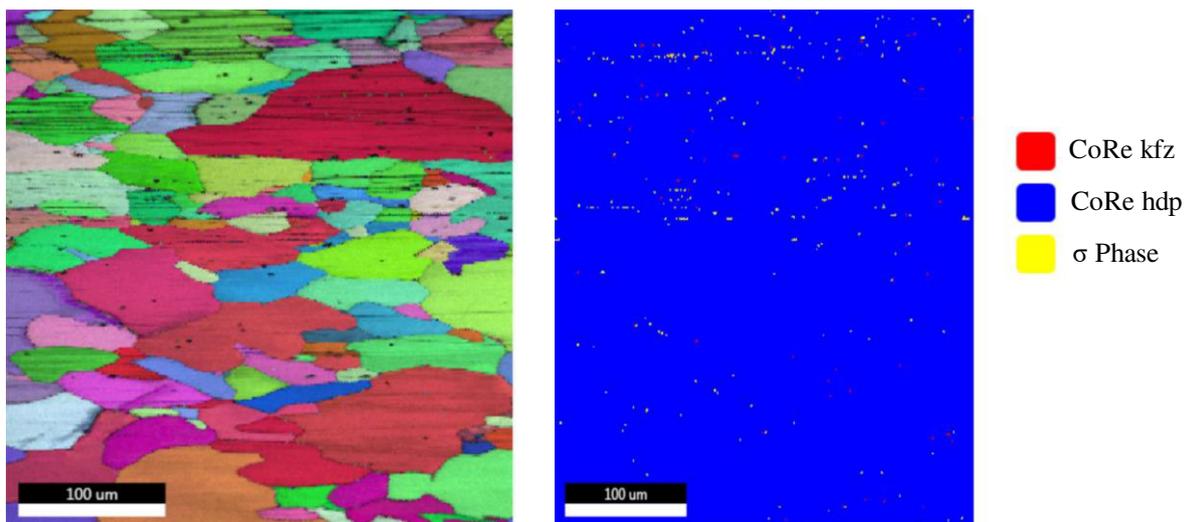


Abbildung 5.52: EBSD-Analyse der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr nach der Homogenisierung.

Es ist allgemein bekannt, dass Cr_2O_3 in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu gasförmigen Cr-Hydroxiden reagieren kann [137]. Yamauchi et al. fanden heraus, dass die Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ relativ unabhängig vom H_2O -Gehalt ist, aber mit steigendem O_2 -Anteil stärker wird [138]. Young and Pint berechneten die Partialdrücke von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ für verschiedene Gesamtgasdrücke bei 650°C - 800°C und stellten fest, dass die Verdampfung von Cr-Hydroxid erst bei sehr hohen Gesamtdrücken ($\gg 1$ atm) eine maßgebliche Rolle spielt und signifikante Partialdruckwerte annimmt [139]. Da diese Versuche unter Umgebungsdruck durchgeführt wurden, kann somit geschlussfolgert werden, dass die Verdampfung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ in diesen Oxidationsversuchen marginal ausfällt und demnach vernachlässigt werden kann. Somit sollte in dieser Versuchsreihe die $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Verdampfung keinen Einfluss auf die Ausbildung der Cr_2O_3 -Schicht ausüben.

Aus den mathematischen Ausführungen aus Kapitel 2.3 ist bekannt, dass die Diffusionskoeffizienten anhand gemessener Konzentrationsprofile gemäß Gleichung (2.39) bestimmt werden können. Die Cr-Konzentrationsprofile unterhalb der gebildeten Cr_2O_3 -Schichten wurden nach den Oxidationsversuchen mittels EDX gemessen und die Diffusionskoeffizienten analytisch mithilfe der Gaußschen Fehlerfunktion in Excel und numerisch mittels Finite-Differenzen-Verfahren in Matlab ermittelt. Evans und Donaldson wiesen in ihrer Studie nach, dass dieser mathematische Ansatz die Cr-Konzentrationsprofile in austenitischen Stählen in guter Übereinstimmung beschreibt [140]. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Bildung von Cr_2O_3 -Schichten dem parabolischen Zeitgesetz folgt [37, 41, 141]. Zudem gilt folgender Zusammenhang für die Grenzflächenkonzentration von Cr [142, 143]:

$$c_1 - c_0 = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \cdot \left(\frac{\tilde{V}}{M} \right) \cdot 10^{-3} \left(\frac{k'_p}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

Darin beschreibt \tilde{V} das molare Volumen der Legierung, M das molare Gewicht von Sauerstoff im Oxid MO_v und k'_p die parabolische Oxidationskonstante in $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$.

Die Cr-Diffusionskoeffizienten wurden unter Anwendung von Gleichung (5.1) und Gleichung (2.39) auf die experimentell ermittelten Cr-Konzentrationsprofile berechnet. Die analytisch und numerisch bestimmten Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Es wird deutlich, dass mittels der beiden Lösungsverfahren nahezu identische Cr-Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Tabelle 5.8: Analytisch und numerisch berechnete Diffusionskoeffizienten von Cr [m²/s] der Legierungen Co-17Re-18Cr, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni bei 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C.

	Co-17Re-18Cr		Co-17Re-18Cr-8Ni		Co-17Re-18Cr-15Ni	
	analytisch	numerisch	analytisch	numerisch	analytisch	numerisch
850°C	9*10 ⁻¹⁹	9*10 ⁻¹⁹	1,8*10 ⁻¹⁸	1,5*10 ⁻¹⁸	-	-
900°C	4*10 ⁻¹⁸	5*10 ⁻¹⁸	7*10 ⁻¹⁸	7*10 ⁻¹⁸	2*10 ⁻¹⁷	2*10 ⁻¹⁷
950°C	1*10 ⁻¹⁷	1,2*10 ⁻¹⁷	3*10 ⁻¹⁷	3*10 ⁻¹⁷	6*10 ⁻¹⁷	6*10 ⁻¹⁷
1000°C	5,2*10 ⁻¹⁷	5,5*10 ⁻¹⁷	9*10 ⁻¹⁷	9*10 ⁻¹⁷	1,5*10 ⁻¹⁶	1,5*10 ⁻¹⁶

Zur Visualisierung des Effektes der Ni-Konzentration auf die Cr-Diffusivität sind in Abbildung 5.53 die analytisch bestimmten Diffusionskoeffizienten von Cr in Abhängigkeit der Ni-Konzentration für 1000°C aufgetragen. Die Darstellung zeigt, dass der Cr-Diffusionskoeffizient mit zunehmender Ni-Konzentration deutlich ansteigt. Für das ternäre Co-Cr-Ni- sowie quaternäre Co-Ni-Cr-W-System wurden ebenfalls deutliche Anstiege der Cr-Diffusion mit steigender Ni-Konzentration nachgewiesen [133, 144], was den hier berechneten Zusammenhang untermauert. Die Auswirkungen unterschiedlicher Ni-Konzentrationen auf die Cr-Diffusion in Co-Cr-Ni-Legierungen im Vergleich zu den hier untersuchten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen zeigt Abbildung 5.54.

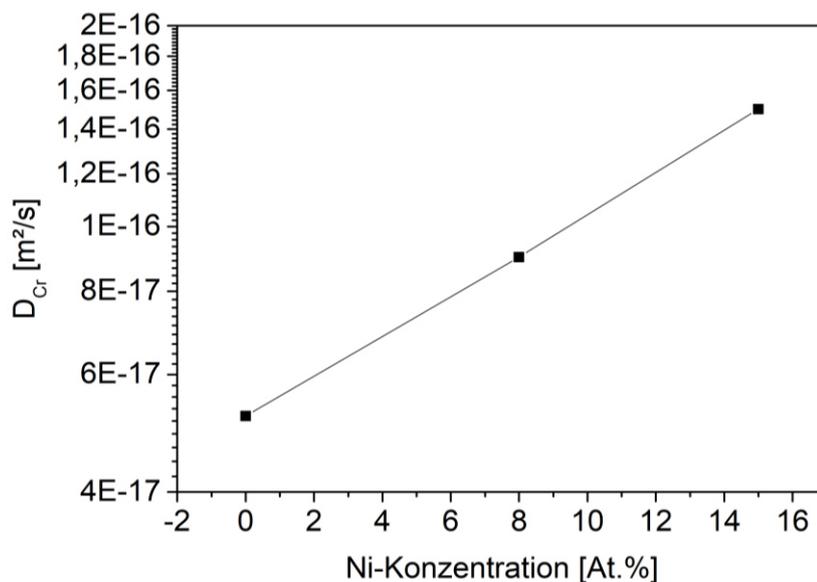


Abbildung 5.53: Analytisch mittels der Gaußschen Fehlerfunktion berechnete Diffusionskoeffizienten von Cr in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-xNi bei 1000°C.

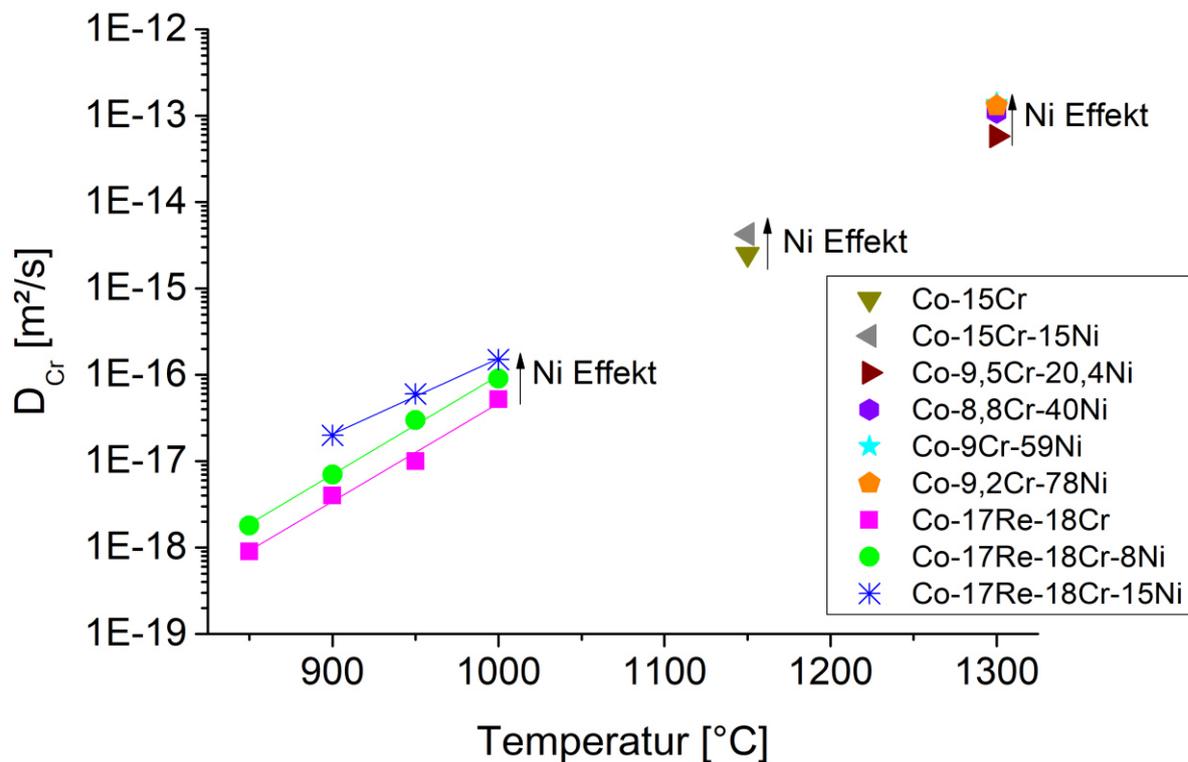


Abbildung 5.54: Diffusionskoeffizienten von Cr in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener Co-Cr-Ni-Legierungen aus der Literatur [130, 133] sowie der hier untersuchten Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen.

Die parabolischen Oxidationskonstanten der Legierungen Co-17Re-18Cr, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni wurden aus den Schichtdicken der gebildeten Cr_2O_3 -Schichten berechnet. Die Oxidschichtdicke stellt dabei das arithmetische Mittel aus mehr als 10 Einzelmessungen pro Legierung und Temperatur dar. Abbildung 5.55 zeigt die logarithmierten k_p -Werte [$\mu m^2/s$] in Abhängigkeit von der inversen Temperatur der jeweiligen Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen. In diesem Diagramm enthält die Steigung der jeweiligen linearen Interpolationen die Aktivierungsenergie für die Oxidation (Steigung = $-\frac{Q}{R}$). Anhand dieser ist erkennbar, dass geringe Ni-Zusätze die Cr-Diffusivität offensichtlich kaum beeinflussen, während erhöhte Ni-Konzentrationen, d.h. 15 At.% Ni, die Aktivierungsenergie der Cr_2O_3 -Bildung deutlich herabsetzen.

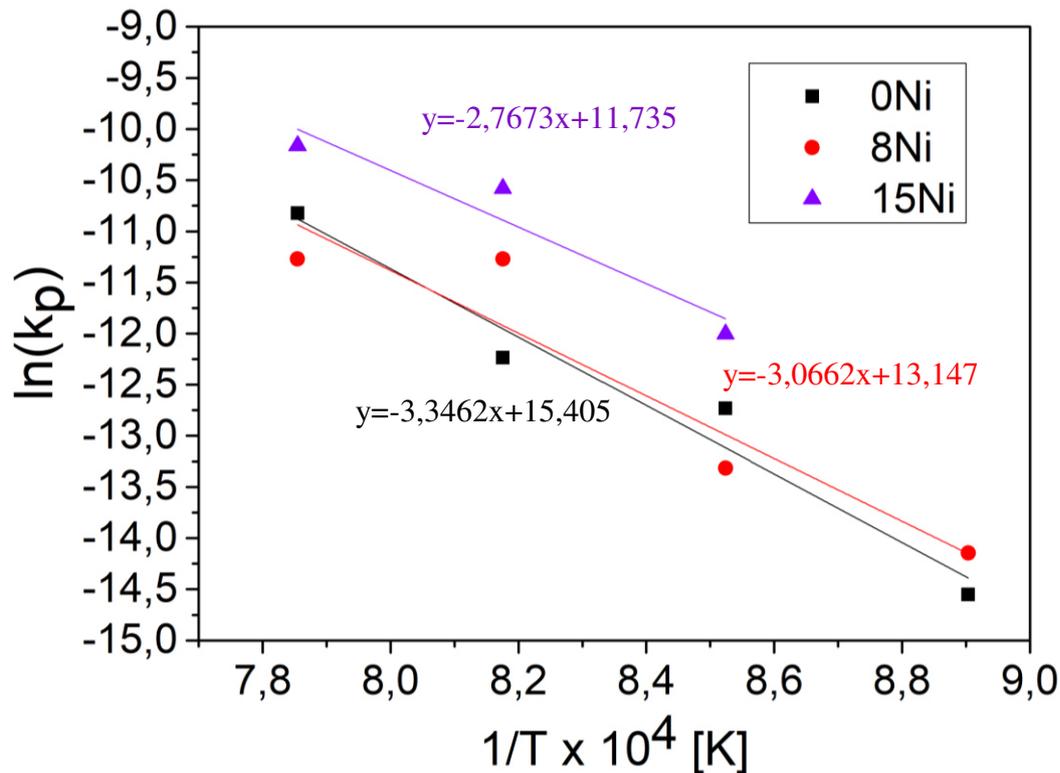


Abbildung 5.55: Ermittelte k_p -Werte in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die Legierungen Co-17Re-18Cr, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni.

Aus dem Arrhenius-Zusammenhang zwischen Temperatur und Diffusionskoeffizient (siehe Gleichung (2.36)) lässt sich die Aktivierungsenergie für die Cr-Diffusion bestimmen. Die zugehörigen Werte der Aktivierungsenergie für die analytisch ermittelten Cr-Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die erhöhte Cr-Diffusivität bei steigender Ni-Konzentration mit verringerten Aktivierungsenergien einhergeht. Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Aktivierungsenergie ist die Abnahme der Solidustemperatur durch die Ni-Zugabe. Cahoon und Sherby postulierten folgende phänomenologische Formel für die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Gitter-Selbstdiffusion reiner Elemente in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur [145]:

$$Q = RT_m(16 + V) \quad (5.2)$$

Darin stellt T_m die Schmelztemperatur dar, und V nimmt den Wert 1 für krz-Strukturen, 2 für hdp-Strukturen und 3 für kfz-Strukturen an. Ein Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Aktivierungsenergien verschiedener krz-, hdp- und kfz-Elemente zeigt eine gute Übereinstimmung. Allerdings ist nicht bekannt, dass dieser oder ein ähnlicher Zusammenhang auch auf Legierungen anwendbar ist.

Omorì et al. untersuchten experimentell den Effekt steigender Ni-Konzentrationen auf die Solidus- und Liquidustemperaturen ternärer Co-Cr-Ni-Legierungen und konnten eine Abnahme beider Temperaturen mit zunehmendem Ni-Gehalt feststellen [146]. Auch für das quaternäre Co-17Re-18Cr-xNi-System kann theoretisch mittels thermodynamischer Berechnungen ein solcher Effekt der Ni-Konzentration auf die Solidustemperatur nachgewiesen werden. Die berechneten Solidustemperaturen der Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen sind in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration in Tabelle 5.9 aufgelistet. Eine niedrigere Solidustemperatur ist mit geringeren Bindungsenergien zwischen den Atomen im Kristall verknüpft. Dies wirkt sich auf die Aktivierungsenergie aus und führt offensichtlich zu einem erhöhten Cr-Diffusionskoeffizienten. Der Effekt von Phasen- und Korngrenzen auf die Diffusionskoeffizienten kann vernachlässigt werden, da alle untersuchten Legierungen (nahezu) einphasig sind und ähnliche Korngrößen aufweisen.

Tabelle 5.9: Aktivierungsenergie für Cr-Diffusion bestimmt mittels der Temperaturabhängigkeit der analytisch berechneten Diffusionskoeffizienten und thermodynamische Berechnungen der Solidustemperatur der Legierungen Co-17Re-18, Co-17Re-18Cr-8Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni mithilfe der Software FactSage.

Legierung	Aktivierungsenergie für Cr-Diffusion [kJ/mol]	berechnete Solidustemperatur [°C]
Co-17Re-18Cr	311	1502
Co-17Re-18Cr-8Ni	309	1500
Co-17Re-18Cr-15Ni	250	1481

5.4 Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit einer Si-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Legierung

Aus den Ausführungen von Gorr und Wang geht hervor, dass Si großes Potential zeigt, die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht im ternären Co-17Re-xCr-System zu fördern [63, 71]. Mittels des nachfolgenden Kapitels soll geklärt werden, ob der synergetische Effekt von Cr/Si auch im Co-Re-Cr-Ni-System zum Tragen kommt. Dazu wurde die Legierungszusammensetzung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si gewählt, um zum einen den kombinierten Effekt von Ni und Si auf das Oxidationsverhalten herauszustellen und zum anderen durch Vergleiche mit der zugehörigen Si-freien Legierung den reinen, isolierten Effekt von Si identifizieren zu können. Daher wurden für diese Legierung die Versuchsbedingungen analog zu denen der Si-freien Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni aus Kapitel 5.3.2 gewählt. Wie oben bereits erwähnt, wurde diese

Legierungszusammensetzung Co-17Re-18Cr-15Ni gezielt als Referenz für den legierungstechnischen Ansatz einer kombinierten Ni- und Si-Zugabe ausgewählt. Zum einen ergibt sich aus diesem Cr- und Ni-Gehalt eine für Hochtemperaturanwendungen vorteilhafte Mikrostruktur und zum anderen ist die Ni-Konzentration hoch genug, so dass ein positiver Effekt von Ni auf das Oxidationsverhalten zum Tragen kommt.

Moderate Temperaturen (800°C + 900°C)

In Abbildung 5.56(a) sind die Kinetikkurven der Legierung mit 2 At.% Si für 100h Oxidation bei 800°C und 900°C an Luft illustriert. Die absoluten Masseänderungen gemessen nach einer Oxidationszeit von 100h bei 800°C und 900°C der Si-haltigen sowie der Si-freien Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung sind in Abbildung 5.56(b) gegenübergestellt. Bei 800°C ist das Oxidationsverhalten der Si-haltigen und der zugehörigen Si-freien Legierung sehr ähnlich, welches sich in einem ähnlichen Masseverlust widerspiegelt. Aus Abbildung 5.56(a) ist erkennbar, dass die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei 800°C einen kontinuierlichen Masseverlust aufweist, welcher aus der Verdampfung von Re-Oxiden resultiert. Vergleicht man diesen Oxidationsverlauf mit demjenigen der Si-freien Legierung aus Abbildung 5.43, so ist erkennbar, dass die Si-Zugabe bei dieser Temperatur keinen besonders markanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten ausübt. Bei 900°C zeigt die Legierung mit 2 At.% Si einen geringen anfänglichen Masseverlust und einen nahezu horizontalen Verlauf der Oxidationskinetik nach 20h Oxidationszeit. Insgesamt ergibt sich ein deutlich geringerer Masseverlust nach 100h im Vergleich zur Si-freien Legierung (siehe Abbildung 5.56(b)), sodass bei dieser Temperatur ein positiver Effekt von Si erkennbar wird.

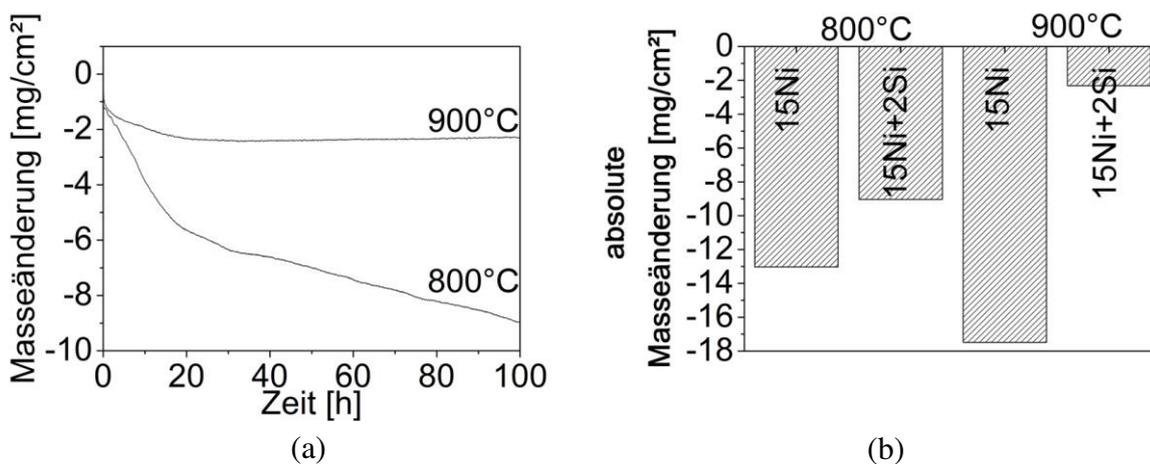
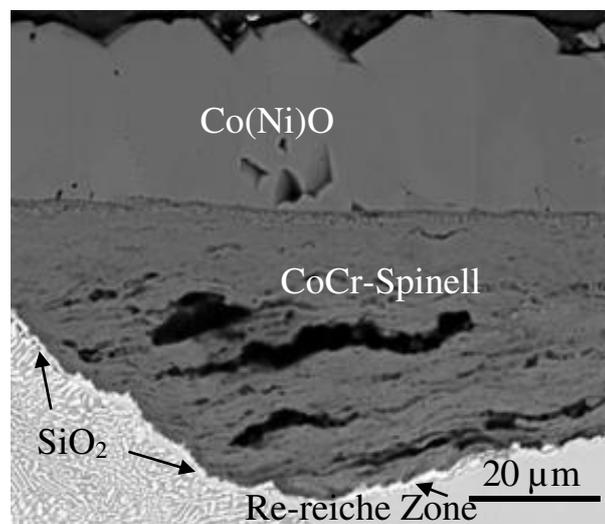
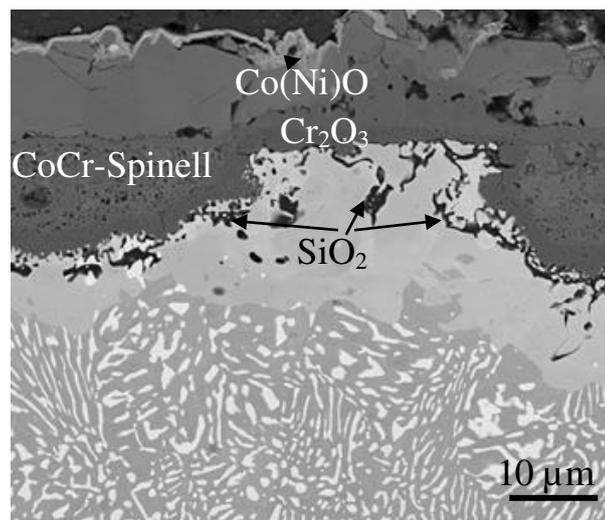


Abbildung 5.56: (a) Thermogravimetrisch gemessene Oxidationskinetiken der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si während 100h Oxidation bei 800°C und 900°C und (b) Vergleich der absoluten Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach 100h Oxidation an Luft bei 800°C und 900°C.

Die Querschliffaufnahmen der für 100h bei 800°C und 900°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si sind in Abbildung 5.57(a) und (b) dargestellt. Bei einer Temperatur von 800°C bildet sich eine mehrlagige Oxidstruktur bestehend aus einer äußeren Co(Ni)O-Schicht, einer darunterliegenden Ni-dotierten Co-Cr-Spinellschicht und ein paar wenigen inneren SiO₂-Ausscheidungen aus. Ein Vergleich mit Abbildung 5.44(b) zeigt, dass sich im Gegensatz zur Si-freien Legierung keine Co₃O₄-Schicht gebildet hat, aber zusätzliche SiO₂-Partikel im Inneren entstanden sind. Nach 100h Oxidation bei 900°C besteht die Oxidschicht aus einer äußeren Co(Ni)O-Schicht, einer Zwischenschicht aus Ni-dotiertem Co-Cr-Spinell, einer kontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht angrenzend an das metallische Substrat sowie inneren SiO₂-Ausscheidungen.



(a)



(b)

Abbildung 5.57: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei (a) 800°C und (b) 900°C.

Abbildung 5.58(a) zeigt das mittels thermodynamischer Berechnungen ermittelte Phasendiagramm für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi-O₂ bei 800°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Si-Konzentration unter Ausschluss der Oxidphase Co₂SiO₄. Dieses Oxid wurde bewusst nicht in den Berechnungen betrachtet, da es durch Reaktion von amorphem SiO₂ mit Co-Oxid entsteht und mittels in situ XRD nachgewiesen werden kann, dass während Hochtemperaturauslagerung bei 800°C und 1000°C sowie Abkühlung auf RT kristallines SiO₂ vom Typ Quartz und Cristobalit auf der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si vorliegt (siehe Abbildung 9.1 im Anhang). Des Weiteren kann kein Co₂SiO₄ auf den oxidierten Proben der Si-haltigen Legierung gefunden werden. Anhand des Phasendiagramms aus Abbildung 5.58(a) wird deutlich, dass das Oxid Co₃O₄ bei hohen Sauerstoffpartialdrücken sowohl für das Si-freie als auch Si-haltige Co-17Re-18Cr-15Ni-System stabil ist. Zudem ist bekannt, dass Co₃O₄ erst bei ca. 1170K zu CoO umwandelt [124]. XRD-Untersuchungen der für 100h bei 800°C an Luft oxidierten Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung weisen ebenfalls das Vorhandensein von Co₃O₄ auf der Probenoberfläche nach. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 5.58(b) illustriert. Die auftretenden Pt-Peaks im Röntgendiffraktogramm stammen vom Pt-Draht, welcher zur Befestigung der Probe im Ofen diente und bewusst aufgrund der instabil und porös wirkenden Oxidschicht nicht entfernt wurde. Die Querschliffuntersuchungen der für 100h bei 800°C oxidierten Si-haltigen Legierung zeigen an einigen Stellen Abplatzungen der Oxidschicht, sodass die Co₃O₄-Schicht vermutlich während der Abkühlung abgeplatzt ist.

Aufgrund der Porosität der einzelnen Oxidschichten (Co₃O₄, Co(Ni)O, Co-Cr-Spinell in Abbildung 5.57(a)) und der wenigen inneren SiO₂-Ausscheidungen kann die Bildung gasförmiger Re-Oxide nicht unterbunden werden, sodass bei 800°C ein kontinuierlicher Masseverlust resultiert. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf 900°C führt zur Ausbildung einer zusätzlichen, kontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht unterhalb der Spinellschicht und bewirkt eine vermehrte Ausbildung innerer SiO₂-Partikel zu einer diskontinuierlichen SiO₂-Schicht (siehe Abbildung 5.57(b)). In der Cr₂O₃-Schicht auf der Si-haltigen Legierung können (im Vergleich zur Si-freien Legierung) keine Re-Partikel festgestellt werden. Die Re-freie und kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht in Kombination mit einer diskontinuierlichen SiO₂-Schicht verbessert die Oxidationsresistenz der Legierung und hemmt die Verdampfung von Re-Oxiden. Die experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, dass sich der positive Effekt von Si ebenfalls in den Diffusionseigenschaften von Cr niederschlägt und die Diffusivität von Cr erhöht. Indizien dafür sind die Re-freie Cr₂O₃-Schicht sowie ein erhöhter Anteil an σ -Phase bei 900°C.

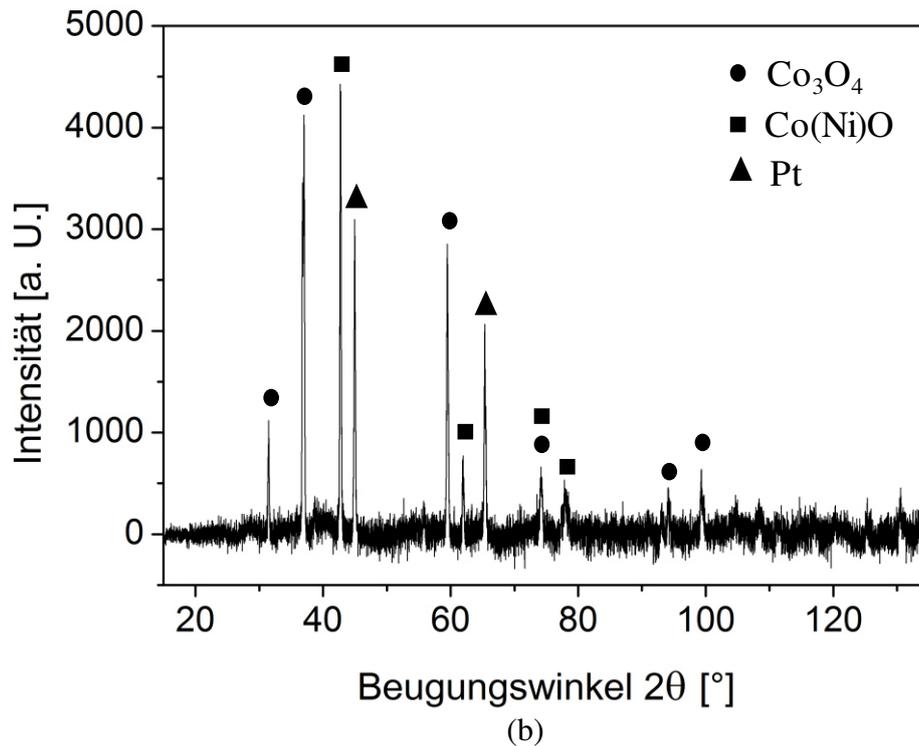
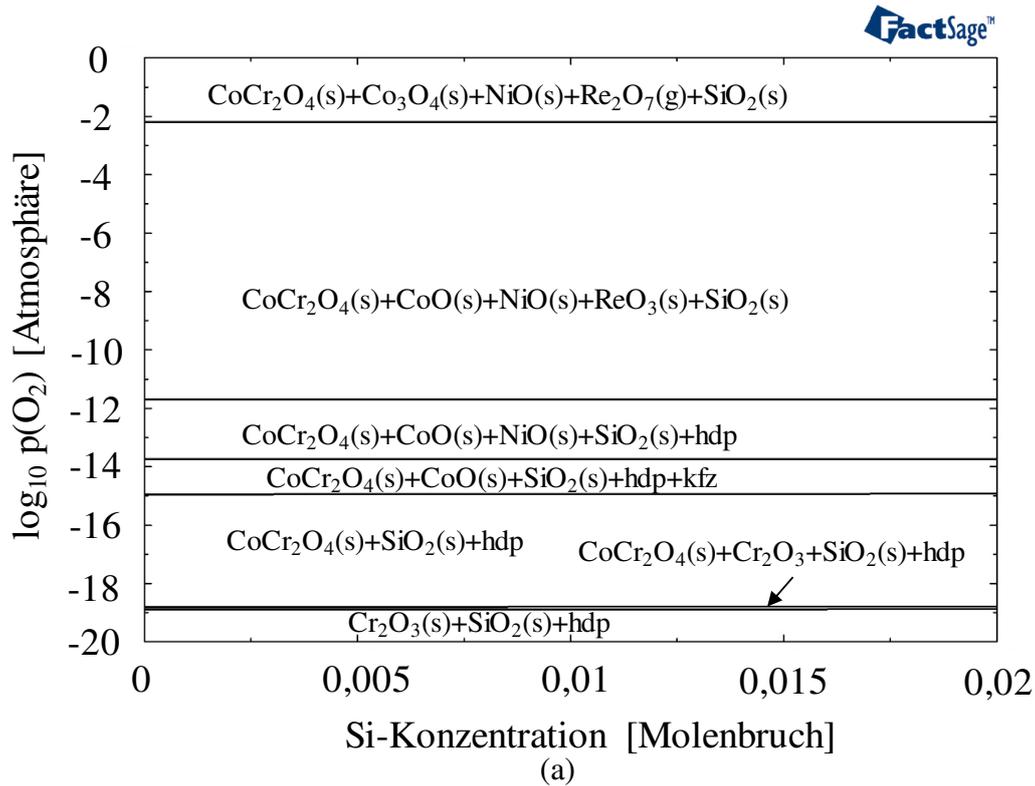


Abbildung 5.58: (a) Thermodynamische Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks über die Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi unter Ausschluss der Phase Co₂SiO₄ bei 800°C mithilfe des Programms FactSage und (b) Röntgendiffraktogramm der für 100h bei 800°C oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.

In zahlreichen Arbeiten wurde ein positiver Effekt der SiO_2 -Partikel auf das Wachstum der Cr_2O_3 -Schicht festgestellt, indem diese als Keimbildungsstellen für Cr_2O_3 fungieren [69, 147, 148]. Dieser Mechanismus scheint hier ebenfalls anwendbar zu sein. Zusätzlich stellen die SiO_2 -Partikel weitere partielle Diffusionsbarrieren dar, die den Metallatom-Auswärtstransport bremsen und somit zu einem verbesserten Oxidationsverhalten beitragen.

Erhöhte Temperaturen (1000°C + 1100°C)

In Abbildung 5.59 sind die Oxidationskinetiken der Si-haltigen sowie der Si-freien Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung, aufgenommen für 100h bei 1000°C und 1100°C an Luft, dargestellt. Anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen wird deutlich, dass die Si-haltige Legierung bei 1000°C im anfänglichen Oxidationsstadium einen etwas höheren Masseverlust zeigt, während bei 1100°C der Masseverlust ähnlich ist zur Si-freien Legierung. Die anschließende positive Steigung der Oxidationskurven scheint bei diesen beiden Legierungen für beide Versuchstemperaturen nahezu gleich zu sein.

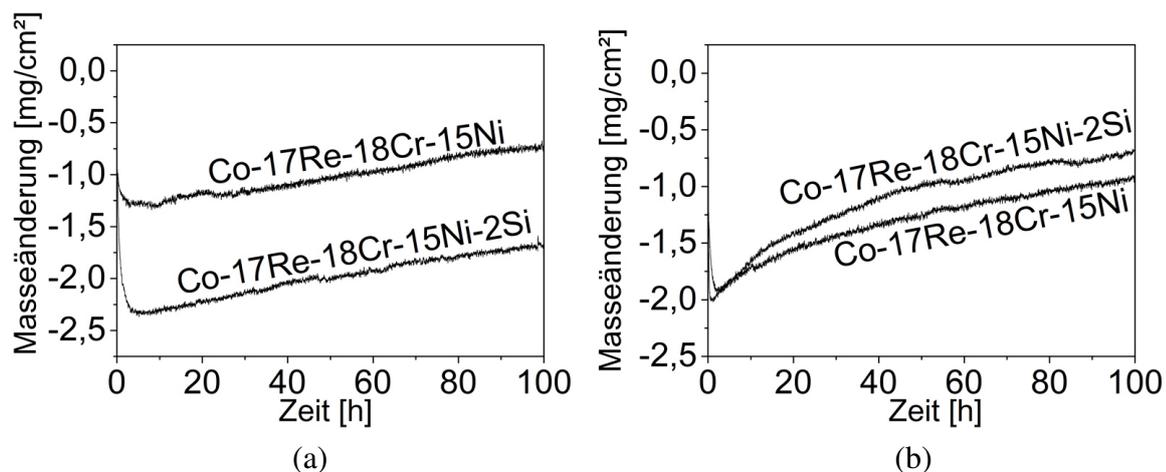


Abbildung 5.59: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si für 100h an Luft bei (a) 1000°C und (b) 1100°C.

Aus Kapitel 5.2.4 ist bekannt, dass die Legierung mit 2 At.% Si nach der Homogenisierung einen marginal höheren Volumenanteil der σ -Phase aufweist als die zugehörige Si-freie Legierung. Die schlechte Oxidationsresistenz der σ -Phase konnte sowohl in Arbeiten von Gorr et al. [62] als auch im Kapitel 5.3.1 experimentell nachgewiesen werden. Daraus lässt sich ableiten, dass unterschiedlich hohe Volumenanteile der σ -Phase das Oxidationsverhalten der untersuchten Legierungen beeinflusst. Um den Effekt der σ -Phase auf die Oxidationsresistenz der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si herauszustellen, wurde eine Probe vor dem Oxidationsversuch für 1h bei

1000°C wärmebehandelt, um einen höheren σ -Phasenanteil hervorzurufen. Die zugehörige Mikrostruktur, die aus dieser Wärmebehandlung resultiert, ist in Abbildung 5.60(a) dargestellt. Vergleicht man Abbildung 5.60(a) mit der Mikrostrukturaufnahme der Legierung nach der Homogenisierung in Abbildung 5.23(a) und (b), wird der durch die Wärmebehandlung hervorgerufene erhöhte σ -Phasenanteil deutlich. Im Anschluss an die Wärmebehandlung wurde die Probe ebenfalls für 100h an Luft bei 1000°C oxidiert und die zugehörige Kinetikkurve zeigt Abbildung 5.60(b). Vergleicht man die Oxidationskinetik der Si-haltigen Legierung nach der Homogenisierung mit derjenigen nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung wird der schädliche Effekt der σ -Phase auf das Oxidationsverhalten, besonders während der transienten Oxidation, deutlich. Da die zusätzlich wärmebehandelte Probe mehr σ -Phase besitzt, ist von σ -Partikeln, welche sich an der metallischen Substratoberfläche befinden, eine vermehrte Re-Oxid-Verdampfung zu erwarten. Dies zeichnet sich in einem verstärkten Masseverlust ab. Zudem reduziert die Bildung der σ -Phase den Cr-Gehalt in der Matrix, sodass die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht verlangsamt wird und mehr Re-Oxid verdampfen kann.

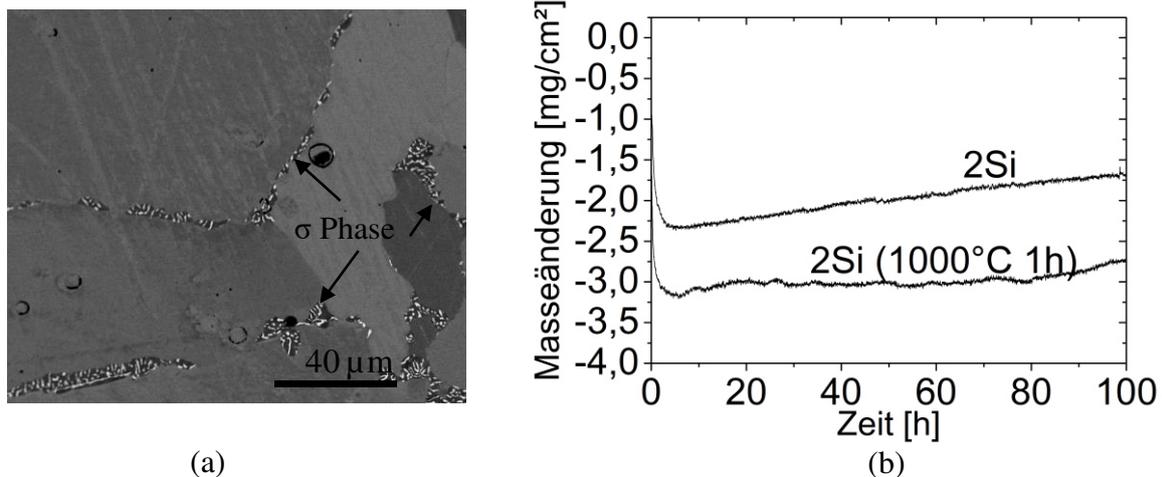


Abbildung 5.60: (a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung von 1h bei 1000°C und (b) Vergleich der thermogravimetrischen Masseänderungen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach einer Standardwärmebehandlung (Homogenisierung) und nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung für 1h bei 1000°C während 100h Oxidation bei 1000°C an Luft.

Die Oxidschichten, die sich innerhalb 100h an Luft bei 1000°C und 1100°C auf der Oberfläche der Si-haltigen Legierung gebildet haben, stimmen vom Aufbau her mit demjenigen überein, der bei einer Versuchstemperatur von 900°C beobachtet wurde. Das bedeutet, es bildet sich eine mehrlagige Oxidschicht aus einer äußeren $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht, einer darunterliegenden Ni-dotierten Co-Cr -Spinellschicht und einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht angrenzend an das metallische Substrat aus. Des Weiteren sind innere SiO_2 -Ausscheidungen unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht zu

finden. Mittels EDX-Untersuchungen der Oxidschicht, welche sich innerhalb 100h bei 1000°C ausgebildet hat, konnte nachgewiesen werden, dass sich das Cr_2O_3 überwiegend in der Nähe von SiO_2 -Partikeln bildet, welche offensichtlich Keimstellen für Cr_2O_3 darstellen und somit die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht fördern (siehe Abbildung 5.61).

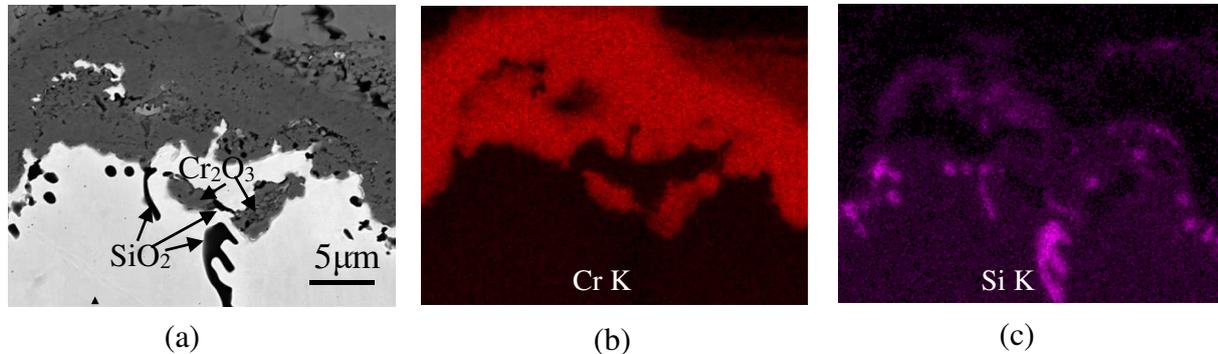


Abbildung 5.61: REM-EDX-Analyse der Querschliffaufnahme der für 100h bei 1000°C oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si: (a) BSE-Aufnahme, (b) Elementverteilungsbild von Cr und (c) Elementverteilungsbild von Si.

Aus den thermogravimetrischen Messungen geht hervor, dass der dominante Unterschied zwischen den Oxidationskinetiken der Si-haltigen und der Si-freien Legierung bei 1000°C im transienten Stadium auftritt (siehe Abbildung 5.59(a)). Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden diskontinuierliche Oxidationsversuche für 1h bei 1000°C durchgeführt. Die zugehörigen Oxidschichten, welche sich innerhalb 1h bei 1000°C auf der Legierung mit 2 At.% Si sowie der Si-freien Legierung gebildet haben, sind Abbildung 5.62 zu entnehmen. Beide Legierungen weisen mit Ausnahme der inneren Oxidation von Si die gleichen Oxidstrukturen auf. Es fällt allerdings auf, dass die Oxidschicht auf der Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung deutlich dünner ist und an manchen Stellen den typischen bereits oben beschriebenen mehrlagigen Charakter aufweist, während an anderen Stellen nur eine dünne äußere Co-Cr-Spinellschicht auf der Oberfläche beobachtet werden kann. Anhand dieser Querschliffaufnahmen wird sichtbar, dass die Si-Zugabe eine verminderte Oxidation des Basismetalls bewirkt. Demnach kann der Si-Effekt durchaus als positiv deklariert werden, da die Co/Ni-haltigen Oxidschichten auf der Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung wesentlich dünner sind im Vergleich zur Si-freien Referenzlegierung. Offensichtlich wirkt Si wie ein reaktives Element, welches die selektive Oxidation von Cr fördert und gleichzeitig die Oxidation des Basismetalls Co reduziert [67, 149].

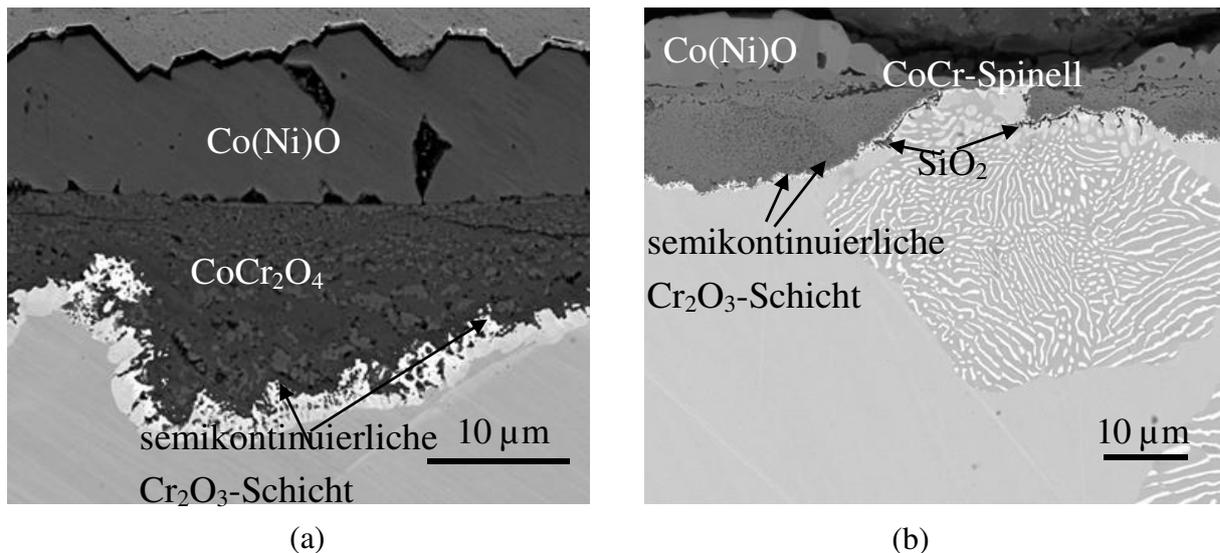


Abbildung 5.62: REM-Querschliffaufnahmen der für 1h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si.

Dieser reaktive-Element-Effekt erklärt auch den höheren gemessenen Masseverlust der Si-haltigen Legierung während der anfänglichen Oxidation. Denn die aufgenommene Masseänderung setzt sich zusammen aus dem Masseverlust, welcher durch die Verdampfung von Re-Oxiden verursacht wird, und der gleichzeitig auftretenden Massezunahme durch die Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Festkörper-Oxiden. Da die Si-haltige Legierung eine geringere Oxidation des Basismetalls zeigt, ist der damit einhergehende Massezuwachs reduziert. Außerdem weist die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si einen höheren Anteil an σ -Phase sowohl im Substrat als auch in der Nähe der Oxid/Substrat-Grenzfläche auf, sodass sich im Vergleich zur Si-freien Legierung im transienten Zustand der Oxidation mehr gasförmige Re-Oxide bilden können. Daraus resultiert, dass die Gesamtmasseänderung negativer ausfällt, da der Masseverlust in diesem Stadium dominiert.

Als weiteren Anhaltspunkt für die veränderten Oxidationseigenschaften gilt es die Auswirkungen von Si-Zusätzen auf den Diffusionskoeffizienten von Cr zu prüfen. Li und Gleeson stellten fest, dass Si-Zusätze den effektiven Interdiffusionskoeffizienten von Cr in Ni-Cr- und Ni-Cr-Co-Legierungen erhöhen [68]. Zur Identifikation eines Zusammenhangs zwischen der Cr-Diffusion und des Si-Zusatzes im Hinblick auf den Oxidationsprozess, wurden Linienkonzentrationsprofile unterhalb der Cr_2O_3 -Schichten in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si gemessen. Abbildung 5.63(a) und (b) zeigen die SE-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Si-freien und Si-haltigen Legierung. Das Konzentrationsprofil von Cr im oberflächennahen Bereich für die Si-freie Legierung nach 100h Oxidation bei 1000°C ist in Abbildung 5.63(c) aufgeführt und zeigt eine Verarmungszone von

etwa 15 μm Tiefe bevor die Cr-Konzentration wieder den nominellen Cr-Gehalt von 18 At.% erreicht. Eine Cr-Verarmung in der Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung manifestiert sich in der Auflösung der σ -Phase, welches in Abbildung 5.63(b) deutlich erkennbar ist. Die Tiefe der Verarmungszone entspricht in dieser Legierung in etwa der σ -freien Zone und ergibt einen Wert von ca. 30 μm , welche doppelt so groß ist wie die Verarmungszone der Si-freien Legierung. Li und Gleeson fanden heraus, dass eine schnellere Cr-Diffusion in Si-haltigen Legierungen mit einer tieferen Verarmungszone einhergeht [68]. Eine solche Wechselbeziehung kann durchaus auch für die Si-haltige Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung angenommen werden. Zusätzlich zu dem oben beschriebenen positiven Effekt von Si kann ferner geschlussfolgert werden, dass Si die Cr-Diffusion in der untersuchten Legierung beschleunigt.

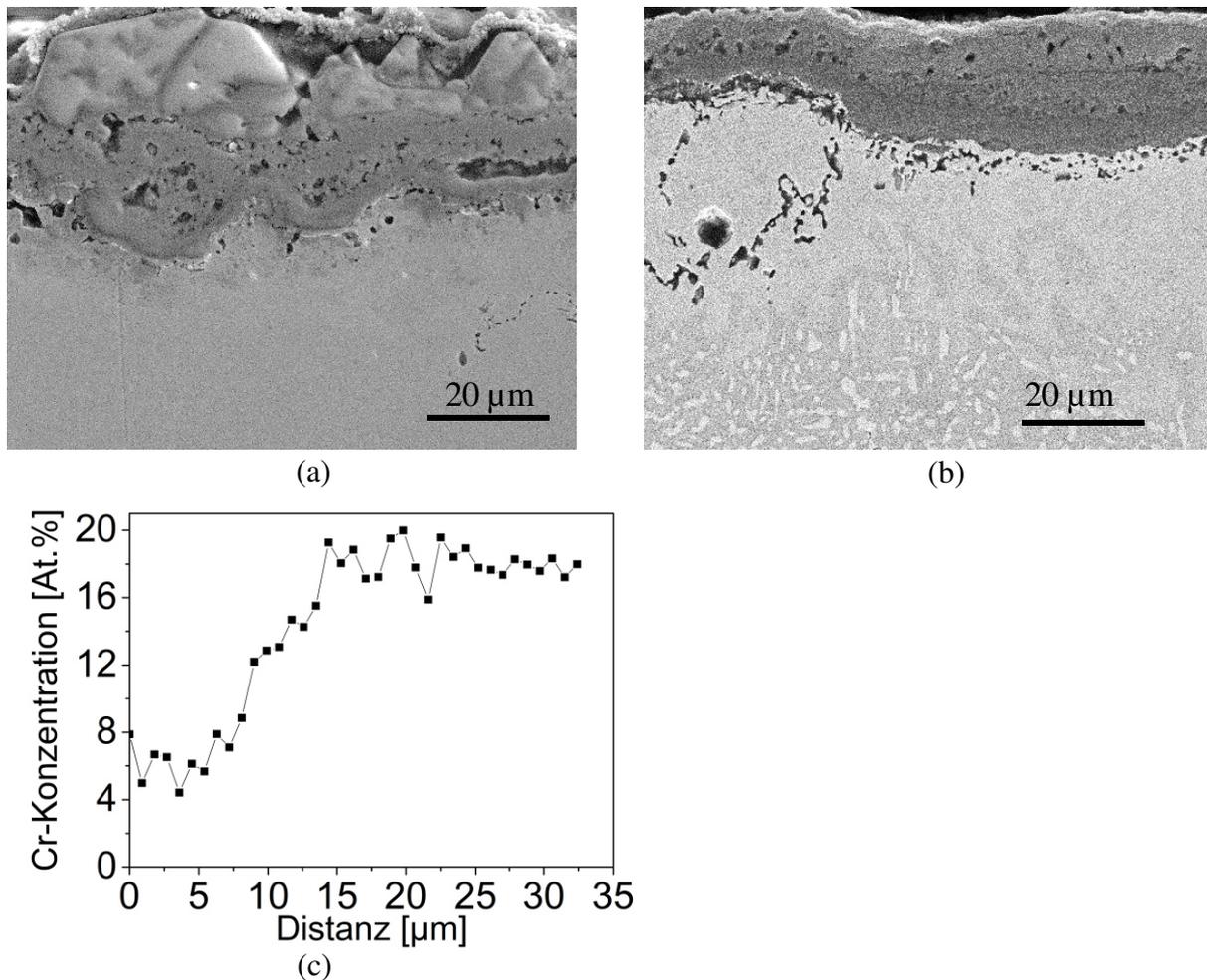


Abbildung 5.63: REM-Analysen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) SE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni, (b) SE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (c) mittels EDX gemessenes Cr-Konzentrationsprofil unterhalb der Oxidschicht in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni.

Um die Hypothese, dass Si das Oxidationsverhalten von Co-Re-Cr-Ni-Legierungen positiv beeinflusst, zu stützen, wurden weitere thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Die berechneten Werte der Cr-Aktivität in der hdp- und kfz-Phase bei 1000°C und 1295°C in Abhängigkeit von der Si-Konzentration sind in Abbildung 5.64 aufgelistet. Die Temperaturen wurden dabei gezielt ausgewählt, da 1000°C eine hier relevante Versuchstemperatur darstellt und bei 1295°C die σ -Phase nahezu nicht mehr stabil ist. Anhand dieser Berechnungen wird deutlich, dass Si die Aktivität von Cr in der Matrix erhöht. In beiden Legierungen sowie bei beiden Temperaturen ist die Cr-Aktivität in der hdp-Matrixphase höher als in der kfz-Phase. Auffällig ist, dass die Cr-Aktivität bei 1000°C in beiden Matrixphasen durch die Si-Zugabe nur gering erhöht wird (siehe Abbildung 5.64(a) und (b)), während bei höherer Temperatur der Effekt deutlich stärker ausgeprägt ist (siehe Abbildung 5.64(c) und (d)). Dieser Unterschied wird durch die Bildung der σ -Phase hervorgerufen. Laut thermodynamischer Berechnungen (siehe Abbildung 5.65) weist die Si-haltige Legierung bei 1000°C einen deutlich höheren Anteil an σ -Phase auf als die zugehörige Si-freie Legierung. Diese theoretische Betrachtung wird stark durch die experimentellen Ergebnisse untermauert (siehe Abbildung 5.63). Somit ist ein erheblicher Anteil an Cr in der σ -Phase gebunden. Im Gegensatz dazu kristallisiert sich bei 1295°C der reine positive Effekt von Si heraus, da bei dieser Temperatur nahezu keine σ -Phase existiert. Anhand der thermodynamischen Berechnungen ist erkennbar, dass Si die Aktivität von Cr deutlich erhöht, wenn die σ -Phase nicht vorhanden ist. Mithilfe dieser thermodynamischen Berechnungen ist es nun möglich, den komplexen Effekt von Si auf das Oxidationsverhalten der untersuchten Legierungen zu verstehen. Zusammengefasst kann man folgern, dass Si zum einen die Aktivität von Cr, besonders in der hdp-Phase, steigert, zum anderen stabilisiert Si die Cr-reiche σ -Phase und reduziert den Cr-Gehalt in der Matrix, was wiederum die Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht verlangsamt. Insgesamt überwiegt allerdings der positive Effekt von Si, sodass eine geringe Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit erzielt wird.

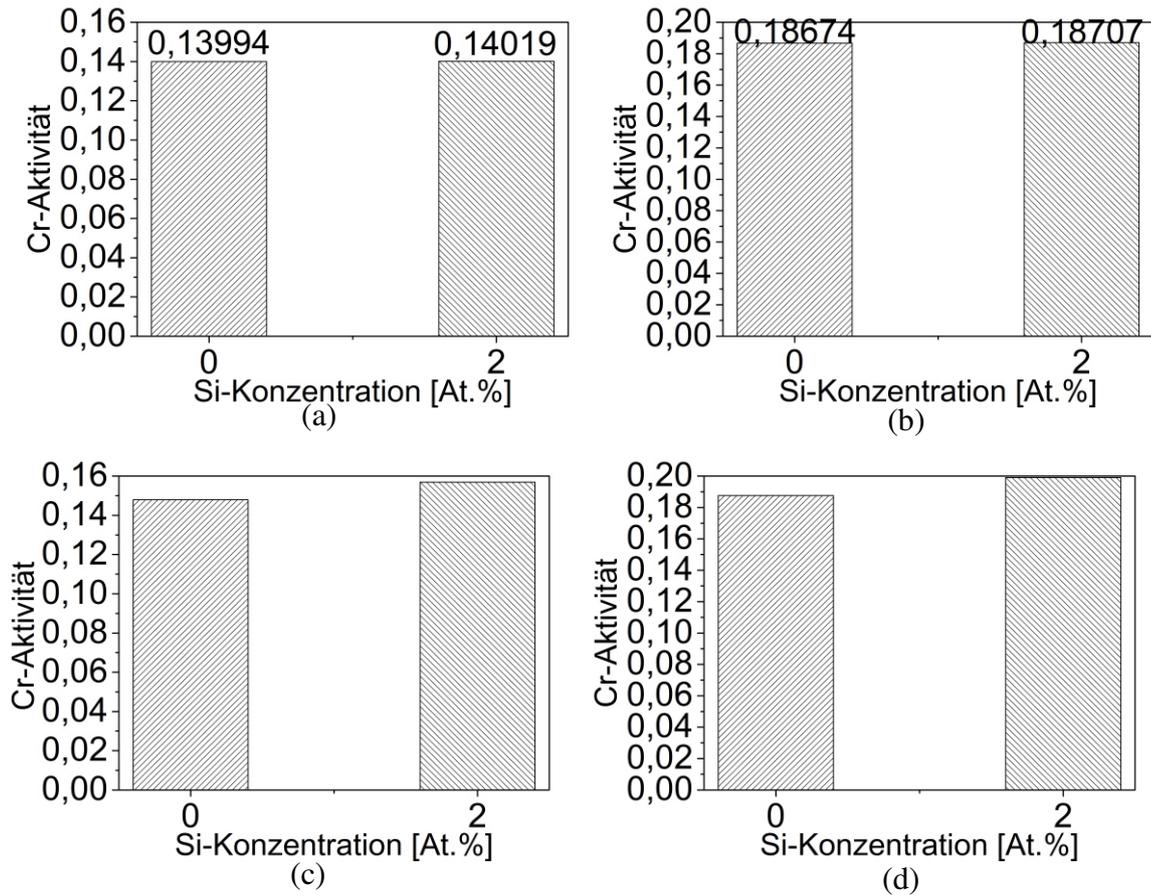


Abbildung 5.64: Thermodynamische Berechnungen der Cr-Aktivität in Abhängigkeit von der Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi in der kfz-Phase bei (a) 1000°C und (c) 1295°C und in der hdp-Phase bei (b) 1000°C und (d) 1295°C mithilfe der Software FactSage; alle Phasen (kfz, hdp und σ) sind in den Berechnungen aktiviert und berücksichtigt.

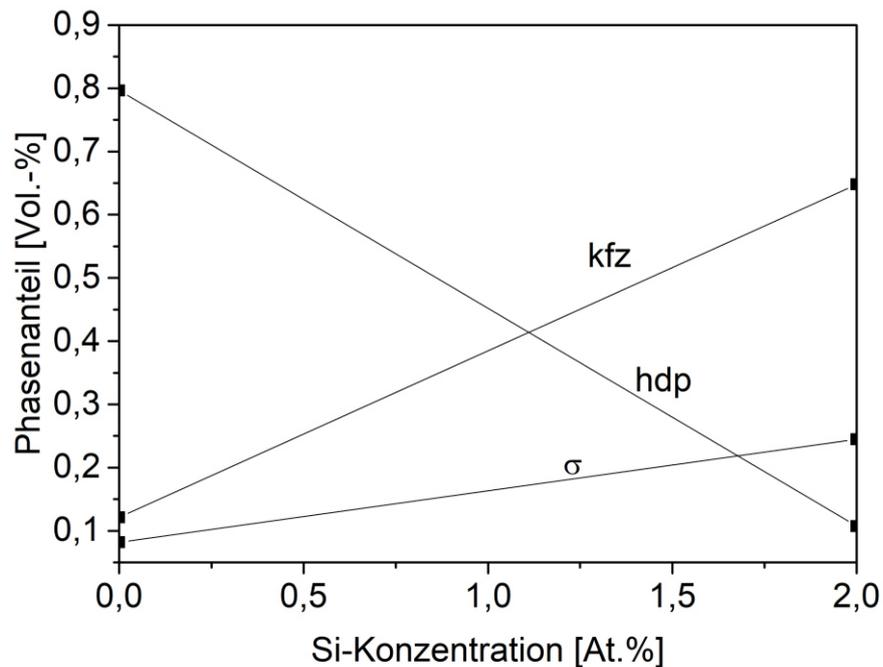


Abbildung 5.65: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Si-Konzentration für das System Co-17Re-18Cr-15Ni-xSi bei 1000°C mithilfe der Software FactSage.

5.5 Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit von Y-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass SiO₂-bildende Hochtemperaturlegierungen ein schlechtes Haftungsvermögen der Oxidschicht aufweisen und die Oxidschichten während der Abkühlung zum Abplatzen neigen [68, 149, 150]. In früheren Arbeiten an Co-Re-Cr-Si-Legierungen konnte ebenfalls festgestellt werden, dass erhöhte Si-Gehalte das Abplatzen der Cr₂O₃-Schicht während der Abkühlung verstärken [70]. Die isothermen Untersuchungen der Si-haltigen Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung in dieser Arbeit deuten zwar nicht auf eine Verschlechterung der Oxidschichthaftung aufgrund der Si-Zugabe hin, allerdings wird auch bei dieser Legierung das Abplatzen der Oxidschicht während der Abkühlung beobachtet. Schlechte Haftungseigenschaften der Oxidschicht beeinflussen das thermozyklische Oxidationsverhalten maßgeblich.

Es existieren zahlreiche Arbeiten, die den positiven Effekt von seltenen Erden, wie z.B. Y oder Hf, auf die Haftung der Cr₂O₃-Schicht belegen. Neben einer Verbesserung der Haftungseigenschaften, zeigen Y-haltige Legierungen geringere Oxidationsraten und eine Förderung der selektiven Oxidation von Cr [67, 151–156]. Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit der Effekt von Y-Zusätzen auf das Oxidationsverhalten untersucht. Zudem soll geklärt werden, ob der positive Effekt von Ni und Si mit demjenigen von Y kombiniert werden kann. Isotherme

Oxidationsversuche dienen dazu, den Effekt von Y auf das Oxidschichtwachstum, insbesondere die Cr_2O_3 -Bildung, herauszustellen. Mittels thermozyklischer Versuche soll der Effekt von Y auf die thermisch-mechanische Stabilität der Oxidschicht untersucht werden. Um die Wirkung von Y zu identifizieren, wird das isotherme und zyklische Oxidationsverhalten der Y-haltigen Legierungen mit dem der zugehörigen Y-freien Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si verglichen. Da sich in den vorausgegangenen Untersuchungen 1000°C als kritische Versuchstemperatur herauskristallisiert hat, bei der das Oxidationsverhalten markante Änderungen im Vergleich zu geringeren Temperaturen zeigt, wurden die Oxidationsversuche bezüglich des Y-Effektes ausschließlich bei dieser Temperatur durchgeführt. In den nachfolgenden Diagrammen der thermogravimetrischen Untersuchungen werden die Abkürzungen „2Si“, „2Si+0,1Y“ und „2Si+2Y“ für die Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y verwendet.

5.5.1 Oxidationsverhalten bei isothermer Versuchsführung

Abbildung 5.66 zeigt die Oxidationskinetiken der zwei Y-haltigen sowie der Y-freien Legierungen für 100h bei 1000°C an Luft. Auffällig ist, dass die Legierung mit 2 At.% Y ein deutlich verschlechtertes Oxidationsverhalten im Vergleich zu den beiden anderen Legierungen aufweist. Die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y erleidet innerhalb der ersten 20h einen starken, kontinuierlichen Masseverlust aufgrund der Verdampfung von Re-Oxiden. Im Anschluss daran flacht die Oxidationskinetik ab und verläuft nahezu horizontal. Im Gegensatz dazu verbessert eine Y-Zugabe von 0,1 At.% die Oxidationsbeständigkeit der Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung. Die Legierung mit 0,1 At.% Y weist im Anfangsstadium der Oxidation den geringsten Masseverlust auf und die Oxidationskurve zeigt nachfolgend einen leicht ansteigenden, positiven Verlauf. Das Oxidationsverhalten der Legierung mit 0,1 At.% Y ähnelt demjenigen der Y-freien Legierung, allerdings ist die Dauer und die Höhe des anfänglichen Masseverlustes deutlich geringer.

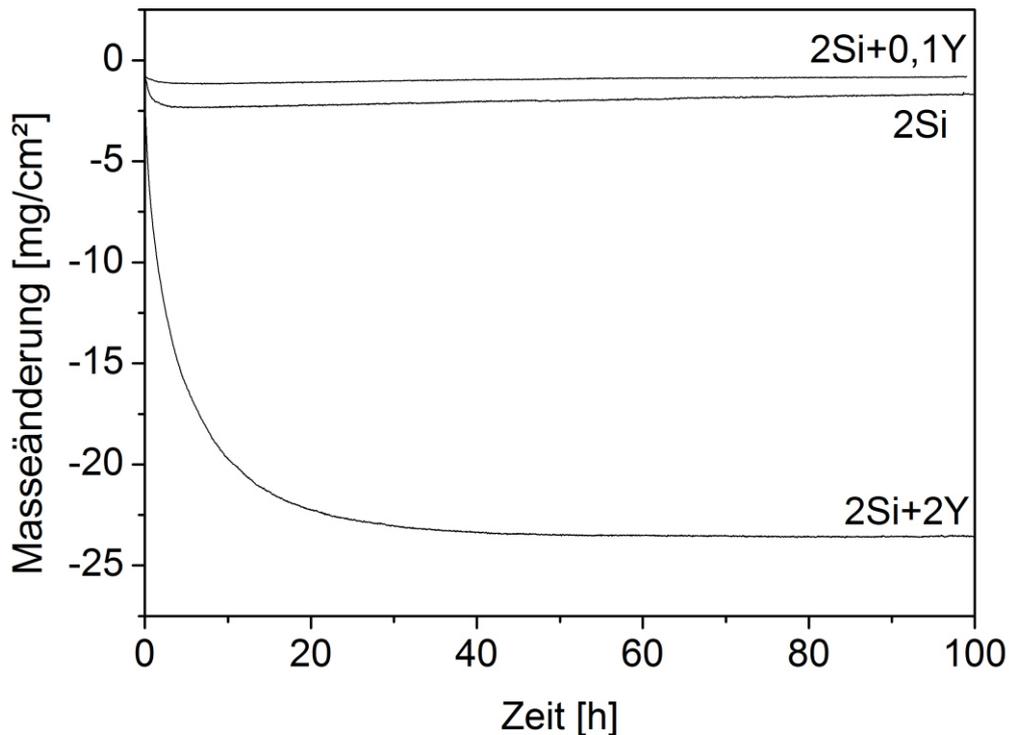


Abbildung 5.66: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y für 100h bei 1000°C an Luft.

Die zugehörigen Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y sind Abbildung 5.67 zu entnehmen. Auf der Legierung mit 0,1 At.% Y hat sich nach 100h nur eine sehr dünne Oxidschicht ausgebildet, die zum größten Teil aus einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche und inneren SiO_2 -Ausscheidungen besteht. An anderen Stellen ist der Oxidschichtaufbau mehrlagig und über der Cr_2O_3 -Schicht ist noch eine Spinell- sowie eine $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ -Schicht zu beobachten. Die Gesamtdicke der Oxidschicht auf der Legierung mit 0,1 At.% Y ist im Vergleich zu derjenigen auf der Y-freien Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung deutlich geringer. Zudem fällt auf, dass die inneren SiO_2 -Ausscheidungen in der Y-freien Legierung vermehrt direkt unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht zu finden sind, während in der Legierung mit 0,1 At.% Y die SiO_2 -Partikel ins Substratinnere ragen und sich vorrangig über die gesamte Zone unterhalb der Oxidschicht erstrecken, in der sich die σ -Phase aufgelöst hat. Außerdem scheint es, dass sich SiO_2 in früheren σ -Ausscheidungen bildet (siehe Abbildung 5.67(b)). Abbildung 5.67(c) und Abbildung 5.68 zeigen einen sehr inhomogenen Aufbau der Oxidschicht auf der Legierung mit 2 At.% Y, dessen Ausprägung stark vom darunterliegenden

Substrat abhängt. An manchen Stellen ist die Oxidschicht mehrlagig und sehr dick, während andere Regionen einen deutlichen geringeren Oxidationsangriff aufweisen. Der mehrlagige Oxidaufbau setzt sich aus einer äußeren Co(Ni)O -Schicht, einer darunterliegenden Ni-dotierten Co-Cr-Spinellschicht, einer Cr_2O_3 -Schicht an der Grenzfläche Oxid/Substrat sowie inneren SiO_2 -Ausscheidungen zusammen. In anderen Regionen besteht die Oxidschicht aus einer äußeren Co(Ni)O -Schicht, einer darunterliegenden Cr_2O_3 -Schicht und inneren $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Ausscheidungen. Dabei fällt auf, dass der Oxidationsangriff ins Innere an diesen Stellen viel geringer ausgeprägt ist. Außerdem ist die äußere Co(Ni)O -Schicht an einigen Stellen abgeplatzt.

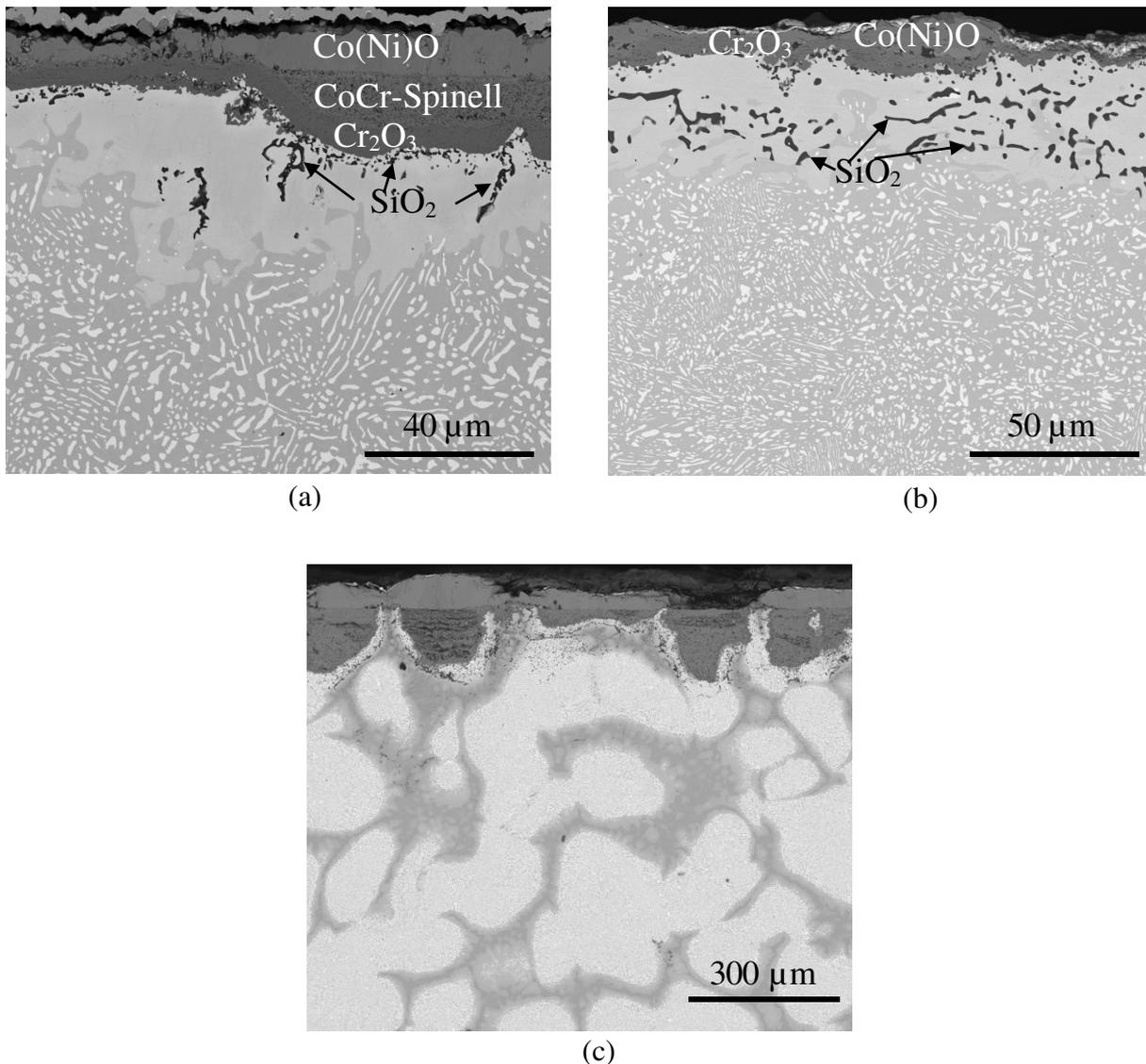


Abbildung 5.67: REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und (c) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y.

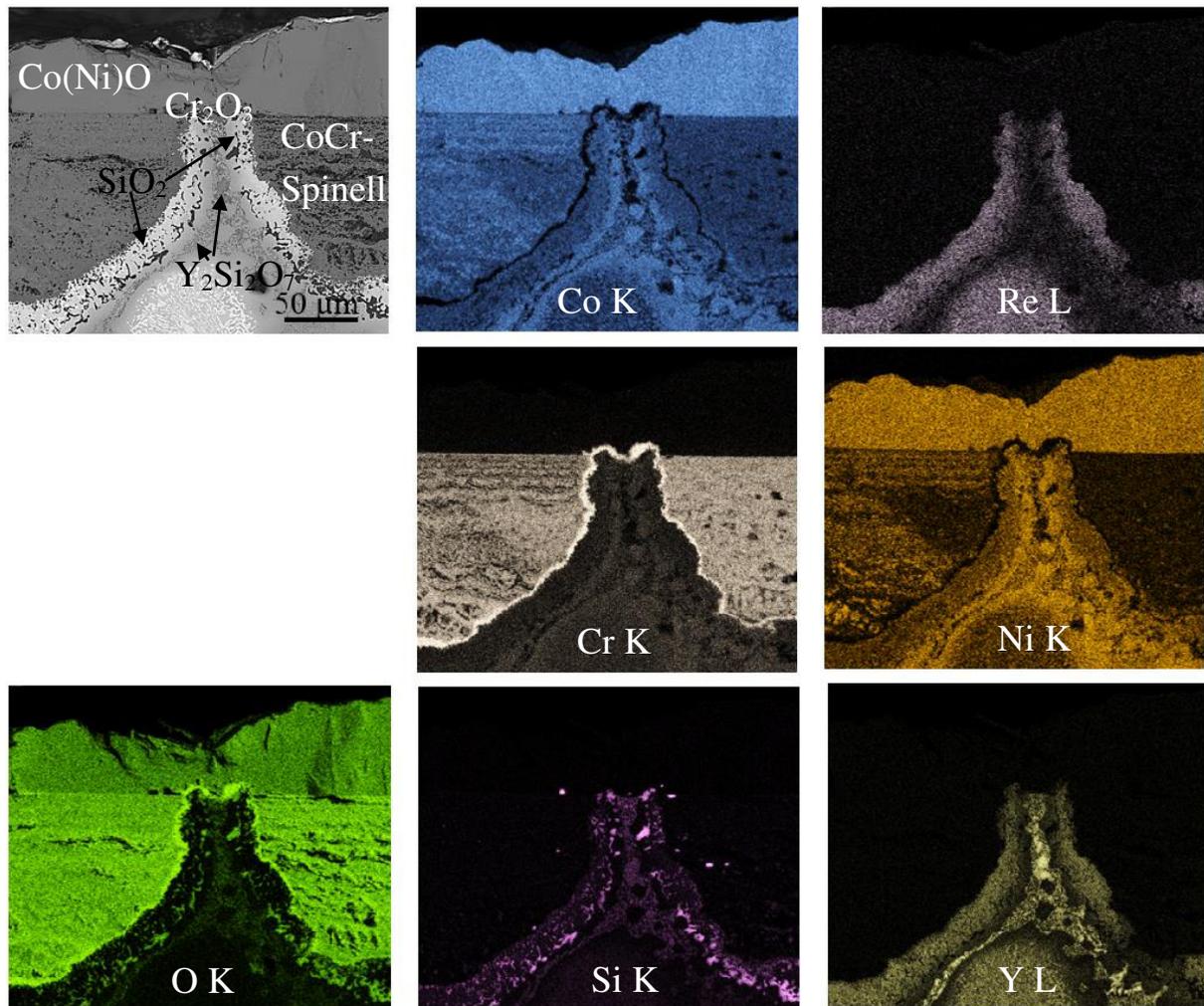


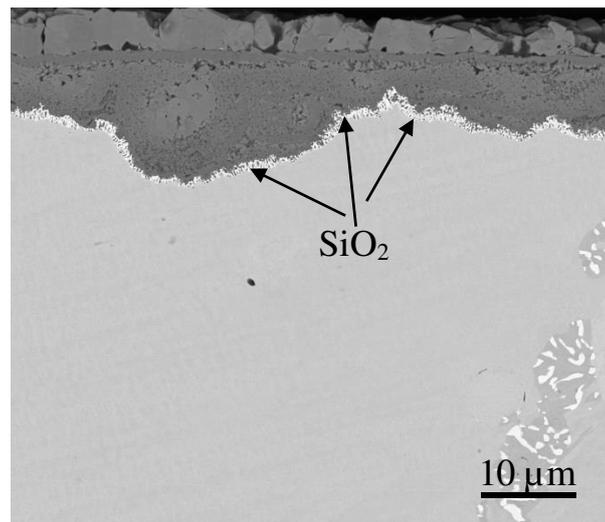
Abbildung 5.68: REM-Querschliffaufnahme und zugehörige Elementverteilungsbilder der für 100h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y.

Die mehrphasige Mikrostruktur der Legierung mit dem höchsten Y-Gehalt von 2 At.% bewirkt einen inhomogenen Oxidationsangriff, der in Y-reichen Regionen die Bildung dünnerer Oxidschichten hervorruft. Außerdem scheint in diesen Bereichen die Bildung einer Cr₂O₃-Schicht beschleunigt, da sich keine Co-Cr-Spinellschicht ausgebildet hat und die Co(Ni)O-Schicht wahrscheinlich aus der transienten Oxidation resultiert. Y verbessert dementsprechend lokal das Oxidationsverhalten.

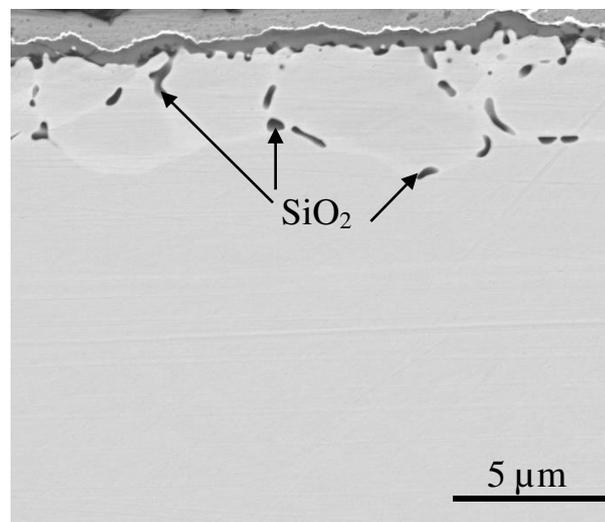
Ein solch positiver Effekt von Y in Kombination mit Si auf das Oxidationsverhalten konnte auch in Mo-Si-B-Legierungen nachgewiesen werden. Dabei reduziert Y im anfänglichen Stadium der Oxidation das Verdampfen von MoO₃, und Y₂O₃-Partikel wirken als Keimstellen für SiO₂. Die Reaktion von Y₂O₃ und SiO₂ führt zur Bildung von Y₂Si₂O₇, welches die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff hemmt [157]. Ein ähnliches Verhalten scheint in den Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-

Legierungen aufzutreten. Y fängt den Sauerstoff ab und reagiert zusammen mit SiO_2 zu $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Dadurch wird die Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs reduziert und die Bildung von Re-Oxiden gehemmt. Zudem wirken Y_2O_3 -Partikel möglicherweise auch in den hier untersuchten Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-xY-Legierungen als Keimstellen für SiO_2 , welche wiederum als Keimstellen für Cr_2O_3 fungieren und die selektive Oxidation von Cr fördern. Aufgrund der geringen Y-Löslichkeit in Co ist allerdings keine homogene Y-Verteilung in der Matrixphase ohne Bildung intermetallischer Verbindungen möglich, woraus die ungleichmäßigen Oxidschichten auf der Legierung mit 2 At.% Y hervorgehen. Des Weiteren sind die restlichen Elemente ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen Phasen ungleichmäßig im Substrat verteilt, was bedeutet, dass auch der Cr-Fluss zur Grenzfläche ungleichmäßig ist. So ist an Substratregionen mit erhöhtem Re- aber reduziertem Cr-Gehalt (hellgraue Substratbereiche) ein verstärkter Oxidationsangriff zu erkennen, da der geringere Cr-Gehalt lokal eine langsamere Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht bedingt.

Aus den thermogravimetrischen Messungen in Abbildung 5.66 ist ersichtlich, dass sich das Oxidationsverhalten der Y-freien Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-Legierung und der Legierung mit 0,1 At.% Y im anfänglichen Oxidationsstadium deutlich voneinander unterscheidet und zu Beginn der Oxidation der positive Effekt von Y in Kraft tritt. Deshalb wurden diskontinuierliche Oxidationsversuche für 1h bei 1000°C an Luft durchgeführt, um den Effekt von Y im Anfangsstadium der Oxidation zu identifizieren. Die Querschliffaufnahmen der für 1h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y sind in Abbildung 5.69 dargestellt. Anhand dieser Aufnahmen wird deutlich, dass eine Y-Zugabe von 0,1 At.% eine verstärkte Bildung innerer SiO_2 -Partikel, d.h. größere SiO_2 -Ausscheidungen im Vergleich zur Y-freien Legierung, und eine deutlich geringere Oxidation des Basismetalls zu Beginn der Oxidation hervorruft. Aus den vorherigen Untersuchungen der Y-freien Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-Legierung geht hervor, dass SiO_2 -Partikel als Keimstellen für Cr_2O_3 fungieren und die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht fördern. Dieser Mechanismus kann offensichtlich auch auf die Y-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen übertragen werden. Die größeren SiO_2 -Ausscheidungen stellen gleichzeitig größere Keimstellen für die Cr_2O_3 -Bildung dar, welche ein laterales Zusammenwachsen zu einer kontinuierlichen Schicht begünstigen und somit die selektive Oxidation von Cr fördern. Dies ermöglicht eine schnellere Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht, sodass die Verdampfung von Re-Oxiden schneller gehemmt und ein geringerer Masseverlust detektiert wird.



(a)



(b)

Abbildung 5.69: REM-Querschliffaufnahmen der für 1h bei 1000°C an Luft oxidierten Legierungen: (a) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und (b) Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y.

Ein ähnliches Verhalten konnte auch in Ni-Cr- Y_2O_3 - und Fe-Cr-Si-Y-Legierungen beobachtet werden [149, 158]. Alternativ kann das verbesserte Oxidationsverhalten der Legierung mit 0,1 At.% Y auch durch den Effekt von Y als reaktives Element erklärt werden, welcher sich in einer Reduktion der Oxidation des Basismetalls äußert und die selektive Oxidation von Cr fördert [67]. Zudem ist auch die größere Zone der inneren Oxidation von Si in der Legierung mit 0,1 At.% Y (siehe Abbildung 5.69(b)) ein Indiz für den reaktive-Element-Effekt von Y. Denn reaktive Elemente sollen die Sauerstoff-Einwärtsdiffusion zur Bildung innerer Oxide verstärken [151].

5.5.2 Oxidationsverhalten bei zyklischer Versuchsführung

Bei der zyklischen Versuchsführung wurde ein steiler Temperaturtransient von 1000°C auf RT gewählt, um die Haftungseigenschaften der Oxidschichten auszutesten. Dabei wurden die Proben abwechselnd für 1h bei 1000°C oxidiert und danach für 15min bis RT abgekühlt. Diese alternierende Temperaturführung wurde für 10 Zyklen durchlaufen. Die detektierten Masseänderungen der Y-freien und Y-haltigen Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen während der zyklischen Oxidationsversuche sind in Abbildung 5.70 aufgeführt. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse der isothermen Versuchsführung in diesem Diagramm integriert.

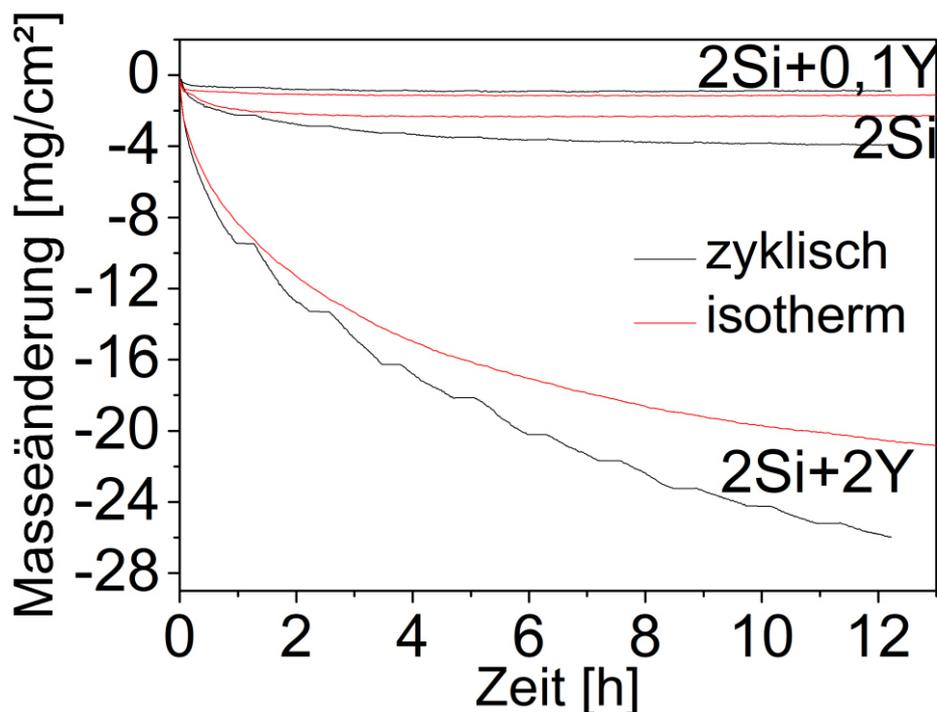


Abbildung 5.70: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Masseänderungen der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y bei isothermer und zyklischer Versuchsführung an Luft bei 1000°C.

Die zyklischen Oxidationsversuche zeigen den gleichen Trend, bei einem Vergleich des Oxidationsverhaltens der Legierungen untereinander, wie die isothermen. Das bedeutet, dass die Legierung mit 0,1 At.% Y erneut die besten Oxidationseigenschaften aufweist und eine höhere Y-Konzentration von 2 At.% das schlechteste Oxidationsergebnis mit starkem Masseverlust hervorruft. Die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y zeigt ein nahezu identisches Oxidationsverhalten unabhängig von der Versuchsführung (isotherm oder zyklisch), während für die Y-freie Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung und für die Legierung mit 2 At.% Y stärkere Masseverluste bei den zyklischen Versuchen detektiert werden. Zudem wirkt sich eine zyklische Versuchsführung

negativ auf die Oxidationsbeständigkeit dieser beiden Legierungen aus, da stetig ansteigende Masseverluste aufgezeichnet werden. Jedoch flachen die Oxidationskurven der beiden Legierungen mit zunehmender Oxidationszeit ab. In den zyklischen Oxidationskurven aller Legierungen werden vereinzelt geringe Masseverluste während der Abkühlphase gemessen, die auf Abplatzungen während der Abkühlung zurückzuführen sind.

Abbildung 5.71 zeigt die Querschliffaufnahmen der oxidierten Legierungen nach einer zyklischen Versuchsführung mit 10 Zyklen. Die Oxidschichtstrukturen auf den untersuchten Legierungen sind vom Aufbau her identisch mit denjenigen, die bei einer isothermen Versuchsführung beobachtet wurden. Jedoch können auf der Y-freien Legierung und der Legierung mit 2 At.% Y nicht überall kontinuierliche Cr_2O_3 -Schichten festgestellt werden, sondern teilweise ist die Cr_2O_3 -Schicht nur semikontinuierlich ausgeprägt. Im Falle der Legierung mit 0,1 At.% Y ähnelt die Oxidschichtdicke sowie die Tiefe der inneren Oxidation von Si den Werten, die aus Abbildung 5.67 für die isotherme Oxidation für 100h ermittelt werden können. Im Gegensatz dazu sind die Oxidschichten auf der Legierung mit 2 At.% Y und der Y-freien Legierung nach den zyklischen Versuchen mit einer Gesamtversuchszeit von etwa 12h dicker als nach 100h isothermer Oxidation. Ein Vergleich der einzelnen Oxidschichten offenbart, dass allerdings nur die porösen Oxide des Basismaterials, d.h. $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ und Co-Cr-Spinell, während der zyklischen Oxidationsversuche stärker gewachsen sind. Vergleicht man die Querschliffaufnahmen der oxidierten Legierungen nach zyklischer und isothermer Versuchsführung, zeigen sich auf den zyklisch oxidierten Proben der Legierung mit 2 At.% Y sowie der Y-freien Legierung verstärkt Abplatzungen der Oxidschicht. Dies kann für die Legierung mit der geringsten Y-Konzentration von 0,1 At.% nicht beobachtet werden. Demnach deuten die experimentellen Analysen darauf hin, dass eine Y-Zugabe von 0,1 At.% eine Verbesserung der Haftungseigenschaften der Oxidschicht hervorruft.

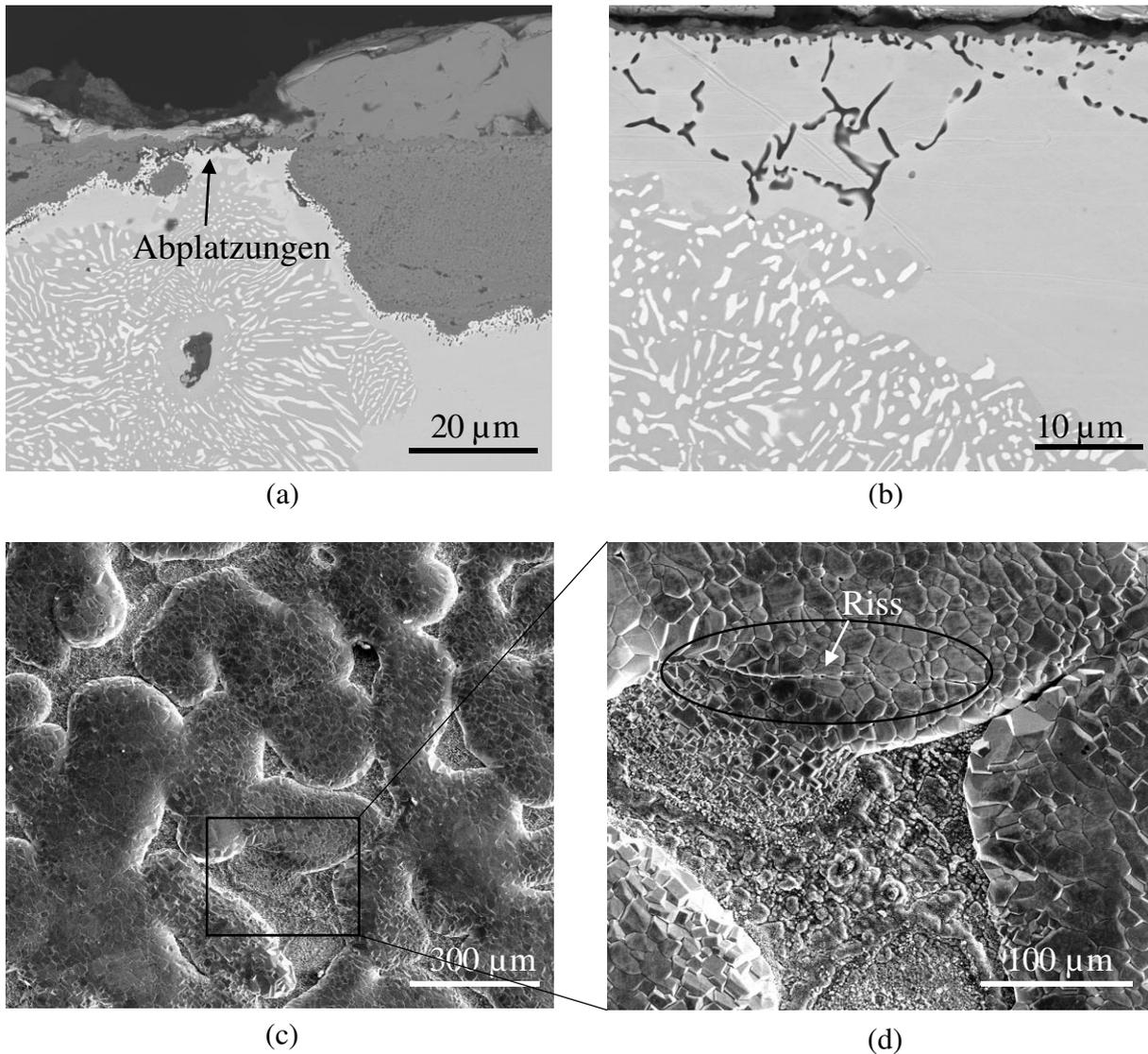


Abbildung 5.71: REM-Analysen der oxidierten Legierungen nach den zyklischen Oxidationsversuchen bei 1000°C: (a) BSE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, (b) BSE-Querschliffaufnahme der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y, (c) und (d) SE-Oberflächenaufnahmen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y.

Da die isotherme und zyklische Oxidationskinetik für die Legierung mit 0,1 At.% Y annähernd übereinstimmen (siehe Abbildung 5.70), scheint es, dass nahezu keine Abplatzungen während der Abkühlung auftreten und somit das Oxidationsergebnis beeinflussen. Eine mögliche Ursache für die verbesserten Haftungseigenschaften stellen die ins Innere ragenden SiO_2 -Ausscheidungen dar, die aufgrund ihrer Verzweigung möglicherweise eine Art Verklammerungseffekt hervorrufen. Die Y-freie Legierung scheint verschlechterte Haftungseigenschaften der Oxidschicht zu besitzen, da nach den Versuchen, besonders nach der zyklischen Versuchsführung, vermehrt Abplatzungen auftreten. Die detektierten Masseverluste während den Abkühlphasen in der zyklischen Oxidationskinetik dieser Legierung bestätigen dies. Aus den Querschliffaufnahmen der zyklisch oxidierten Y-freien Legierung ist erkennbar, dass in manchen Bereichen auch Teile der Cr_2O_3 -

Schicht abplatzen, welches das Oxidationsverhalten drastisch beeinflusst (siehe Kennzeichnung in Abbildung 5.71(a)). Aufgrund der bereits stattgefundenen Cr_2O_3 -Bildung während der vorherigen Heizphase(n) ist das Substrat unterhalb der Oxidschicht an Cr verarmt. Daraus entsteht ein verringerter und vermutlich auch unzureichender Cr-Fluss zur Grenzfläche, der eine semikontinuierliche Ausprägung der Cr_2O_3 -Schicht bewirkt. Die fehlende Schutzwirkung der Cr_2O_3 -Schicht aufgrund der Semikontinuität kann die Bildung gasförmiger Re-Oxide nicht unterbinden und führt zu einem kontinuierlichen Masseverlust.

Das im Vergleich zur isothermen Oxidation verschlechterte zyklische Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y kann ebenfalls durch das Abplatzen von Oxidschichten während der Abkühlung erklärt werden. Obwohl die thermogravimetrischen Messungen geringe Masseverluste während des Abkühlens zeigen, fallen diese in den Kinetikkurven aufgrund des starken Masseverlustes durch die Verdampfung von Re-Oxiden kaum auf. Vermutlich sind die Abplatzraten mit geringen Masseverlusten verbunden, welche das Gesamtergebnis der Masseänderung dementsprechend nur wenig beeinflussen. Auch geringfügige Abplatzungen, die jedoch bis an die Substratoberfläche reichen, bieten dem angreifenden Gas Zutritt zur blanken Metalloberfläche, sodass sich vermehrt flüchtige Re-Oxide bilden können und ein stärkerer Masseverlust entsteht. Ist ein Teil der bereits gebildeten Cr_2O_3 -Schicht abgeplatzt, kann die Neubildung von Cr_2O_3 bzw. die Regeneration dieser Schutzschicht aufgrund der Cr-Verarmung unterhalb der Oxid/Substrat-Grenzfläche verlangsamt ablaufen. Dies würde auch die semikontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht erklären, welche in den Querschliffaufnahmen der zyklisch oxidierten Legierung mit 2 At.% Y festgestellt wurde (siehe oben).

6 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit, d.h. der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente Ni, Cr, Si und Y sowie der Elementkombinationen auf die Mikrostruktur und das Oxidationsverhalten von Co-17Re-Basislegierungen, zusammengefasst und bewertet. Die im Rahmen dieser Arbeit erworbenen Ergebnisse werden zudem mit früheren Ergebnissen an Ni-freien Co-17Re-xCr(-ySi)-Legierungen verglichen. Auf dieser Basis können die Mikrostrukturen und Oxidationsmechanismen vergleichend diskutiert und die Rolle von Ni herausgestellt werden. Zudem lässt sich so ein Zusammensetzungsbereich der erforderlichen Cr- und Ni-Konzentration ableiten, mit welchem eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit erlangt und der positive Effekt von Ni optimal ausgeschöpft werden kann. Abschließend erfolgt unter Berücksichtigung aller Einflüsse und Synergien die Festlegung einer optimalen Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y, welche die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.

6.1 Effekt der chemischen Zusammensetzung auf die Mikrostruktur

6.1.1 Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (i) Die Zugabe von Ni stabilisiert die kfz-Matrixphase und führt dazu, dass mit steigender Ni-Konzentration die $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ Phasentransformation zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

Die mikrostrukturellen Untersuchungen verdeutlichen den starken Stabilisationseffekt von erhöhten Ni-Konzentrationen auf die kfz-Kristallstruktur. Abbildung 6.1 zeigt die Auswirkungen der Zugabe von 1,0 At.% verschiedener Legierungselemente auf die $\epsilon \rightarrow \gamma$ Transformationstemperatur in Co in Abhängigkeit von deren Löslichkeit in kfz-Co. Daran wird deutlich, dass geringe Ni-Konzentrationen die Transformationstemperatur nur gering herabsetzen (hier 1,0 At.% Ni bewirkt eine Herabsetzung um 20°C). Erhöhte Ni-Konzentrationen, wie z.B. 25 At.%, rufen in Co-17Re-xCr-Legierungen jedoch einen drastischeren Effekt hervor, sodass die kfz-Phase bereits bei RT als stabile Phase vorliegt (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.4). Dies konnte in der Legierung Co-17Re-23Cr-25Ni festgestellt werden, die nach der Homogenisierung fast vollständig die kfz-Struktur und nur noch einen geringen hdp-Anteil von etwa 2 Vol.% aufweist.

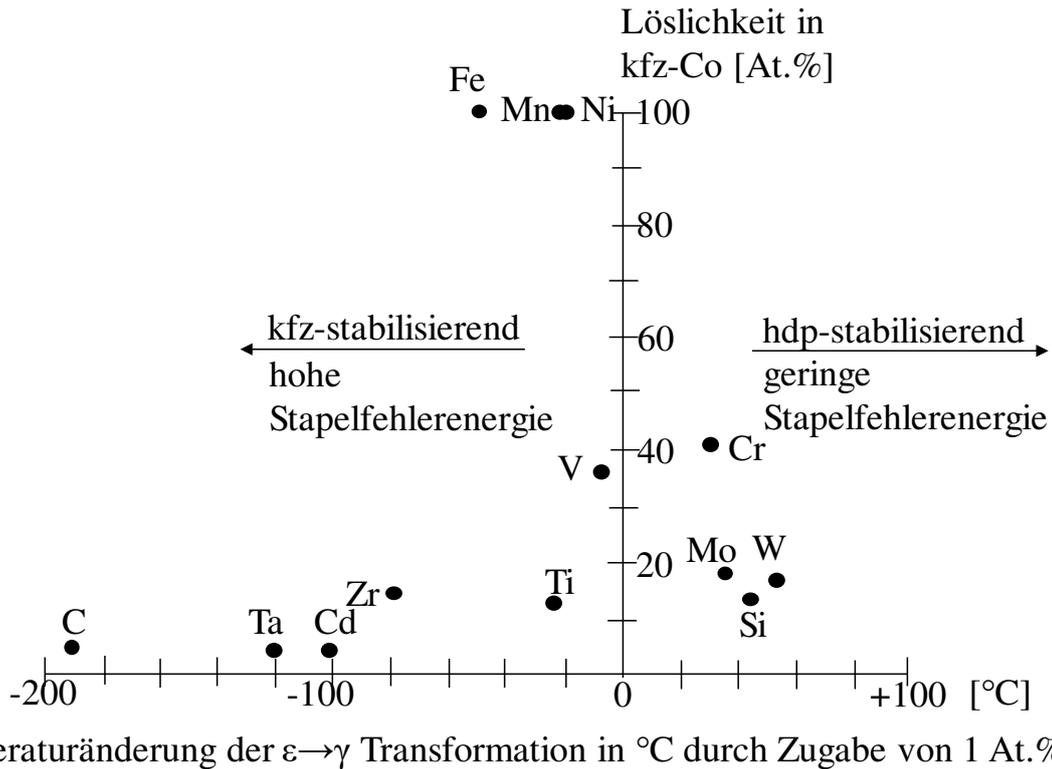


Abbildung 6.1: Temperaturänderung der $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformationstemperatur durch Zugabe von 1 At.% verschiedener Legierungselemente in Co in Abhängigkeit von der Löslichkeit in kfc-Co nach [114].

In mehreren Arbeiten ist der $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformationsprozess näher untersucht und beschrieben worden [107, 159–161]. Die kristallographischen Beziehungen, dass die kfc-(111)-Ebene parallel zur hdp-(0001)-Ebene und die kfc-[1 $\bar{1}$ 0]-Richtung parallel zur hdp-[11 $\bar{2}$ 0]-Richtung ist, bedingen, dass die martensitische $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformation mit einer geringen Wärmetönung verbunden ist [107, 162]. Zudem tritt im Falle binärer Co-Ni-Legierungen durch die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformation keine Änderung des Gitterparameters auf [162]. In den Co-Re-Cr-Ni-Legierungen tritt die Phasentransformation jedoch gleichzeitig (z.B. Co-17Re-23Cr-15Ni) bzw. im Anschluss an die Bildung der σ -Phase auf (z.B. Co-17Re-23Cr-8Ni). Dies bewirkt das Auftreten von lokalen Elementanreicherungen bzw. -abreicherungen, d.h. ein Großteil an Cr und Re ist in der σ -Phase gebunden, während die Matrixphase in der direkten Umgebung der σ -Phase an Co und Ni angereichert ist. Die Abreicherung der Matrix an Cr und Re sowie die lokale Anreicherung an Co und Ni führen neben einer Änderung des Gitterparameters (kfc-1 und kfc-2) auch zu einer Stabilisierung der kfc-Phase. Demnach handelt es sich dabei um voneinander abhängige Prozesse, sodass mit der Phasentransformation der Matrix eine Änderung des Gitterparameters einhergeht, welcher durch die veränderten Elementkonzentrationen aufgrund der Ausscheidung der σ -Phase hervorgerufen wird.

(ii) Steigende Ni-Konzentrationen beschleunigen die Ausscheidungskinetik der σ -Phase.

Aus den Ausführungen in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 geht hervor, dass steigende Ni-Zusätze die Bildung der σ -Phase in den Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen beschleunigen. Die TEM-EDX-Untersuchungen haben gezeigt, dass die σ -Phase maßgeblich aus den Elementen Cr und Re besteht, sodass die Diffusion dieser beiden Elemente geschwindigkeitsbestimmend für den Ausscheidungsprozess der σ -Phase ist. In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass der Diffusionskoeffizient von Cr mit zunehmender Ni-Konzentration ansteigt. Zudem zeigen experimentelle und simulative Untersuchungen, dass Re in kfz-Ni schneller diffundiert als in kfz-Co [121, 163]. Analog zum Diffusionsverhalten von Cr in Ni und Co, kann in den Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen angenommen werden, dass mit steigender Ni-Konzentration auch die Diffusion von Re erhöht wird. Die somit resultierende schnellere Diffusion der beiden Elemente Cr und Re durch erhöhte Ni-Konzentrationen erklärt eine beschleunigte Bildung der σ -Phase.

6.1.2 Cr-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

(iii) Mit steigender Cr-Konzentration erhöht sich der Volumenanteil und die Solvustemperatur der σ -Phase.

Die Zugabe von 18 At.% bzw. 23 At.% Cr zum binären Co-17Re-System führt zur Entstehung der σ -Phase. Dabei ist die Höhe der Cr-Konzentration maßgeblich für die Existenz und den Volumenanteil der σ -Phase. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen deutlich geringere Anteile der σ -Phase aufweisen als die Co-Re-Cr-Ni-Legierungen mit 23 At.% Cr (siehe Abbildung 5.17). Auch für das Ni-freie Co-17Re-xCr-2Si-System kann ein ansteigender Volumenanteil der σ -Phase mit zunehmender Cr-Konzentration festgestellt werden [71]. Zudem besitzt die σ -Phase in den Co-Re-Cr-Ni-Legierungen mit einem geringen Cr-Gehalt von 18 At.% eine geringere Temperaturstabilität, sodass bei $\geq 1100^\circ\text{C}$ die Solvustemperatur erreicht ist. In den Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen hingegen ist die σ -Phase bis nahezu zur Liquidustemperatur stabil und besitzt eine deutlich höhere Solvustemperatur. Der Einfluss der Cr-Konzentration auf den (Temperatur)Existenzbereich der σ -Phase wurde mittels thermodynamischer Berechnungen untersucht. Abbildung 6.2 zeigt das berechnete quasibinäre Phasendiagramm für das Co-17Re-xCr-15Ni-System. Anhand der thermodynamischen Berechnungen ist deutlich erkennbar, dass eine steigende Cr-Konzentration die Temperaturstabilität der σ -Phase erhöht.

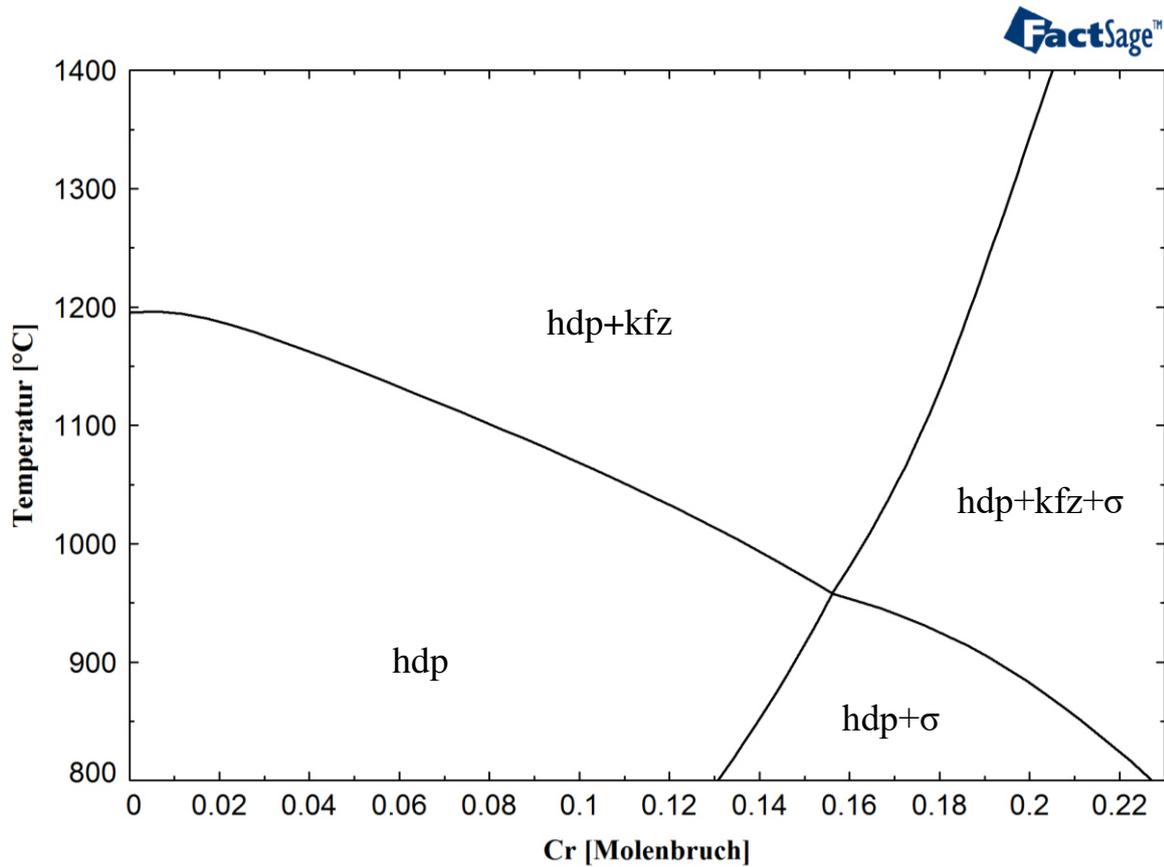


Abbildung 6.2: Quasibinäres Phasendiagramm für das Co-17Re-xCr-15Ni-System berechnet mithilfe der Software FactSage.

6.1.3 Kombierter Cr- und Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (iv) Ni reduziert die kritische Cr-Konzentration, die zur Bildung der σ -Phase benötigt wird.

Sowohl die thermodynamischen als auch experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die σ -Phase in den Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen stabil ist (siehe Kapitel 5.2.2 und 5.2.3), obwohl für das ternäre Co-17Re-xCr-System bei 1000°C eine höhere kritische Cr-Konzentration (> 18 At.%) für die Existenz der σ -Phase vorhergesagt wird [50]. Mittels thermodynamischer Berechnungen konnte nachgewiesen werden, dass für das Co-17Re-xCr-yNi-System bei 1000°C die kritische Cr-Konzentration zur Bildung der σ -Phase mit steigender Ni-Konzentration sinkt. Ursache für dieses Phänomen ist eine veränderte Elementbesetzung der Elementarzelle der σ -Phase durch den Ni-Zusatz. Die tetragonale Kristallstruktur der σ -Phase mit den fünf Wyckoff Positionen 2a, 4f, 8i₁, 8i₂ und 8j ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

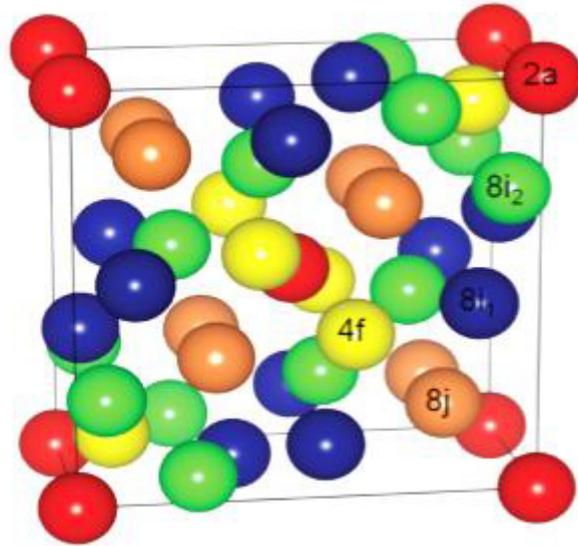


Abbildung 6.3: Tetragonale Kristallstruktur und Wyckoff Positionen der σ -Phase [95].

Crivello et al. [164] geben in ihrer Veröffentlichung die in Tabelle 6.1 gezeigten Elementbesetzungen der verschiedenen Wyckoff-Positionen für das binäre Cr-Re- und ternäre Cr-Re-Ni-System an. Anhand dieser Besetzungen wird deutlich, dass Ni im ternären Cr-Re-Ni-System Cr auf der $8i_2$ -Position vollständig substituiert und zudem auch auf der $2a$ -Position auftreten kann. Somit ist zur Bildung der σ -Phase eine geringere Cr-Konzentration notwendig, da Cr teilweise durch Ni substituiert wird. Dies scheint auf das quaternäre Co-Re-Cr-Ni-System übertragbar zu sein.

Tabelle 6.1: Elementbesetzungen der verschiedenen Wyckoff-Positionen der σ -Phase im Cr-Re- und Cr-Re-Ni-System [164].

System	2a	4f	$8i_1$	$8i_2$	$8j$
Cr-Re	Cr	Re	Re	Cr	Cr
	Cr	Re	Re	Cr	Re
Cr-Re-Ni	Cr	Re	Re	Ni	Cr
	Re	Re	Re	Ni	Cr
	Ni	Re	Re	Ni	Cr

- (v) Cr allein stabilisiert die hdp-Matrixphase in Co-17Re-Legierungen, wohingegen Cr in Verbindung mit Ni die kfz-Matrixphase stabilisiert.

Wie in Abbildung 6.1 erkennbar ist, stabilisieren Cr-Zusätze in Co die hdp-Matrixphase. Mit thermodynamischen Berechnungen konnte nachgewiesen werden, dass dies auch für das ternäre Co-17Re-xCr-System gilt und steigende Cr-Konzentrationen die $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ Transformations-temperatur erhöhen (siehe Abbildung 5.22(b)). In dieser Arbeit konnte allerdings festgestellt werden, dass steigende Cr-Konzentrationen in Verbindung mit einem Ni-Zusatz nicht die hdp-Phase, sondern die kfz-Phase in Co-17Re-Legierungen stabilisieren. Da Cr zu den hdp-stabilisierenden und Ni zu den kfz-stabilisierenden Elementen gehört, zeigen die beiden Elemente normalerweise ein gegensätzliches Verhalten in Bezug auf die Phasenstabilisierung. In gewissen Konzentrationsbereichen beider Elemente tritt jedoch eine Anomalie auf, sodass Cr in Kombination mit Ni das kfz-Phasenfeld erweitert. Diese Cr-Ni-Anomalie wurde bereits in austenitischen Stählen nachgewiesen und hängt mit einer Veränderung der Stapelfehlerenergie zusammen [165, 166]. Abbildung 6.4 zeigt die Stapelfehlerenergie in Abhängigkeit von der Cr- und Ni-Konzentration von Fe-Cr-Ni-Legierungen.

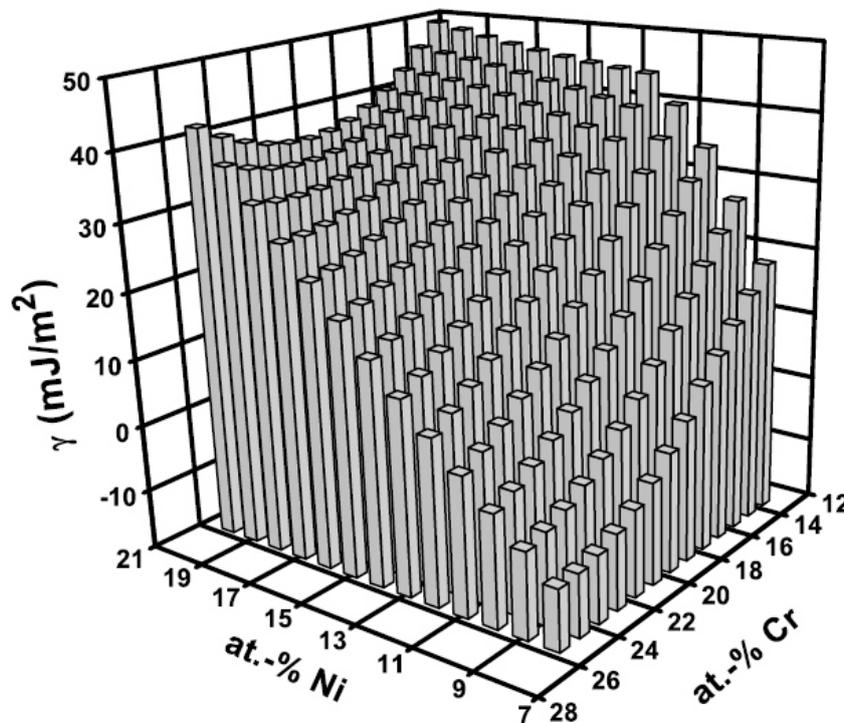


Abbildung 6.4: Stapelfehlerenergie in Abhängigkeit von der Cr- und Ni-Konzentration in Fe-Cr-Ni-Legierungen [166].

Aus der Arbeit von Olson und Cohen ist bekannt, dass die molare Gibbsche Enthalpieänderung der $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Transformation $\Delta G^{kfz \rightarrow hdp}$ proportional zur Stapelfehlerenergie ist [167]. Negative $\Delta G^{kfz \rightarrow hdp}$ Werte gehen mit geringen Stapelfehlerenergien einher und stabilisieren die hdp-Phase, während positive $\Delta G^{kfz \rightarrow hdp}$ Werte mit moderaten Stapelfehlerenergien verknüpft sind und die kfz-Phase stabilisieren [168–170]. Demnach bewirkt eine Absenkung der Stapelfehlerenergie auch eine Reduktion von $\Delta G^{kfz \rightarrow hdp}$, welche unmittelbar mit der Transformationstemperatur verknüpft ist. Steigende Cr-Konzentrationen in Kombination mit geringen Ni-Gehalten rufen eine Reduktion der Stapelfehlerenergie hervor. Dieser Effekt ändert sich allerdings bei Erreichen eines Ni-Gehaltes von circa 18 At.%, sodass nun auch steigende Cr-Zusätze $\geq 19-20$ At.% die Stapelfehlerenergie erhöhen (siehe Abbildung 6.4). Eine solche Cr-Ni-Anomalie ist auch im quasibinären Co-17Re-xCr-8Ni-Phasendiagramm in Abbildung 6.5 zu erkennen. Geringe Cr-Konzentrationen in Verbindung mit einem Ni-Gehalt von 8 At.% erhöhen die $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Transformationstemperatur. Bei Erreichen eines Cr-Gehaltes von circa 16 At.% ändert sich dieses Verhalten und die Transformationstemperatur sinkt mit höheren Cr-Konzentrationen.

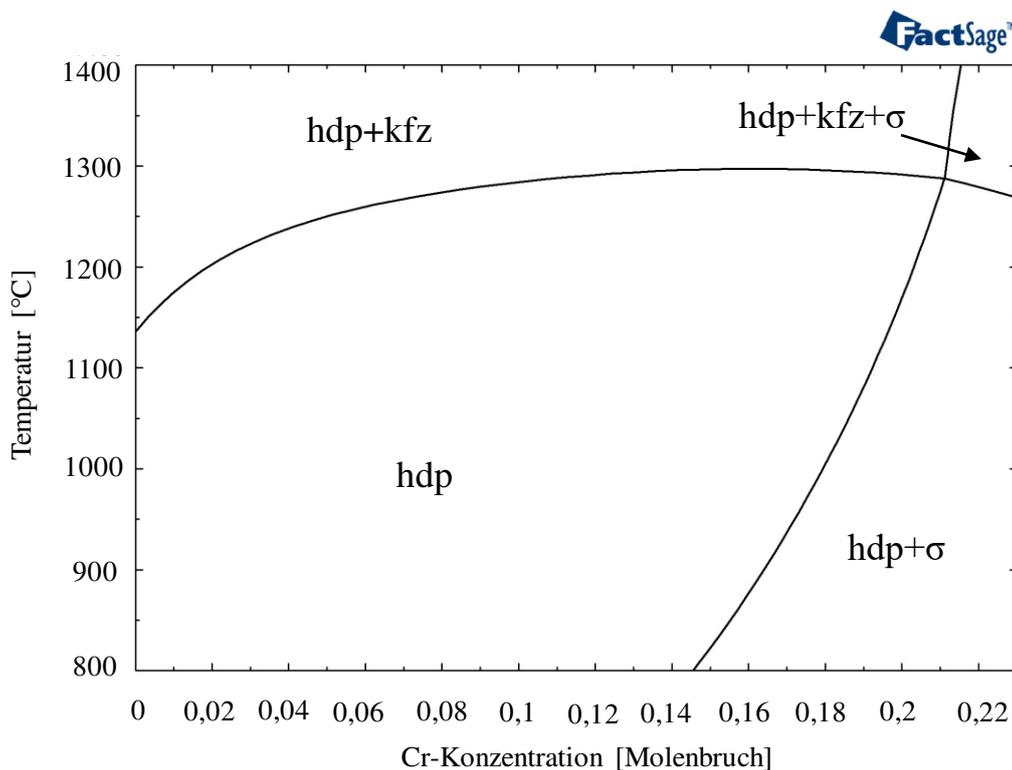


Abbildung 6.5: Quasibinäres Co-17Re-xCr-8Ni-Phasendiagramm berechnet mithilfe der Software FactSage.

6.1.4 Si-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (vi) Die Zugabe von Si zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni fördert die Bildung der σ -Phase, d.h. die Ausscheidung der σ -Phase ist beschleunigt und der Volumenanteil erhöht.

Sowohl die experimentellen als auch thermodynamischen Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Zugabe von 2 At.% Si zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni zu einem erhöhten Volumenanteil der σ -Phase führt. Auch für das ternäre Fe-Cr-Si-System kann nachgewiesen werden, dass (steigende) Si-Zugaben die Stabilität der σ -Phase erhöhen [103]. TEM-EDX-Analysen und thermodynamische Berechnungen zeigen jedoch, dass Si nicht bzw. vernachlässigbar gering in der σ -Phase gelöst wird. Gupta et al. untersuchten den Einfluss von Si auf die σ -Phasen in den Systemen Co-V, Ni-V, Fe-V, Mn-Cr, Co-Cr und Ni-Cr. Sie fanden heraus, dass Si einen stabilisierenden Effekt auf die σ -Phasen ausübt und den Homogenitätsszusammensetzungsbereich erweitert [171]. Aus Tabelle 5.6 ist bekannt, dass die σ -Phase in der Si-haltigen Legierung mehr Re und weniger Cr im Vergleich zur Si-freien Legierung enthält. Vermutlich bewirkt diese veränderte Zusammensetzung der σ -Phase eine erhöhte Phasenstabilität in der Si-haltigen Legierung.

Weiterhin haben die mikrostrukturellen Untersuchungen gezeigt, dass die Zugabe von 2 At.% Si die Ausscheidung der σ -Phase während der Hochtemperaturauslagerung deutlich beschleunigt. Dieses Phänomen wurde auch in rostfreien Stählen sowie für das Fe-Cr-Si-System beobachtet [172, 173]. Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Si zum Co-17Re-18Cr-15Ni-System die Aktivität von Cr erhöht (siehe Kapitel 5.4). Außerdem kann durch weitere thermodynamische Berechnungen ermittelt werden, dass Si auch die Aktivität von Co und Re in den beiden Matrixphasen hdp und kfz erhöht. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass Si demnach die Diffusion von Cr, Co und Re erhöht, was in Analogie zum Ni-Effekt die beschleunigte Ausscheidung der σ -Phase erklärt.

6.1.5 Y-Effekt in Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen

- (vii) Geringe Y-Konzentrationen (0,1 At.%) können im Co-17Re-Mischkristall gelöst werden, während erhöhte Y-Gehalte (2 At.%) die Löslichkeitsgrenze überschreiten, so dass keine homogene Y-Verteilung in der Matrixphase ohne Bildung intermetallischer Verbindungen realisiert werden kann.

Die Löslichkeit von Y in Co ist sehr begrenzt, sodass höhere Y-Gehalte zur Bildung intermetallischer Phasen führen. Die weiteren Legierungselemente, wie Cr, Ni und Si weisen

ebenfalls nur eine begrenzte Y-Löslichkeit auf, während Re den Löslichkeitsbereich etwas vergrößert. Der Y-Zusatz von 0,1 At.% zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si führt nach der Homogenisierung zur Ausbildung einer einphasigen hdp-Mikrostruktur, wobei vereinzelt kugelige Partikel aus elementarem Y bzw. Y-Oxid mittels TEM-EDX-Analysen im Substrat nachgewiesen werden können. Eine höhere Y-Konzentration von 2 At.% verursacht die Bildung einer dreiphasigen Mikrostruktur mit stark inhomogener Elementverteilung. Es ergibt sich eine hdp-Matrixphase, welche an Re angereichert ist. Des Weiteren treten zwei kubische Phasen auf: eine kfz-Matrixphase mit erhöhtem Co-, Cr- und Ni-Gehalt, sowie die darin eingebettete kubische intermetallische Verbindung $\text{Co}(\text{Re},\text{Cr},\text{Ni},\text{Si})_{17}\text{Y}_2$, welche an Ni, Si und Y angereichert ist.

6.2 Effekt der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten

6.2.1 Ni-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (viii) Steigende Ni-Konzentrationen (im Falle der Legierungsserie Co-17Re-18Cr-xNi bis 15 At.% Ni und im Falle der Legierungsserie Co-17Re-23Cr-xNi bis 25 At.% Ni) verbessern das isotherme Oxidationsverhalten an Luft.

Beide quaternäre Co-17Re-xCr-yNi-Legierungssysteme (im Falle der Legierungsserie Co-17Re-18Cr-xNi bis 15 At.% Ni und im Falle der Legierungsserie Co-17Re-23Cr-xNi bis 25 At.% Ni) zeigen ein verbessertes Oxidationsverhalten mit steigender Ni-Konzentration. Neben einem reduzierten anfänglichen Masseverlust durch die Verdampfung von Re-Oxiden, bewirkt ein erhöhter Ni-Gehalt eine beschleunigte Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht. Für die Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen wurde experimentell nachgewiesen, dass eine erhöhte Ni-Konzentration den Diffusionskoeffizienten von Cr im Substrat und die Oxidationskonstante k_p für Cr_2O_3 in sauerstoffreduzierten Atmosphären erhöht. Die Veränderung der Oxidationsrate scheint mit der veränderten Cr-Diffusivität zusammenzuhängen, welches wiederum als Ursache das verbesserte Oxidationsverhalten in Luft hervorruft. Scheinbar kann dieser Mechanismus auch auf die Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierungen übertragen werden. Die experimentellen Ergebnisse in Tabelle 5.7, die eine schnellere Bildung einer kontinuierlichen und schützenden Cr_2O_3 -Schicht mit steigendem Ni-Gehalt präsentieren, bestätigen eine beschleunigte Cr-Diffusion in der Matrix.

Abbildung 6.6 zeigt die doppellogarithmische und normale Auftragung der Cr_2O_3 -Schichtdicke auf den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni in Abhängigkeit von der Oxidationszeit bei 1000°C. Die Schichtdicken-Ergebnisse stellen Mittelwerte aus

mindestens 5 Messungen aus den zugehörigen Querschliffaufnahmen dar. Da nach 1h Oxidationszeit auf der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni nur eine semikontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht beobachtet werden konnte, wird diese in Abbildung 6.6 nicht berücksichtigt. Aus Abbildung 6.6(a) wird deutlich, dass die Wachstumskinetiken der Cr_2O_3 -Schichten auf den Legierungen mit 15 At.% und 25 At.% Ni beide dem parabolischen Zeitgesetz folgen. Abbildung 6.6(b) verdeutlicht, dass die Cr_2O_3 -Schicht auf der Legierung mit 25 At.% Ni schneller wächst und dicker ist im Vergleich zu derjenigen auf der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni. Diese Ergebnisse bestätigen eine erhöhte Wachstumskinetik, d.h. eine erhöhte Cr-Diffusion in der Cr_2O_3 -Schicht, mit steigender Ni-Konzentration. Somit existiert scheinbar auch für das Legierungssystem Co-17Re-23Cr-xNi ein Zusammenhang zwischen der veränderten Cr-Diffusivität in der Matrix und der veränderten Oxidationsrate von Cr_2O_3 in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration. Jedoch ruft die beschleunigte Cr-Diffusion in der Matrix mit steigender Ni-Konzentration als Ursache das verbesserte Oxidationsverhalten hervor.

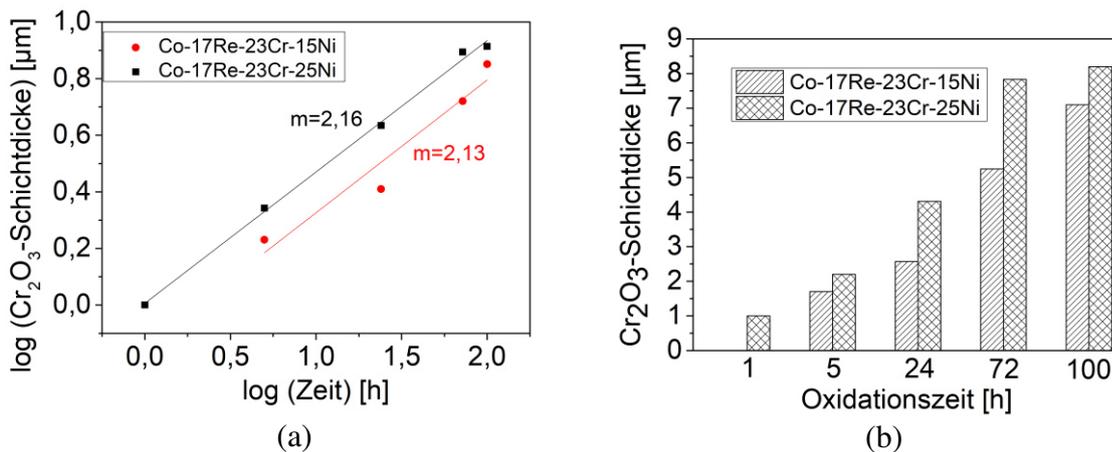
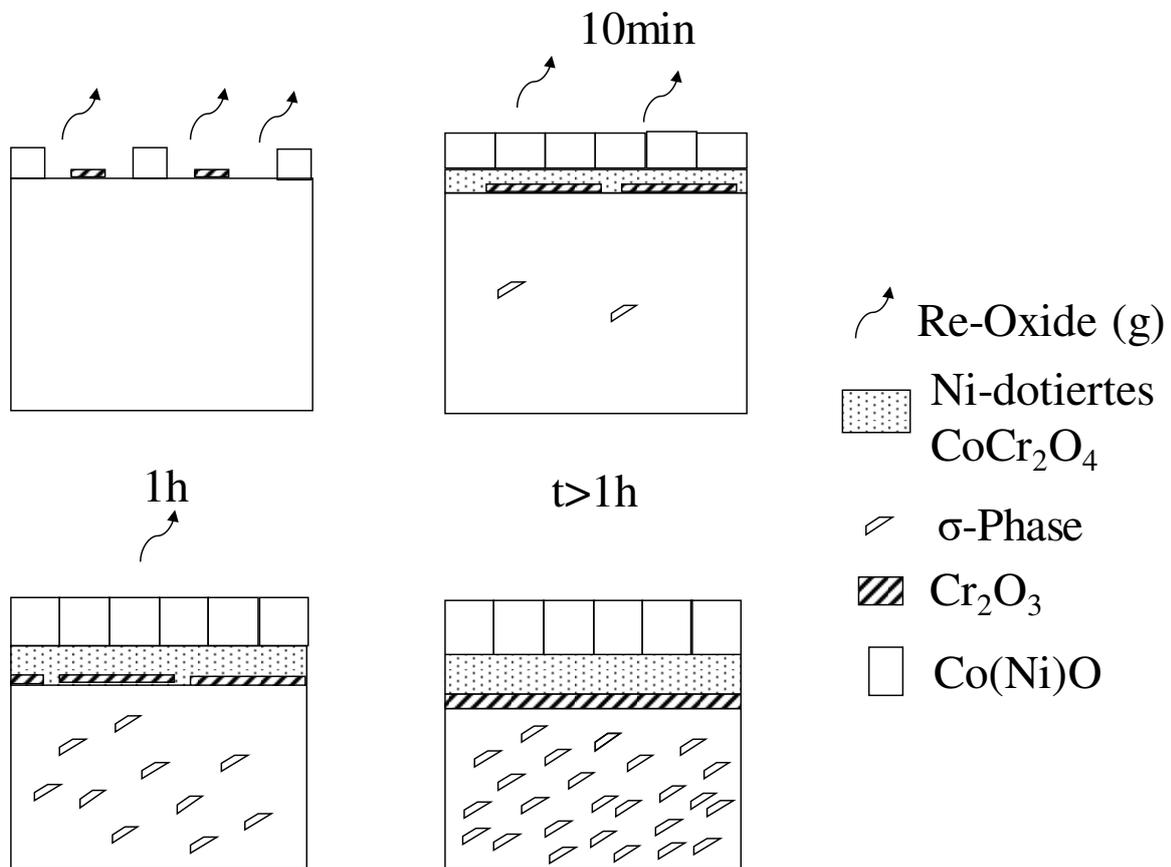


Abbildung 6.6: (a) Doppellogarithmische Darstellung und (b) vergleichende Darstellung der Cr_2O_3 -Schichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni in Abhängigkeit von der Oxidationszeit bei 1000°C .

Die Ni-Konzentration beeinflusst allerdings nicht nur die gerichtete Diffusion von Cr zur Grenzfläche Oxid/Substrat, sondern ebenfalls die Ausscheidungskinetik der σ -Phase. Steigende Ni-Konzentrationen bewirken auch eine beschleunigte Ausscheidungskinetik der σ -Phase. Im Falle der Legierungsserie mit 23 At.% Cr ist der Cr-Gehalt an der Substrat/Oxid-Grenzfläche trotz gleichzeitig einsetzender σ -Phasenausscheidung hoch genug, sodass sich schnell eine schützenden Cr_2O_3 -Schicht ausbilden kann. Demnach überwiegt der positive Effekt von Ni einer beschleunigten Cr-Diffusion zur Grenzfläche und die beschleunigte Ausscheidung der σ -Phase übt keinen dominierenden Einfluss auf das Oxidationsverhalten, insbesondere auf die Cr_2O_3 -Bildung

aus. Der Effekt unterschiedlicher Ni-Konzentrationen im Co-17Re-23Cr-System auf das isotherme Oxidationsverhalten bei 1000°C an Luft ist schematisch in Abbildung 6.7 aufgeführt, welche die Oxidationsmechanismen der Legierungen Co-17Re-23Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-25Ni illustriert.



(a)

Abbildung 6.7: Fortsetzung auf der nächsten Seite.

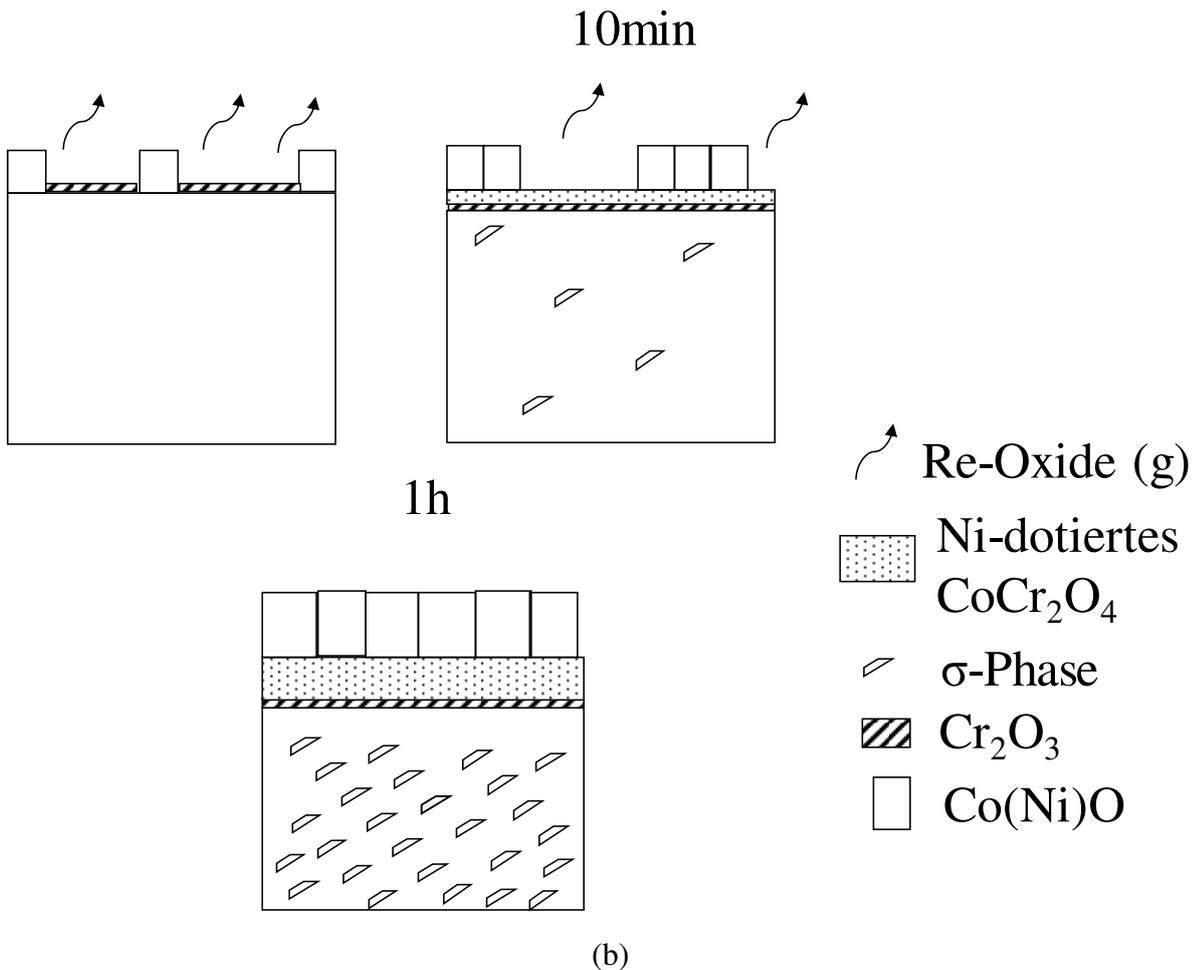


Abbildung 6.7: Oxidationsschemata der Legierungen (a) Co-17Re-23Cr-15Ni und (b) Co-17Re-23Cr-25Ni für 1000°C.

In den Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen bewirkt ein Ni-Gehalt von 25 At.% bei erhöhten Temperaturen ein stark abweichendes Oxidationsverhalten. Die mit dem erhöhten Ni-Gehalt einhergehende beschleunigte σ -Phasenausscheidung fängt einen signifikanten Anteil an Cr ab, welches sich nachteilig auf die Oxidationsbeständigkeit auswirkt. In dieser Legierung mit dem höchsten Ni-Gehalt überkompensiert die Abreicherung an Cr an der Grenzfläche Oxid/Substrat, aufgrund der beschleunigten Bildung der σ -Phase, den positiven Effekt von Ni. In der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni, welche eine verlangsamte σ -Phasenbildung aufweist, kommt der positive Effekt von Ni zum Tragen, da mehr Cr an der Grenzfläche zur Verfügung steht. Die zugehörigen Oxidationsschemata der Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-25Ni für 1000°C sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

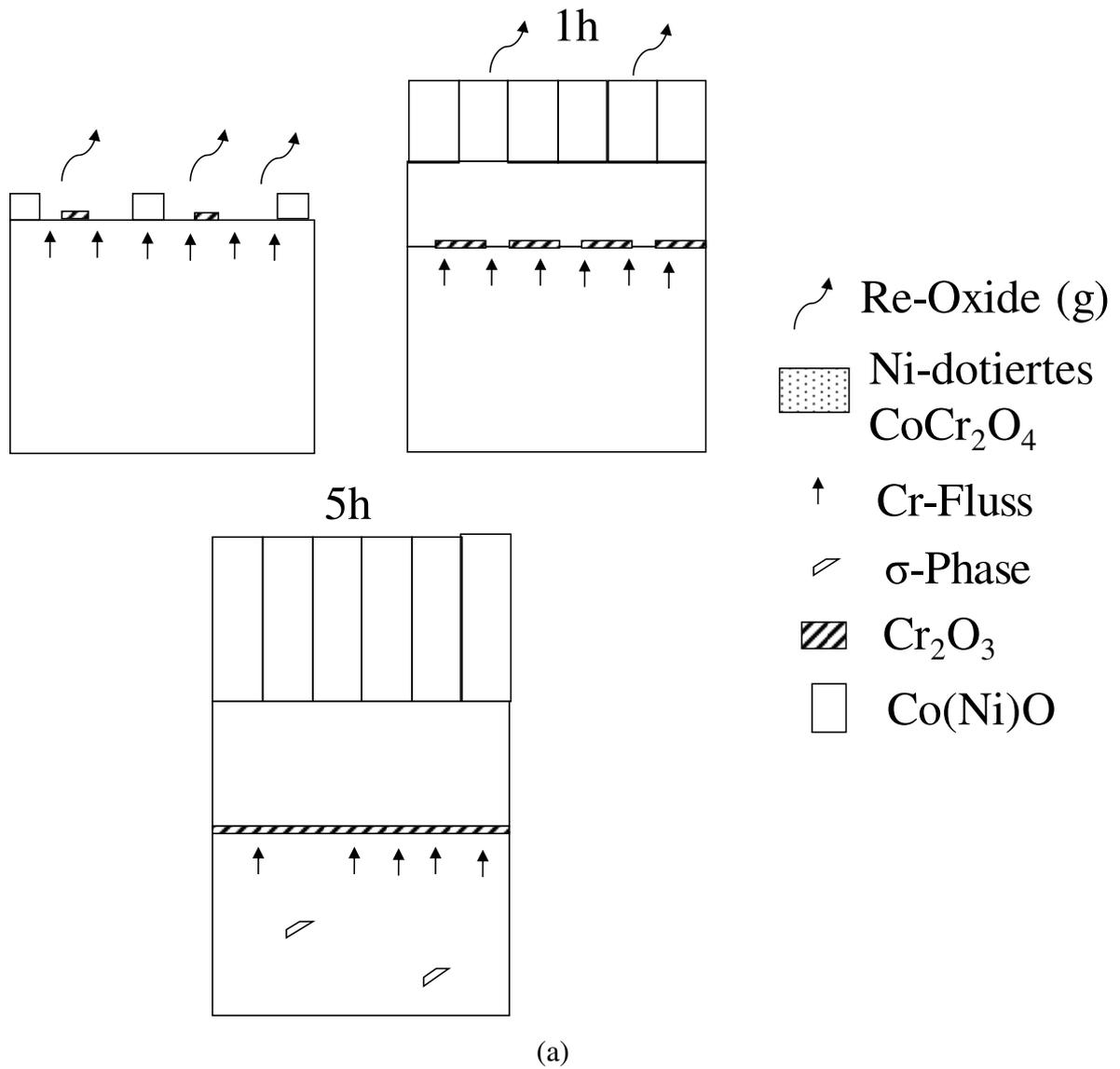


Abbildung 6.8: Fortsetzung auf der nächsten Seite.

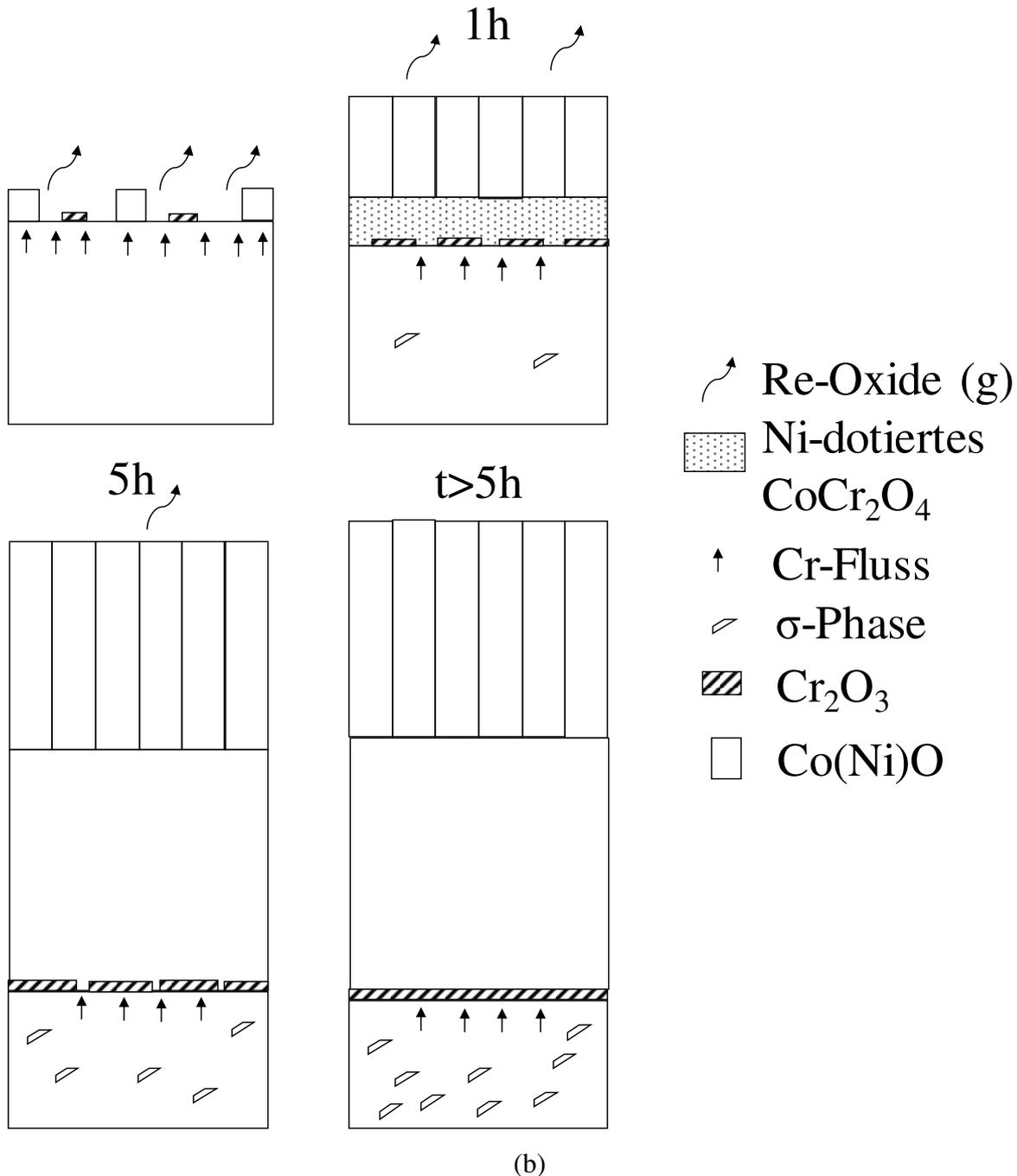


Abbildung 6.8: Oxidationsschemata der Legierungen (a) Co-17Re-18Cr-15Ni und (b) Co-17Re-18Cr-25Ni bei 1000°C.

6.2.2 Cr-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (ix) Eine Reduktion der Cr-Konzentration von 23 At.% auf 18 At.% verschlechtert das isotherme Oxidationsverhalten der Ni-haltigen Co-17Re-xCr-Legierungen.

Ein Vergleich der Oxidationsergebnisse der zwei Ni-haltigen Co-17Re-xCr-Legierungsserien aus Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 zeigt im Allgemeinen, dass die Legierungen mit einem reduzierten Cr-

Gehalt von 18 At.% eine schlechtere Oxidationsbeständigkeit aufweisen im Vergleich zu den Legierungen mit 23 At.% Cr. Der verminderte Cr-Fluss in Richtung Oxid/Substrat-Grenzfläche aufgrund der geringeren Cr-Konzentration im Substrat kann durch die positive Wirkung von Ni auf die Diffusionseigenschaften von Cr nicht vollständig kompensiert werden. Auch für die Ni-freien Co-17Re-xCr-Legierungen kann festgestellt werden, dass eine Reduktion der Cr-Konzentration von 30 At.% auf 23 At.% das Oxidationsverhalten verschlechtert und mit einem erhöhten Masseverlust durch verstärkte Verdampfung von Re-Oxiden einhergeht [63]. Abbildung 6.9 vergleicht die Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni nach 100h Oxidation bei 1000°C an Luft. Daraus ist ersichtlich, dass die Gesamtoxidschichtdicke auf der Legierung mit 18 At.% Cr in etwa doppelt so groß ist wie diejenige auf der Legierung mit einem Cr-Gehalt von 23 At.%. Zudem fällt auf, dass die porösen Oxidschichten, Co(Ni)O- und Spinellschicht, deutlich dicker auf der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni ausgeprägt sind. Eine Reduktion der Cr-Konzentration von 23 At.% auf 18 At.% resultiert in einer mehr als doppelt so dicken Co(Ni)O-Schicht und einer mehr als dreimal so dicken Spinellschicht. Dies zeigt, dass der verminderte Cr-Gehalt und somit verminderte Cr-Fluss in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni zu einer verlangsamten Bildung der Cr₂O₃-Schicht führt, sodass ein verstärktes Wachstum der porösen Basismetall-Oxide resultiert. In der Legierung Co-17Re-23Cr-15Ni bildet sich die Cr₂O₃-Schicht schneller, die wiederum die Auswärtsdiffusion des Basismetalls und somit das Wachstum der Co(Ni)O- und Spinellschicht hemmt.

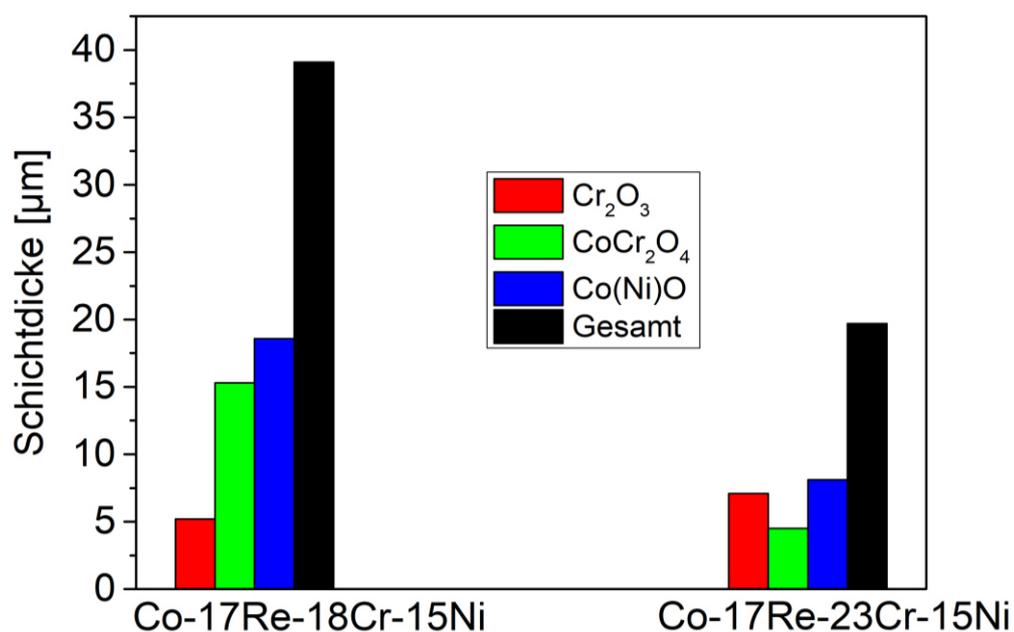


Abbildung 6.9: Vergleich der Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-23Cr-15Ni nach 100h Oxidation an Luft bei 1000°C.

Aus dem Vergleich der Oxidationsergebnisse der Legierungen mit 18 At.% und 23 At.% Cr wird deutlich, dass der Cr-Gehalt entscheidend für das Oxidationsverhalten ist. Zur Erlangung einer Oxidationsbeständigkeit ist die beschleunigte Ausbildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht unumgänglich. Die Geschwindigkeit der Bildung einer kontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht hängt u.a. von den intrinsischen Diffusionseigenschaften des Cr im Substrat ab. Um die Auswirkungen verschiedener Cr-Gehalte auf die Cr-Diffusion zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6.2 die Diffusionskoeffizienten von Cr unterschiedlicher Co-xCr-, Co-Ni-xCr- und Co-17Re-xCr-Legierungen aufgelistet. Während im binären Co-Cr-System der Cr-Diffusionskoeffizient mit zunehmender Cr-Konzentration nur leicht ansteigt, sind die Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten für die ternären Systeme Co-Cr-Ni und Co-Re-Cr deutlich größer. In den ternären Legierungssystemen erhöht sich der Cr-Diffusionskoeffizient deutlich mit steigender Cr-Konzentration.

Tabelle 6.2: Diffusionskoeffizienten von Cr in Co-xCr-, Co-Ni-xCr- und Co-17Re-xCr-Legierungen.

Legierung [At.%]	D _{Cr} [m ² /s]	Temperatur [°C]	Quelle
Co-6Cr	1,7*10 ⁻¹⁵	1100	[174]
Co-15Cr	2,2*10 ⁻¹⁵	1100	[129]
Co-16Cr	2,5*10 ⁻¹⁵	1100	[126]
Co-20Cr	2,9*10 ⁻¹⁵	1150	[130]
Co-25Cr	3,3*10 ⁻¹⁵	1100	[135]
Co-28Cr	3,6*10 ⁻¹⁵	1100	[129]
Co-9Cr-59Ni	1,5*10 ⁻¹³	1300	[175]
Co-17,2Cr-58,3Ni	2,1*10 ⁻¹³	1300	[175]
Co-24,9Cr-58,4Ni	4,4*10 ⁻¹³	1300	[175]
Co-17Re-18Cr	4,0*10 ⁻¹⁸	900	eigene Arbeit
Co-17Re-23Cr	1,3*10 ⁻¹⁷	900	[176]
Co-17Re-18Cr	5,2*10 ⁻¹⁷	1000	eigene Arbeit
Co-17Re-23Cr	3,4*10 ⁻¹⁶	1000	[176]

Ein ähnlicher Zusammenhang kann auch zwischen der Cr-Aktivität und der Cr-Konzentration festgestellt werden. Abbildung 6.10 zeigt die thermodynamischen Berechnungen der Cr-Aktivitäten in der kfz-Phase in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration im Co-xCr- und Co-17Re-xCr-Legierungssystem. Im ternären Co-Re-Cr-System steigt die Cr-Aktivität deutlich stärker mit zunehmender Cr-Konzentration an und weist bei 1350°C höhere Werte auf als im

binären Co-Cr-System (vergleiche Abbildung 6.10(a) und (b)). Somit scheint der Cr-Gehalt im Co-17Re-xCr-System einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusionseigenschaften von Cr auszuüben. Es ist allgemein bekannt, dass Diffusionskoeffizienten eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen (können) [177]. Dies erklärt auch die drastischen Unterschiede in den Oxidationsergebnissen der quaternären Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen. Der geringere Cr-Fluss und die gleichzeitig langsamere Cr-Diffusion in den Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen bewirken, dass sich im Vergleich zu den Ni-haltigen Co-17Re-23Cr-Legierungen deutlich später eine kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht bildet und somit ein höherer Masseverlust detektiert wird, da mehr Re-Oxid verdampfen kann. Dementsprechend steuert sowohl der Cr- als auch Ni-Gehalt die Diffusionsgeschwindigkeit des Cr in den Co-Re-Cr-Ni-Legierungen.

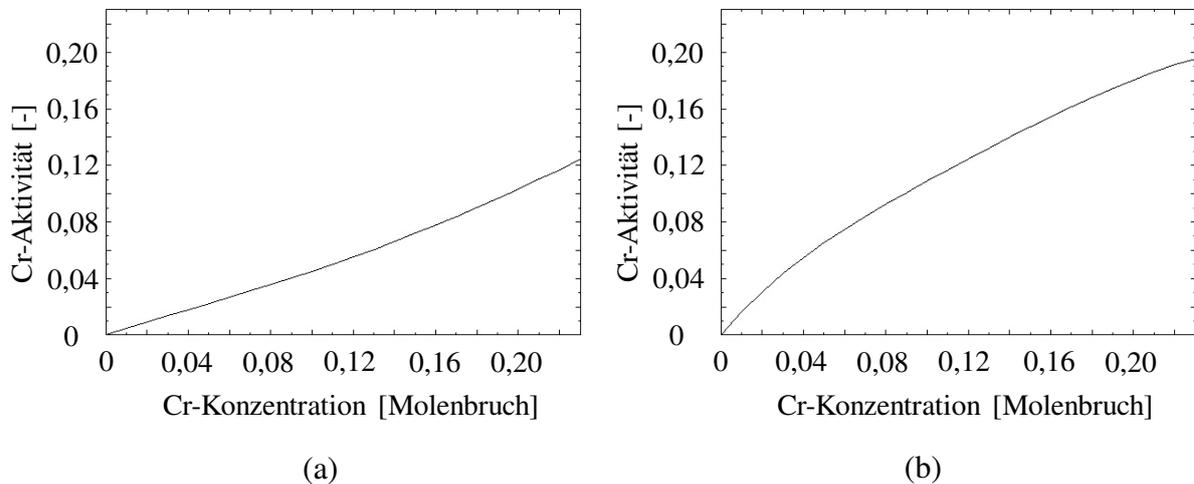


Abbildung 6.10: Thermodynamische Berechnungen der Cr-Aktivität in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration in der kfz-Phase bei 1350°C in den Systemen: (a) Co-xCr und (b) Co-17Re-xCr.

Es gilt allerdings zu berücksichtigen, dass eine erhöhte Cr-Konzentration nicht nur eine erhöhte Cr-Diffusion zur Grenzfläche Oxid/Substrat hervorruft, sondern ebenfalls die Cr-Diffusion im Substratinneren beschleunigt. Zudem stabilisieren steigende Cr-Gehalte die σ -Phase, was in Kombination mit einer erhöhten Cr-Diffusion zu einer vermehrten und beschleunigten Ausscheidung der σ -Phase führt. Die negativen Auswirkungen einer beschleunigten und vermehrten Bildung der σ -Phase auf das Oxidationsverhalten sind bereits aus den Ausführungen der Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen bekannt. Auch in den Ni-freien Co-17Re-xCr-Legierungen konnte ein negativer Effekt der σ -Phase auf das Oxidationsverhalten beobachtet werden [63].

Vergleicht man das in der Arbeit von Gorr untersuchte Oxidationsverhalten der Referenzlegierung Co-17Re-23Cr [63] mit demjenigen der in dieser Arbeit untersuchten Ni-haltigen Co-17Re-18Cr-Legierungen, kristallisieren sich zwei unterschiedliche Effekte heraus, die einen Einfluss auf das Oxidationsverhalten ausüben. Die Ni-haltigen Legierungen führen trotz vermindertem Cr-Gehalt zur Bildung einer kontinuierlichen Cr₂O₃-Schicht bei erhöhten Temperaturen, während die Ni-freie Co-17Re-23Cr-Legierung nur eine semikontinuierliche Cr₂O₃-Schicht ausbildet [63]. Zum einen kommt dabei der positive Effekt von Ni zum Tragen, der die Cr-Diffusion und die Cr₂O₃-Bildung beschleunigt. Zum anderen reduziert die verminderte Cr-Konzentration von 18 At.% die Bildung der σ -Phase drastisch, sodass mehr Cr zur Bildung der Cr₂O₃-Schicht zur Verfügung steht (vergleiche [63] und Kapitel 5.2.2 dieser Arbeit). Daraus lässt sich ableiten, dass auch die Wahl des Cr-Gehaltes (zwischen 18 At.% und 23 At.%) unter Abwägung der Auswirkungen auf die Mikrostruktur getroffen werden muss, um ein verbessertes Oxidationsergebnis zu erzielen.

6.2.3 Si-Effekt in Co-17Re-Basislegierungen

- (x) Die Zugabe von 2 At.% Si zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni verbessert das isotherme Oxidationsverhalten an Luft.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit konnte ein positiver Effekt einer Si-Zugabe auf das Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni herausgestellt werden. Auch die Ergebnisse von Gorr belegen einen positiven Einfluss von Si auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-xCr-Legierungen [63]. Neben einem reduzierten Masseverlust (bei 800°C und 900°C), führt der Si-Zusatz in der Co-Re-Cr-Ni-Legierung zu einer beschleunigten Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht. Als Ursache für die beschleunigte Cr₂O₃-Bildung kann zum einen die erhöhte Cr-Diffusion und zum anderen das Fungieren von SiO₂ als Keimstellen für Cr₂O₃ erwähnt werden. Aus Tabelle 5.6 geht hervor, dass die σ -Phase in der Si-haltigen Legierung weniger Cr enthält im Vergleich zur Si-freien Legierung. Somit ist der Cr-Gehalt in der Matrix im transienten Zustand der Oxidation in der Legierung mit 2 At.% Si höher und es kann mehr Cr zur Grenzfläche Oxid/Substrat diffundieren. Des Weiteren lassen die Querschliffaufnahmen aus Kapitel 5.4 auf einen Effekt von Si als reaktives Element schließen, da die Oxidation der Basismetalle im anfänglichen Oxidationszustand vermindert ist. Abbildung 6.11 listet die Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach 10min und 1h Oxidation an Luft bei 1000°C auf. Da nach diesen Oxidationszeiten noch keine kontinuierliche Cr₂O₃-Schicht beobachtet werden kann, wird die Entwicklung der Cr₂O₃-Schicht hier nicht berücksichtigt. Es zeigt sich, dass nach 10min Oxidation die Gesamtoxidschicht auf der Si-freien

Legierung nahezu dreimal so dick ist wie auf der zugehörigen Si-haltigen Legierung. Dies bestätigt die verminderte Oxidation des Basismetalls zu Beginn der Oxidation und den Reaktiv-Element-Effekt von Si.

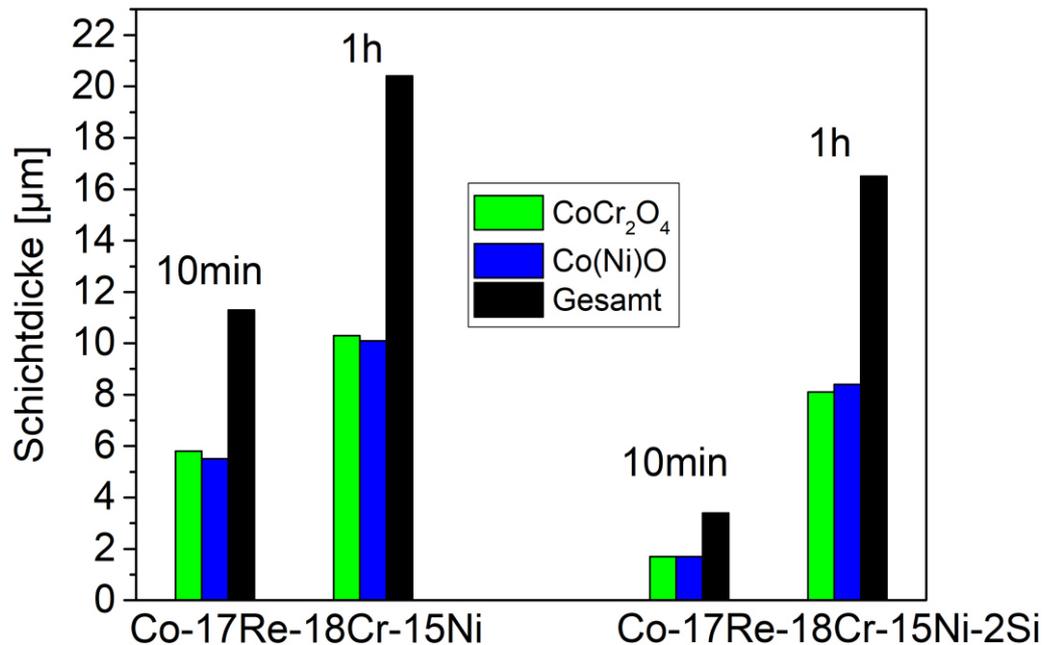


Abbildung 6.11: Vergleich der Oxidschichtdicken auf den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si nach 10min und 1h Oxidation an Luft bei 1000°C.

Sowohl für die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si als auch für die Si-haltigen Co-17Re-xCr-Legierungen kann jedoch ein fördernder Einfluss von Si auf die Bildung der σ -Phase nachgewiesen werden [63, 71, 72]. Mittels wärmebehandelter Proben der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si, die einen erhöhten σ -Phasenanteil aufweisen, kann der negative Effekt der σ -Phase auf das Oxidationsverhalten belegt werden (siehe Kapitel 5.4). Dementsprechend schwächt die Stabilisierung der σ -Phase in der Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung den positiven Einfluss von Si auf das Oxidationsergebnis. Dies wird auch in Abbildung 6.11 deutlich, da nach 1h Oxidationszeit die Oxidschichten auf der Legierung mit 2 At.% Si nur noch etwas dünner sind im Vergleich zu denjenigen auf der Si-freien Legierung. Dies ist auf die unterschiedlichen Volumenanteile der σ -Phase in den Legierungen zurückzuführen. Während in der Si-freien Legierung nahezu keine σ -Partikel beobachtet werden können, beträgt der σ -Phasenanteil in der Si-haltigen Legierung nach 1h Oxidation etwa 1,0 Vol.%. Dennoch überwiegt ein positiver Effekt, da verbesserte Oxidationseigenschaften resultieren, welche mit dünneren Oxidschichten einhergehen. Die oben aufgeführten Einflüsse von Si und der daraus hervorgehende Oxidationsmechanismus der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei 1000°C sind in Abbildung 6.12 schematisch dargestellt.

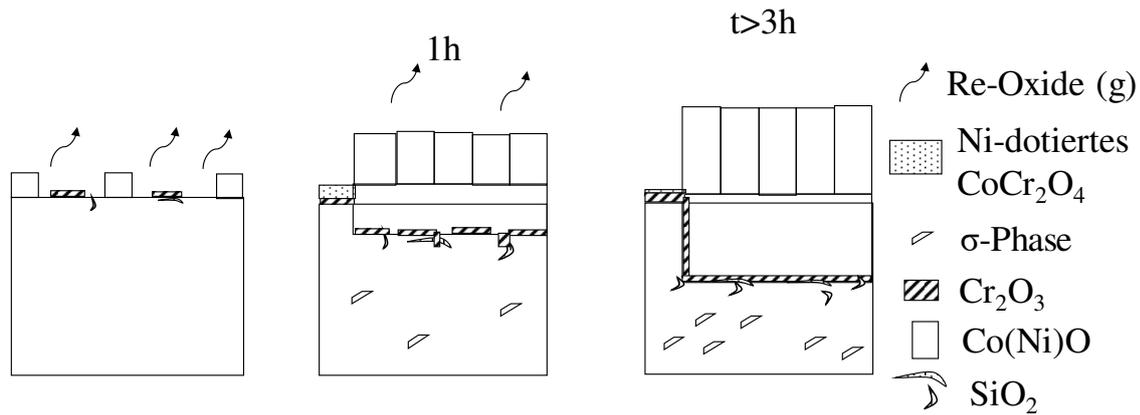


Abbildung 6.12: Oxidationsschema der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bei 1000°C.

6.2.4 Y-Effekt in Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierungen

- (xi) Ein geringer Y-Zusatz von 0,1 At.% verbessert sowohl das isotherme als auch zyklische Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si an Luft.

Neben einem verringerten anfänglichen Masseverlust bewirkt die Zugabe von 0,1 At.% Y zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si auch eine deutlich geringere Oxidation des Basismetalls. Im Anfangszustand der Oxidation bilden sich verstärkt SiO_2 -Ausscheidungen, welche wahrscheinlich als Keimstellen für Cr_2O_3 fungieren, wie dies auch schon für die Y-freie Co-Re-Cr-Ni-Si-Legierung angenommen wurde. In Tabelle 6.3 ist die Anzahldichte und Größe der SiO_2 -Ausscheidungen sowie die Tiefe der inneren Oxidation von Si der Y-freien und Y-haltigen Legierung mit 0,1 At.% Y nach 1h Oxidationszeit bei 1000°C gegenübergestellt. Vergleicht man die Anzahldichte der SiO_2 -Ausscheidungen direkt unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht in der Legierung mit 0,1 At.% Y und der zugehörigen Y-freien Legierung, stellt man fest, dass sich nahezu identische Werte ergeben. Es fällt allerdings auf, dass die SiO_2 -Partikel in der Legierung mit 0,1 At.% Y größer sind. Steigt die Partikelgröße bei gleichbleibender Anzahl bezogen auf eine Längeneinheit verringert sich der Abstand zwischen den Teilchen. Somit begünstigen die größeren SiO_2 -Ausscheidungen ein laterales Wachstum zu einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht und fördern die selektive Oxidation von Cr, sodass eine beschleunigte Cr_2O_3 -Bildung resultiert. Auf der Y-freien Legierung kann erst nach 3h Oxidationszeit bei 1000°C eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Schicht festgestellt werden, während dies auf der Legierung mit 0,1 At.% schon nach 1h Oxidation beobachtet wird. Zudem bewirkt die Y-Zugabe von 0,1 At.% eine fast dreimal so große innere Oxidationszone im Vergleich zur Y-freien Legierung, welches die verstärkte Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zur Bildung innerer Oxide belegt. Dies und die verminderte Oxidation des Basismetalls (siehe Abbildung 5.67(b) und Abbildung 5.69(b)) können als klare Indizien für die

Wirkung von Y als reaktives Element gewertet werden [67, 151]. Demnach ist die Wirkung von Y vergleichbar mit der von Si. Beide Elementzusätze manifestieren sich als reaktive Elemente in Co-Re-Cr-Ni-Legierungen und fördern die selektive Oxidation von Cr. Abbildung 6.13 stellt schematisch den positiven Effekt von Y auf das Oxidationsverhalten an Luft für die Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y bei 1000°C dar.

Tabelle 6.3: Anzahldichte und Größe der SiO₂-Ausscheidungen sowie Tiefe der inneren Oxidationszone von Si nach 1h bei 1000°C an Luft in den Legierungen Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si und Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y.

Legierung	Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si	Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y
Anzahldichte SiO ₂ [μm^{-1}]	1,8	1,7
Größe SiO ₂ [μm]	0,24 x 0,30	0,33 x 0,55
Tiefe der inneren Oxidationszone von Si [μm]	1,2 \pm 0,6	3,4 \pm 0,6

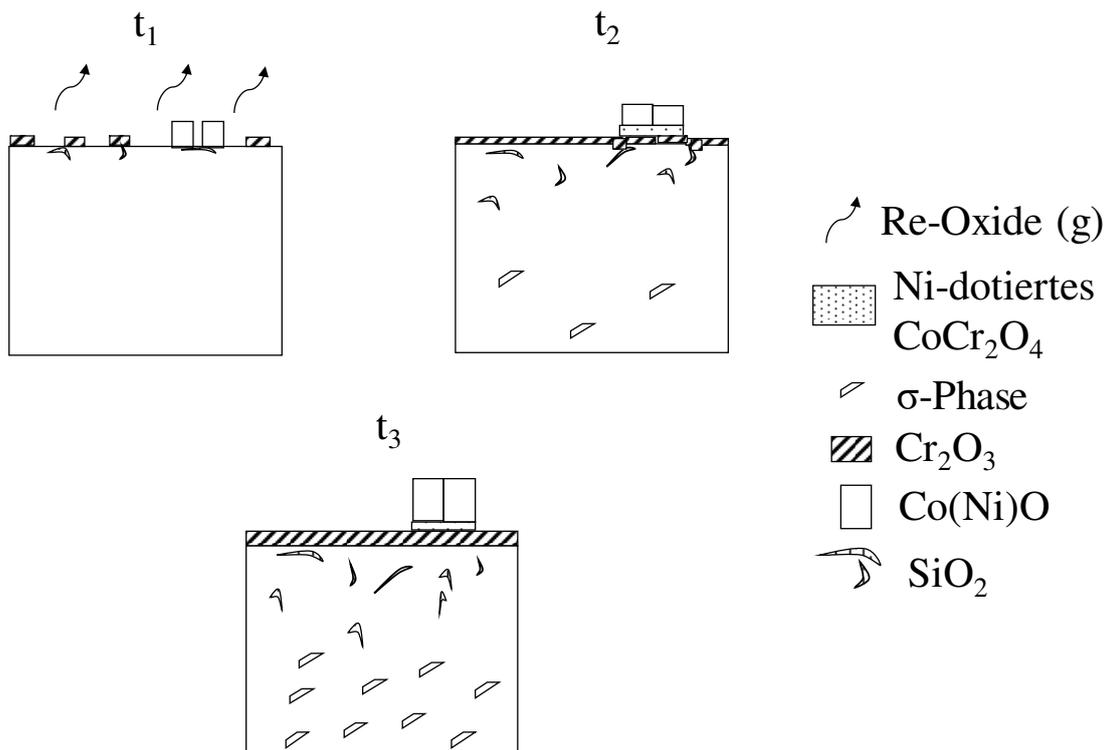


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung des isothermen Oxidationsverhaltens der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-0,1Y bei 1000°C an Luft.

- (xii) Eine Y-Zugabe von 2 At.% zur Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si bewirkt aufgrund der groben, mehrphasigen Mikrostruktur und der inhomogenen Elementverteilung eine Verschlechterung des isothermen und zyklischen Oxidationsverhaltens an Luft.

Die grobe Mikrostruktur der Legierung mit dem höchsten Y-Gehalt von 2 At.% ist mit einer inhomogenen Konzentrationsverteilung der oxidschichtbildenden Elemente verbunden, die wiederum zu einem inhomogenen Oxidationsangriff in Abhängigkeit von der vorliegenden Phase führt. Die Substratbereiche aus hdp-Matrixphase weisen eine reduzierte Cr- und erhöhte Re-Konzentration auf, sodass in diesen Bereichen ein verminderter Cr-Fluss zur Oxid/Substrat-Grenzfläche resultiert und dicke, poröse Co(Ni)O- sowie Spinellschichten entstehen. Zudem kann aus diesen Bereichen, aufgrund der Porosität der Basismetalloxide (Co(Ni)O und Spinell) und der verlangsamten Cr₂O₃-Bildung, ein erhöhter Anteil an Re-Oxid verdampfen. Die Substratregionen aus kfz-Matrixphase sind hingegen an Cr angereichert und man erkennt an den Querschliffaufnahmen (siehe Abbildung 5.67(c) und Abbildung 5.68), dass die Oxidschicht lokal an diesen Stellen deutlich dünner ausgeprägt ist. Die kfz-Co₁₇Y₂-Phase, welche eine erhöhte Si- und Y-Konzentration aufweist, zeigt ebenfalls einen geringen Oxidationsangriff. Eine Oxidation an Luft ruft die Bildung von Y₂Si₂O₇ in dieser Co₁₇Y₂-Phase hervor, welche in Verbindung mit dem höheren Cr-Gehalt der kfz-Matrixphase scheinbar eine beschleunigte Cr₂O₃-Schichtbildung bewirkt.

Golden und Opila postulierten, dass die Bildung von Y₂O₃ sowohl thermodynamisch als auch kinetisch günstiger ist als die Bildung von SiO₂ [178]. Demnach ist ein möglicher Mechanismus, dass Y den Sauerstoff abfängt, wodurch die Sauerstoffeinwärtsdiffusion reduziert wird und zudem die SiO₂-Bildung begünstigt wird. Mittels Querschliffaufnahmen der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y nach zyklischer Oxidation kann nachgewiesen werden, dass SiO₂-Partikel offenbar auch in den Y-haltigen Legierungen als Keimstellen für Cr₂O₃ fungieren. Dementsprechend fördert eine begünstigte SiO₂-Bildung durch Y zusätzlich die selektive Oxidation von Cr. Außerdem reagieren die Y₂O₃-Ausscheidungen mit SiO₂ zu Y₂Si₂O₇, welches für seine gute Oxidationsbeständigkeit sowohl in trockenen als auch feuchten Atmosphären bekannt ist [179–181]. Dies bestätigt den synergetischen Effekt von Y und Si. Jedoch ist der Phasenanteil der hdp-Matrixphase deutlich größer (ca. 66%) als der der kfz-Matrixphase (ca. 21%) und der Co₁₇Y₂-Phase (ca. 13%), sodass vermehrt ein nachteiliges Oxidationsverhalten mit verstärkter Re-Oxidverdampfung auftritt. Die Phasenanteile stellen Flächenprozentangaben dar, die mittels der Software ImageJ durch die Kontrastunterschiede der Phasen aus den Mikrostrukturaufnahmen bestimmt wurden. Daraus ergibt sich im Vergleich zur Y-freien und 0,1

At.% Y-enthaltenden Legierung ein negatives Gesamtergebnis der Oxidation. Demnach ist das Oxidationsverhalten der Legierung lokal unterschiedlich aufgrund der verschiedenen Phasenzusammensetzungen. In den Querschliffaufnahmen in Abbildung 5.67(b) und Abbildung 5.68 ist zudem eine verstärkte Phasengrenzen-Diffusion zu beobachten. Abbildung 6.14 gibt schematisch das oben beschriebene isotherme Oxidationsverhalten der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y bei 1000°C an Luft wieder.

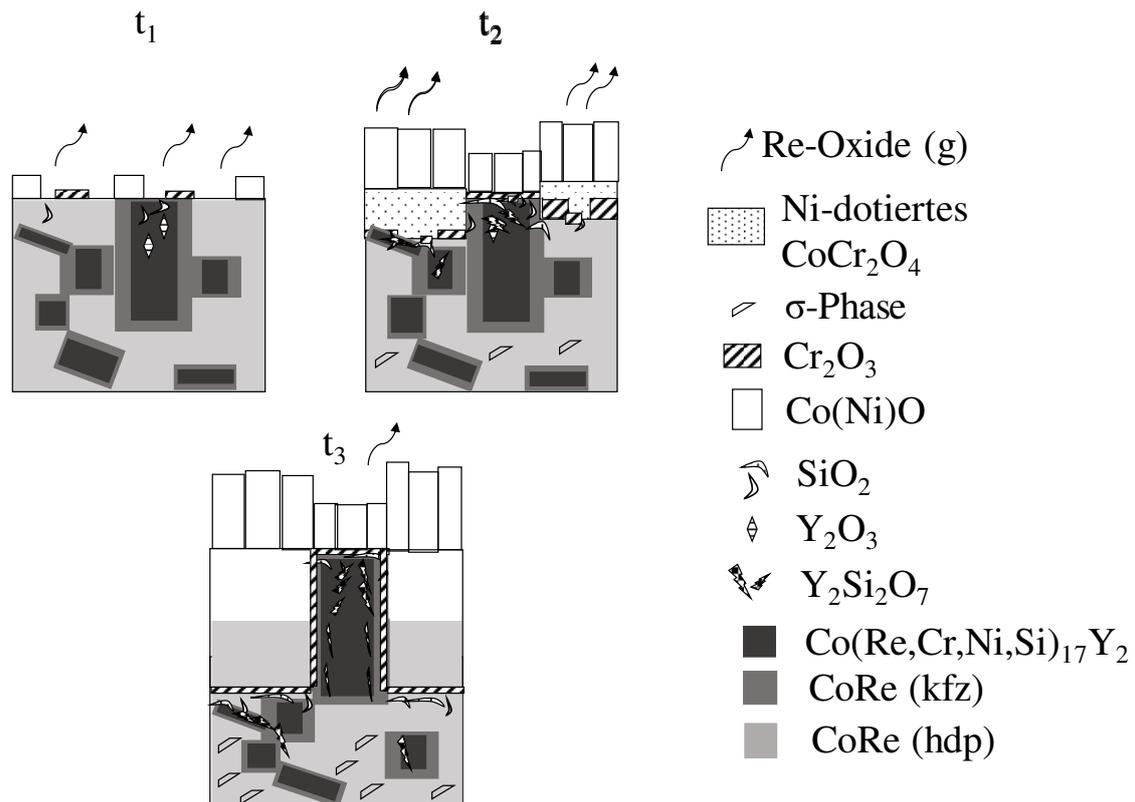


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung des isothermen Oxidationsverhaltens der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si-2Y bei 1000°C an Luft.

6.3 Festlegung einer optimalen Co-Re-Cr-Ni-Si-Y-Legierungszusammensetzung für Hochtemperaturanwendungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass neben der chemischen Zusammensetzung auch die Mikrostruktur einen maßgeblichen Einfluss auf das Oxidationsverhalten ausübt. Vor diesem Hintergrund müssen zur Festlegung einer Legierungszusammensetzung die Effekte der einzelnen Legierungselemente, deren Wechselspiel und Synergien auf das Oxidationsverhalten sowie deren Einfluss auf die Mikrostruktur betrachtet werden. Mithilfe der Ergebnisse aus dieser Arbeit wurde ein Schaubild erstellt, welches die optimale Legierungszusammensetzung unter Ausnutzung des

Synergieeffektes von Ni näher eingrenzt und zusätzlich das Wechselspiel von Cr und Ni berücksichtigt (siehe Abbildung 6.15).

In Bezug auf die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit unter Ausnutzung der vorteilhaften Wirkung von Ni, sollte der Ni-Gehalt $15 \text{ At.}\% \leq x < 25 \text{ At.}\%$ betragen, da in diesem Konzentrationsbereich die Cr-Diffusion erhöht wird, ohne gleichzeitig eine beschleunigte Ausscheidung der σ -Phase zu fördern. Die zugehörige Cr-Konzentration sollte zwischen 18 At.% und 23 At.% liegen, um einerseits eine ausreichende Cr-Versorgung an der Grenzfläche Oxid/Substrat zu gewährleisten und andererseits die Bildung der σ -Phase herabzusetzen, um den positiven Effekt von Ni bestmöglich ausschöpfen zu können. Abbildung 6.15 illustriert den Bereich einer vorteilhaften Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit von der Cr- und Ni-Konzentration für die Bildung einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht im System Co-17Re-xCr-yNi . In diesem Diagramm sind die untersuchten Legierungszusammensetzungen markiert, d.h. rechteckige Kennzeichen für die Co-17Re-18Cr-xNi -Legierungen und runde Markierungen für die Co-17Re-23Cr-xNi -Legierungen. Außerdem sind die resultierenden Versagensmechanismen anderer Legierungszusammensetzungen zusätzlich eingefügt.

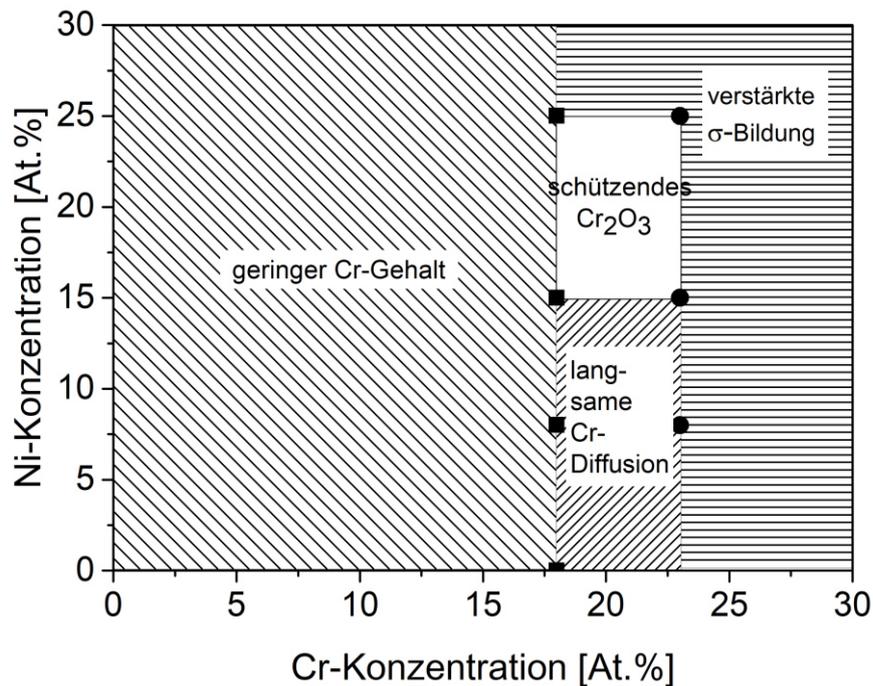


Abbildung 6.15: Vorteilhafter Zusammensetzungsbereich in Abhängigkeit von der Cr- und Ni-Konzentration für die Bildung einer kontinuierlichen und schützenden Cr_2O_3 -Schicht in dem Legierungssystem Co-17Re-xCr-yNi . Die untersuchten Legierungszusammensetzungen sind mit rechteckigen Kennzeichnungen für die Co-17Re-18Cr-xNi -Legierungen und runden Kennzeichnungen für die Co-17Re-23Cr-xNi -Legierungen markiert sowie die resultierenden Versagensmechanismen anderer Zusammensetzungen eingefügt.

Durch eine zusätzliche Si- und Y-Zugabe können weitere Potentiale ausgeschöpft werden, da die synergetische Wirkung dieser beiden Elemente in Verbindung mit Ni die selektive Oxidation von Cr fördert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit den zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht notwendigen Cr- und Ni-Konzentrationsbereich zu verringern (siehe Abbildung 6.16). Dies würde den Volumenanteil der σ -Phase herabsetzen, sodass mehr Cr zur Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht zur Verfügung steht und der positive Effekt von Ni bestmöglich ausgeschöpft werden kann. Als Mindestwerte sollten jedoch 15 At.% Ni und 18 At.% Cr nicht unterschritten werden, damit ein ausreichender Cr-Fluss und eine erhöhte Cr-Diffusion zur beschleunigten Cr_2O_3 -Bildung gewährleistet wird. Um den positiven Effekt von Si zu nutzen, sollte eine Si-Konzentration ≤ 2 At.% gewählt werden. Dies ermöglicht eine synergetische Wirkung von Cr/Si. Höhere Si-Konzentrationen bewirken eine zu starke Förderung der σ -Phase, welche sich wiederum negativ auf das Oxidationsverhalten auswirken und den positiven Si-Effekt überlagern würde. Der Y-Gehalt sollte 0,1 At.% betragen, da nur diese Menge homogen in der Co-17Re-Matrix gelöst werden kann und eine positive Wirkung sowohl auf das isotherme als auch zyklische Oxidationsverhalten ausübt. Höhere Y-Konzentrationen sind ungeeignet, da sie aufgrund der Löslichkeitsgrenze zu einer mehrphasigen Mikrostruktur führen und eine Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit hervorrufen. In wieweit sich der zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht benötigte Cr- und Ni-Konzentrationsbereich durch eine kombinierte Si- und Y-Zugabe reduzieren lässt, d.h. welche maximalen Cr- und Ni-Gehalte benötigt werden, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden und bedarf zusätzlicher Untersuchungen.

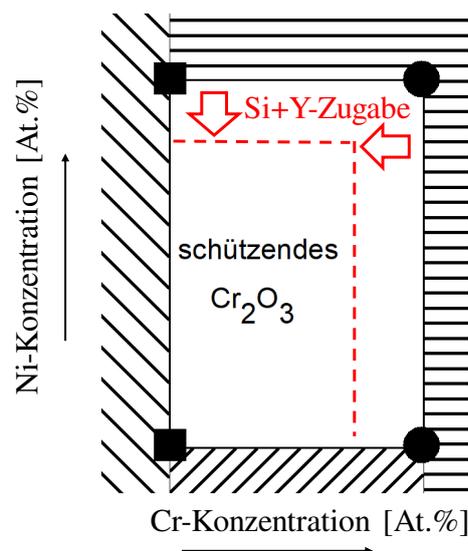


Abbildung 6.16: Einfluss einer kombinierten Si- und Y-Zugabe auf den zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht notwendigen Cr- und Ni-Konzentrationsbereich in Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen.

Mittels der Erkenntnisse aus dieser Arbeit lässt sich der folgende Legierungszusammensetzungsbereich definieren, welcher die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt (siehe Tabelle 6.4):

Tabelle 6.4: Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y, welche die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt.

Co	Re	Cr	Ni	Si	Y
Rest	17	[18-23]	[15-25[≤ 2	0,1

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Legierungszusammensetzung auf Basis von Co-Re-Cr-Ni-Si-Y zur Realisierung eines Eigenschaftsprofils, welches die Anforderungen an Gefügestabilität und Oxidationsbeständigkeit bestmöglich erfüllt. Der Fokus lag dabei auf der Erforschung des Effektes von Ni sowie dem Wechselspiel von Ni und anderen Legierungselementen im Hinblick auf die intrinsischen Werkstoffeigenschaften und dem daraus resultierenden Oxidationsverhalten. Hauptziel der Arbeit war es, die Konzentrationen von Cr und Ni zu identifizieren, mit denen eine dauerhafte Oxidationsbeständigkeit gewährleistet werden kann. Ferner sollte geklärt werden, ob eine Senkung des Cr-Gehaltes von 23 At.% auf 18 At.% zu einer Verschlechterung des Oxidationsverhaltens führt und welcher Ni-Gehalt erforderlich ist, um die Einbußen an Oxidationsbeständigkeit auszugleichen. Dazu dienten als Grundlage ausführliche Analysen verschiedener Co-Re-Cr-Ni-Legierungen, sodass auf dieser Ergebnisbasis aufbauend weitere legierungstechnische Konzepte zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit verfolgt wurden. Als legierungstechnische Ansätze wurden das Zulegieren von Si und Y in Kombination mit einem Ni-Zusatz realisiert.

Experimentelle Untersuchungen in Verbindung mit thermodynamischen Berechnungen ermöglichten ein umfassendes Grundlagenverständnis über die Auswirkungen der Legierungselemente Ni, Cr, Si und Y auf das Oxidationsverhalten zu erlangen. Zusätzlich zu den Untersuchungen des Oxidationsverhaltens war eine ausführliche Charakterisierung der Mikrostruktur(-entwicklung) notwendig, um neben den Einflüssen verschiedener Legierungszusammensetzungen auf die Oxidationsbeständigkeit auch die damit verbundenen sowie darauf einwirkenden mikrostrukturellen Veränderungen zu verstehen.

Die Auswirkungen von Ni sowie kombinierten Cr- und erhöhten Ni-Konzentrationen auf die Mikrostruktur äußern sich in einer Stabilisierung der kfz-Matrixphase. Eine Hochtemperaturauslagerung bewirkt in allen untersuchten Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen die Bildung zusätzlicher σ -Phasenausscheidungen, welche einen erheblichen Anteil an Cr aus der Matrix verbrauchen. Jedoch zeigt sich, dass die Legierungen mit einer Cr-Konzentration von 18 At.% einen deutlich geringeren Volumenanteil der σ -Phase aufweisen im Vergleich zu denjenigen mit 23 At.% Cr. Außerdem erhöhen steigende Cr-Konzentrationen die Solvustemperatur der σ -Phase, während Ni hingegen die zur σ -Bildung notwendige Cr-Konzentration senkt und die Ausscheidungskinetik beschleunigt.

Alle Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen weisen eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit mit steigender Ni-Konzentration und Temperatur auf. Bei Temperaturen von 900°C-1100°C zeigen die Legierungen mit erhöhten Ni-Konzentrationen (15 At.% und 25 At.%) nach einem geringen anfänglichen Masseverlust positive Oxidationskinetiken mit geringen Wachstumsraten. Eine niedrigere Ni-Konzentration (8 At.%) und moderate Temperaturen von 800°C führen zu einer trägen Diffusion von Cr im Substrat, sodass keine ausreichende Schutzwirkung der Oxidschicht erzielt wird. Auch für die Legierungsserie Co-17Re-18Cr-xNi gilt, dass erhöhte Temperaturen und eine Erhöhung der Ni-Konzentration von 8 At.% auf 15 At.% ein verbessertes Oxidationsverhalten hervorrufen. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass ein höherer Ni-Gehalt zu einer beschleunigten Cr-Diffusion im Co-17Re-18Cr-xNi-System führt, welcher für die positive Wirkung von Ni auf das Oxidationsverhalten von Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen verantwortlich ist. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass dieser Effekt auch auf die Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen übertragen und als Ursache für das verbesserte Oxidationsverhalten genannt werden kann.

Eine Senkung des Cr-Gehaltes von 23 At.% auf 18 At.% verschlechtert das Oxidationsverhalten, da der positive Effekt von Ni den geringeren Cr-Fluss nicht kompensieren kann. Im Fall der Co-17Re-23Cr-xNi-Legierungen dominiert der positive Effekt von Ni auf die Cr-Diffusion zur Grenzfläche Oxid/Substrat, sodass ein verbessertes Oxidationsverhalten mit steigender Ni-Konzentration einhergeht, während die zusätzlichen Effekte von Ni auf die σ -Phase nur eine untergeordnete Rolle auf die Oxidationseigenschaften spielen. Für die Co-17Re-18Cr-xNi-Legierungen gilt, dass steigende Ni-Konzentrationen von bis zu 15 At.% ebenfalls ein besseres Oxidationsverhalten hervorrufen, welches mit der beschleunigten Cr-Diffusion zusammenhängt. Jedoch führt eine weitere Steigerung des Ni-Gehaltes auf 25 At.% zu einer drastischen Verschlechterung der oxidativen Eigenschaften, da die beschleunigte Ausscheidung der σ -Phase einen markanten Einfluss auf die Cr₂O₃-Bildung ausübt. In der Legierung Co-17Re-18Cr-25Ni reduziert die beschleunigte σ -Phasenausscheidung den Cr-Gehalt in der Matrix so stark, dass die Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht aufgrund des geringeren Cr-Flusses zur Grenzfläche Oxid/Substrat verlangsamt ist. Da die Kinetik der σ -Phasenbildung in der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni hingegen deutlich träger ist (im Vergleich zur Legierung mit 25 At.%), steht mehr Cr zur Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht zur Verfügung, und es überwiegt der positive Effekt von Ni auf die Oxidationseigenschaften.

Auf Basis dieser Ergebnisse, wurde eine Legierungszusammensetzung von Co-17Re-18Cr-15Ni als Grundlage für weitere legierungstechnische Konzepte festgelegt, da diese

Zusammensetzung einen reduzierten Volumenanteil und eine verlangsamte Ausscheidungskinetik der σ -Phase aufweist und das Potential von Ni auf die Oxidationseigenschaften bestmöglich ausschöpft. Eine Zugabe von 2 At.% Si führte zu einer geringen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit im Temperaturintervall 900°C-1100°C. Zum einen steigert Si die Aktivität von Cr in der Matrix und zum anderen fungieren die SiO_2 -Ausscheidungen scheinbar als Keimstellen für Cr_2O_3 , welche die Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht beschleunigen. Jedoch beeinflusst der Si-Zusatz gleichzeitig auch die Mikrostruktur und fördert die Bildung der σ -Phase. Dies mindert den positiven Effekt von Si auf die Oxidationseigenschaften, sodass das Ausmaß der Verbesserung gering ausfällt. Zudem reicht die Si-Konzentration von 2 At.% nicht aus, um eine kontinuierliche SiO_2 -Schicht auszubilden. Grundsätzlich gilt allerdings, dass der synergetische Effekt von Cr/Si auch in Kombination mit Ni Wirkung zeigt.

Ein zusätzliches Legieren mit 0,1 At.% Y resultierte in einer weiteren Steigerung der isothermen und zyklischen Oxidationsbeständigkeit der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si. Y fördert die selektive Oxidation von Cr und reduziert die Oxidation des Basismetalls. Damit geht eine verstärkte Bildung von inneren SiO_2 -Ausscheidungen einher, welche sich zudem scheinbar positiv auf die Haftungseigenschaften der Cr_2O_3 -Schicht auswirken. Erhöhte Y-Konzentrationen von 2 At.% verursachen neben einer groben, mehrphasigen Mikrostruktur und inhomogenen Elementverteilung aufgrund der geringen Y-Löslichkeit auch eine drastische Verschlechterung des Oxidationsverhaltens. Die phasenabhängigen lokalen Konzentrationsunterschiede bewirken ein inhomogenes Oxidationsergebnis und teils dicke Oxidschichten, welche wiederum mit einem verstärkten Masseverlust durch die Verdampfung von Re-Oxiden und geringen Haftungseigenschaften der Oxidschicht verbunden sind.

Mithilfe der Erkenntnisse aus dieser Arbeit kann ein Zusammensetzungsbereich der Cr- und Ni-Konzentration in Co-17Re-xCr-yNi-Legierungen definiert werden, der neben einem reduzierten Anteil der σ -Phase einen ausreichenden Cr-Fluss zur Grenzfläche Oxid/Substrat hervorruft. Dies ermöglicht den positiven Effekt von Ni auf die Oxidationseigenschaften bestmöglich auszuschöpfen und die beschleunigte Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht zu gewährleisten. Forschungsbedarf besteht allerdings in der weiteren, feineren Eingrenzung und Festlegung der beiden Legierungsgehalte unter Berücksichtigung des Wechselspiels der beiden Elemente Cr und Ni im Hinblick auf die Diffusionseigenschaften von Cr. Zudem muss durch weitere Untersuchungen überprüft werden, in wieweit sich dieser zur Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht benötigte Cr- und Ni-Konzentrationsbereich durch eine kombinierte Si- und Y-Zugabe reduzieren/eingrenzen lässt.

Da die Si-Zugabe von 2 At.% aufgrund der verstärkten Bildung der σ -Phase nur eine moderate Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit erzielt, sollten zukünftige Untersuchungen Legierungskonzepte mit geringeren Si-Konzentrationen verfolgen. Aus thermodynamischen Berechnungen ist bekannt, dass geringere Si-Konzentrationen den Volumenanteil der σ -Phase reduzieren. Dies würde sich vermutlich in einem positiveren Oxidationsergebnis widerspiegeln.

Ein kombiniertes Legieren von 2 At.% Si und 0,1 At.% Y zur Co-17Re-18Cr-15Ni-Legierung fördert die Oxidation von Cr drastisch und ist mit sehr geringen Masseänderungen verbunden. Zudem wird die Oxidation des Basismetalls immens herabgesetzt, sodass die Oxidschicht nahezu nur aus einer kontinuierlichen Cr_2O_3 -Schicht besteht. Die Problematik des Verdampfens von Cr_2O_3 zu CrO_3 bei Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ ist allgemein bekannt. Das Fehlen der Spinell- und Co(Ni)O-Schicht oberhalb der Cr_2O_3 -Schicht sollte sich zudem fördernd auf die CrO_3 -Bildung auswirken. Daher sollte die CrO_3 -Verdampfung in weiteren Untersuchungen betrachtet und das Ausmaß bestimmt werden. Außerdem wurde in dieser Arbeit lediglich das Oxidationsverhalten an Luft untersucht. Weiterer Forschungsbedarf besteht noch in der Charakterisierung des Oxidationsverhaltens in anderen, z.B. feuchten Atmosphären.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Klimawirkungen des Luftverkehrs, 2007.
- [2] W. Bräunling, Flugzeugtriebwerke, Springer, Berlin, 2015.
- [3] A. Mottura, R. C. Reed, What is the role of rhenium in single crystal superalloys?, MATEC Web of Conferences 14 (2014) 1001.
- [4] A. F. Giamei, D. L. Anton, Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure, Metallurgical Transactions A 16 (1985) 1997–2005.
- [5] A. Naor, N. Eliaz, E. Gileadi, S. R. Taylor, Properties and applications of rhenium and its alloys, The AMMTIAC Quarterly 5 (2010) 11–15.
- [6] P. Caron, T. Khan, Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, Aerospace Science and Technology 3 (1999) 513–523.
- [7] W. S. Walston, J. C. Schaeffer, W. H. Murphy, A new type of microstructural instability in superalloys, in: R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock, D.A. Woodford (Hrg.), Superallloys 1996, TMS, Warrendale, 1996, 9–18.
- [8] R. Darolia, D. F. Lahrman, R. D. Field, Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys, in: S. Reichmann, D. Duhl, G. Maurer (Hrg.), Superallloys 1988, TMS, Warendale, 1988, 255–264.
- [9] J. Rösler, D. Mukherji, T. Baranski, Co-Re-based alloys: A new class of high temperature materials?, Advanced Engineering Materials 9 (2007) 876–881.
- [10] D. Mukherji, J. Rösler, P. Strunz, R. Gilles, G. Schumacher, S. Piegert, Beyond Ni-based superalloys: Development of CoRe-based alloys for gas turbine applications at very high temperatures, International Journal of Materials Research 102 (2011) 1125–1132.
- [11] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [12] P. Kofstad, High-temperature oxidation of metals, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [13] D. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier, Oxford, 2008.
- [14] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, Materials thermochemistry, Pergamon, Oxford, 1993.

- [15] N. Saunders, A. P. Miodownik, CALPHAD calculation of phase diagrams, A comprehensive guide, Pergamon, Oxford, 1998.
- [16] S. Stolén, T. Grande, N. L. Allan, Chemical thermodynamics of materials, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [17] A. T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad 15 (1991) 317–425.
- [18] J. H. Hildebrand, Solubility. XII. Regular solutions, Journal of the American Chemical Society 51 (1929) 66–80.
- [19] M. Hillert, L.-I. Staffansson, The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts, Acta Chemica Scandinavica 24 (1970) 3618–3626.
- [20] B. Sundman, J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, Journal of Physics and Chemistry of Solids 42 (1981) 297–301.
- [21] R. Bürgel, H.-J. Maier, T. Niendorf, Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, Vieweg & Teubner, Springer Fachmedien GmbH, Wiesbaden, 2011.
- [22] C. Wagner, Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 63 (1959) 772–782.
- [23] C. Wagner, Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen, Angewandte Chemie 49 (1936) 735–740.
- [24] C. Wagner, Der Angriff von Metallen durch Gase - 50 Jahre Grundlagenforschung, Rückblick und Ausblick, Werkstoffe und Korrosion 11 (1970) 886–894.
- [25] J. Crank, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, London, 1975.
- [26] T. Heumann, Diffusion in Metallen, Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen, Springer, Berlin, 1992.
- [27] J. Gegner, Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen, Experimentelle Analyse und mathematische Simulation der Randentkohlung und Gasauflösung, innere Oxidation und Sauerstoffsegregation an Metall-Oxid-Phasengrenzen, expert Verlag, Renningen, 2006.
- [28] L. Boltzmann, Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten, Annalen der Physik 289 (1894) 959–964.

- [29] J. Gegner, SimCarb- Eine leistungsfähige Windows-Experten-Software für das rechnergestützte Einsatzhärten, Teil1: Soll-Ist-Vergleich, Prozessanalyse, Grundlagen, Modellierung und Simulation, *Journal of Heat Treatment and Materials* 64 (2009) 53–62.
- [30] F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1964.
- [31] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, 2007.
- [32] J. R. Davis, *Nickel, cobalt, and their alloys*, ASM International, USA, 2000.
- [33] M. J. Donachie, S. J. Donachie, *Superalloys a technical guide*, ASM International, USA, 2002.
- [34] W. Dienst, *Hochtemperaturwerkstoffe*, Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft m.b.H., Karlsruhe, 1978.
- [35] W. Betteridge, *Cobalt and its alloys*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1982.
- [36] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Cobalt-base high-temperature alloys, *Science* 312 (2006) 90–91.
- [37] C. A. Phalnikar, E. B. Evans, W. M. Baldwin, High temperature scaling of cobalt-chromium alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 103 (1956) 429–438.
- [38] P. K. Kofstad, A. Z. Hed, High temperature oxidation of Co-10 w/o Cr alloys, II. Oxidation kinetics, *Journal of The Electrochemical Society* 116 (1969) 229–234.
- [39] P. K. Kofstad, A. Z. Hed, Oxidation of Co-25 w/o Cr at high temperatures, *Journal of The Electrochemical Society* 116 (1969) 1542–1550.
- [40] G. C. Wood, F. H. Stott, Oxidation of alloys, *Materials Science and Technology* 3 (1987) 519–530.
- [41] G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess, D. P. Whittle, A comparison of the oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr alloys in oxygen and water vapour, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 21 (1970) 900–910.
- [42] D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhl, A. F. Giamei, Selecting high-temperature structural intermetallic compounds: The engineering approach, *JOM* 41 (1989) 12–17.
- [43] M. Durand-Charre, *The microstructure of superalloys*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1997.
- [44] R. Reed, *The superalloys, Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

- [45] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, Binary alloy phase diagrams, ASM International, Ohio, 1986.
- [46] D. Mukherji, P. Strunz, R. Gilles, L. Karge, J. Rösler, Current status of Co-Re-based alloys being developed to supplement Ni-based superalloys for ultra-high temperature applications in gas turbines, *Metallic Materials* 53 (2016) 287–294.
- [47] M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, C. Somsen, T. Depka, H.-J. Christ, B. Gorr, S. Burk, Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys, *JOM* 61 (2009) 61–67.
- [48] T. Depka, C. Somsen, G. Eggeler, D. Mukherji, J. Rösler, M. Krüger, H. Saage, M. Heilmaier, Microstructures of Co–Re–Cr, Mo–Si and Mo–Si–B high-temperature alloys, *Materials Science and Engineering: A* 510-511 (2009) 337–341.
- [49] D. Mukherji, P. Strunz, S. Piegert, R. Gilles, M. Hofmann, M. Hölzel, J. Rösler, The hexagonal close-packed (hcp) \rightleftharpoons face-centered cubic (fcc) transition in Co-Re-based experimental alloys investigated by neutron scattering, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012) 1834–1844.
- [50] B. Gorr, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, Thermodynamic calculations in the development of high-temperature Co–Re-based alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 582 (2014) 50–58.
- [51] D. Mukherji, J. Rösler, J. Wehrs, P. Strunz, P. Beran, R. Gilles, M. Hofmann, M. Hoelzel, H. Eckerlebe, L. Szentmiklósi, Z. Mácsik, Application of in situ neutron and X-ray measurements at high temperatures in the development of Co-Re-based alloys for gas turbines, *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013) 22–30.
- [52] D. Mukherji, J. Rosler, J. Wehrs, H. Eckerlebe, R. Gilles, Co-Re-based alloys a new class of material for gas turbine applications at very high temperatures, *Advances in Materials Research* 1 (2012) 205–219.
- [53] D. Mukherji, P. Strunz, R. Gilles, M. Hofmann, F. Schmitz, J. Rösler, Investigation of phase transformations by in-situ neutron diffraction in a Co–Re-based high temperature alloy, *Materials Letters* 64 (2010) 2608–2611.
- [54] D. Mukherji, R. Gilles, L. Karge, P. Strunz, P. Beran, H. Eckerlebe, A. Stark, L. Szentmiklosi, Z. Mácsik, G. Schumacher, I. Zizak, M. Hofmann, M. Hoelzel, J. Rösler, Neutron and synchrotron probes in the development of Co–Re-based alloys for next generation gas turbines with an emphasis on the influence of boron additives, *Journal of Applied Crystallography* 47 (2014) 1417–1430.

- [55] T. Depka, C. Somsen, G. Eggeler, D. Mukherji, J. Rösler, Sigma phase evolution in Co–Re–Cr-based alloys at 1100°C, *Intermetallics* 48 (2014) 54–61.
- [56] D. Mukherji, J. Rösler, Co-Re-based alloys for high temperature applications: Design considerations and strengthening mechanisms, *Journal of Physics: Conference Series* 240 (2010) 12066.
- [57] M. Brunner, R. Hüttner, M.-C. Bölit, R. Völkl, D. Mukherji, J. Rösler, T. Depka, C. Somsen, G. Eggeler, U. Glatzel, Creep properties beyond 1100°C and microstructure of Co–Re–Cr alloys, *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 650–656.
- [58] D. Mukherji, J. Rösler, M. Krüger, M. Heilmaier, M. C. Bölit, L. Völkl, U. Glatzel, L. Szentmiklósi, The effects of boron addition on the microstructure and mechanical properties of Co-Re-based high-temperature alloys, *Scripta Materialia* 66 (2012) 60–63.
- [59] D. Mukherji, J. Rösler, Current development status of Co-Re-based alloys for ultra-high temperature applications, *Beitrag zur 12th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Mai, Kyoto, Japan, 2012.
- [60] M.-C. Bölit, M. Brunner, R. Völkl, D. Mukherji, J. Roesler, U. Glatzel, Microstructural study of boron-doped Co–Re–Cr alloys by means of transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *International Journal of Materials Research* 103 (2012) 554–558.
- [61] M. Klauke, D. Mukherji, B. Gorr, V. B. da Trindade Filho, J. Rösler, H.-J. Christ, Oxidation behaviour of experimental Co–Re-base alloys in laboratory air at 1000°C, *International Journal of Materials Research* 100 (2009) 104–111.
- [62] B. Gorr, V. Trindade, S. Burk, H.-J. Christ, M. Klauke, D. Mukherji, J. Rösler, Oxidation behaviour of model cobalt-rhenium alloys during short-term exposure to laboratory air at elevated temperature, *Oxidation of Metals* 71 (2009) 157–172.
- [63] B. Gorr, Hochtemperaturoxidationsuntersuchungen an Co-Re-Modelllegierungen zur Entwicklung einer technischen Legierung der ersten Generation, *Dissertation Universität Siegen, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 2*, Hrg: H.-J. Christ, Siegen, 2011.
- [64] B. Gorr, S. Burk, H.-J. Christ, The high-temperature oxidation behavior of Co-Re-Cr-based alloys, *JOM* 63 (2011) 37–40.
- [65] C. K. Kim, W. Hobbs, Identification of diffusing species and the dynamic nature of diffusion paths during oxidation of a dilute Ni-Cr alloy, *Oxidation of Metals* 47 (1997) 69–89.

- [66] K. Ishida, T. Nishizawa, The Co-Cr (cobalt-chromium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990) 357–370.
- [67] D. P. Whittle, J. Stringer, Improvement in properties: Additives in oxidation resistance, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A* 295 (1980) 309–329.
- [68] B. Li, B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, *Oxidation of Metals* 65 (2006) 101–122.
- [69] D. E. Jones, J. Stringer, The effect of small amounts of silicon on the oxidation of high-purity Co-25 wt. % Cr at elevated temperatures, *Oxidation of Metals* 9 (1975) 409–413.
- [70] B. Gorr, S. Burk, T. Depka, C. Somsen, H. Abu-Samra, H.-J. Christ, G. Eggeler, Effect of Si addition on the oxidation resistance of Co–Re–Cr-alloys: Recent attainments in the development of novel alloys, *International Journal of Materials Research* 103 (2012) 24–30.
- [71] L. Wang, B. Gorr, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, Optimization of Cr-content for high-temperature oxidation behavior of Co-Re-Si-base alloys, *Oxidation of Metals* 80 (2013) 49–59.
- [72] L. Wang, B. Gorr, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, Microstructure and oxidation mechanism evolution of Co–17Re–25Cr–2Si in the temperature range 800°–1100°C, *Oxidation of Metals* 83 (2015) 465–483.
- [73] B. Gorr, L. Wang, S. Burk, M. Azim, S. Majumdar, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, D. Schliephake, M. Heilmaier, High-temperature oxidation behavior of Mo–Si–B-based and Co–Re–Cr-based alloys, *Intermetallics* 48 (2014) 34–43.
- [74] P. Kofstad, K. P. Lillerud, Chromium transport through Cr₂O₃ scales I. On lattice diffusion of chromium, *Oxidation of Metals* 17 (1982) 177–194.
- [75] P. Berthold, Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy, *Oxidation of Metals* 64 (2005) 235–252.
- [76] L. Wang, B. Gorr, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, The effect of alloyed nickel on the short-term high temperature oxidation behaviour of Co–Re–Cr-based alloys, *Corrosion Science* 93 (2015) 19–26.
- [77] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy, A textbook for materials science*, Springer, New York, 2009.

- [78] E. M. Sokolovskaya, M. L. Tuganbaev, G. I. Stepanova, E. F. Kazakova, I. G. Sokolova, Interaction of cobalt with chromium and rhenium, *Journal of the less-common metals* 124 (1986) L5-L7.
- [79] J.-M. Joubert, Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 528–583.
- [80] J.-O. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system, *Calphad* 11 (1987) 83–92.
- [81] W. A. Oates, H. Wenzl, T. Mohri, On putting more physics into Calphad solution models, *Calphad* 20 (1996) 37–45.
- [82] B. Sundman, S. G. Fries, W. A. Oates, Incorporation of cluster expansion theory into the compound energy formalism, *Calphad* 22 (1998) 355–357.
- [83] I. Ansara, B. Burton, Q. Chen, M. Hillert, A. Fernández Guillermet, S. G. Fries, H. L. Lukas, H.-J. Seifert, W. A. Oates, Models for composition dependence, *Calphad* 24 (2000) 19–40.
- [84] B. Hallstedt, N. Dupin, M. Hillert, L. Höglund, H.L. Lukas, J.C. Schuster, N. Solak, Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion, *Calphad* 31 (2007) 28–37.
- [85] Z. Du, D. Lü, Thermodynamic modeling of the Co–Ni–Y system, *Intermetallics* 13 (2005) 586–595.
- [86] Y. Zhang, C. Li, Z. Du, C. Guo, J.-C. Tedenac, The thermodynamic assessment of the ternary Co–Ni–Sb system, *Calphad* 33 (2009) 405–414.
- [87] K. Yaqoob, J.-M. Joubert, Experimental determination and thermodynamic modeling of the Ni–Re binary system, *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 320–325.
- [88] W. Huang, Y. A. Chang, A thermodynamic description of the Ni–Al–Cr–Re system, *Materials Science and Engineering: A* 259 (1999) 110–119.
- [89] N. Dupin, I. Ansara, B. Sundman, Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al–Cr–Ni, *Calphad* 25 (2001) 279–298.
- [90] F. Tang, B. Hallstedt, Using the PARROT module of thermo-calc with the Cr–Ni system as example, *Calphad* 55 (2016) 260–269.
- [91] B.-J. Lee, On the stability of Cr carbides, *Calphad* 16 (1992) 121–149.
- [92] J. Tomiska, The system Fe–Ni–Cr: Revision of the thermodynamic description, *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) 176–187.

- [93] W. Huang, Y. A. Chang, Thermodynamic analysis of the Cr–Re system and prediction of the Cr–Ni–Re system, *Journal of Alloys and Compounds* 274 (1998) 209–216.
- [94] J.-O. Andersson, A. Fernández Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers, *Acta Metallurgica* 34 (1986) 437–445.
- [95] M. Palumbo, T. Abe, S. G. Fries, A. Pasturel, First-principles approach to phase stability for a ternary σ phase: application to Cr–Ni–Re, *Physical Review B* 83 (2011) 144109-1-144109-7.
- [96] S. Yang, M. Jiang, H. Li, Y. Liu, L. Wang, Assessment of Co–Cr–Ni ternary system by CALPHAD technique, *Rare Metals* 31 (2012) 75–80.
- [97] X. L. Liu, G. Lindwall, T. Gheno, Z.-K. Liu, Thermodynamic modeling of Al–Co–Cr, Al–Co–Ni, Co–Cr–Ni ternary systems towards a description for Al–Co–Cr–Ni, *Calphad* 52 (2016) 125–142.
- [98] G. Shao, Thermodynamic analysis of the Re–Si system, *Intermetallics* 9 (2001) 1063–1068.
- [99] C. A. Coughanowr, I. Ansara, H. L. Lukas, Assessment of the Cr–Si system, *Calphad* 18 (1994) 125–140.
- [100] M. Lindholm, B. Sundman, A thermodynamic evaluation of the nickel–silicon system, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996) 2897–2903.
- [101] J. Miettinen, Thermodynamic description of solution phases of systems Fe–Cr–Si and Fe–Ni–Si with low silicon contents and with application to stainless steels, *Calphad* 23 (1999) 249–262.
- [102] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, Y. B. Kuz'ma, The crystal structure of low-silicon ternary compounds in the Cr–Ni–Si and Cr–Co–Si systems, *Journal of Structural Chemistry* 3 (1962) 402–410.
- [103] M. Lindholm, A thermodynamic description of the Fe–Cr–Si system with emphasis on the equilibria of the sigma (Σ) phase, *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997) 432–440.
- [104] J. C. Schuster, Y. Du, Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cr–Ni–Si system, *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (2000) 1795–1803.
- [105] P. Beran, D. Mukherji, P. Strunz, R. Gilles, M. Hölzel, M. Hofmann, L. Karge, J. Rösler, Phase transformations in Co–Re–Cr–Ni high-temperature super-alloys studied by neutron diffraction, Beitrag zur 15th The European Powder Diffraction Conference, Juni, Bari, Italien, 2016.

- [106] P. Beran, D. Mukherji, P. Strunz, R. Gilles, M. Hölzel, J. Rösler, Coexistence of two cubic-lattice Co matrices at high temperatures in Co-Re-Cr-Ni alloy studied by neutron diffraction, *Advances in Materials Science and Engineering* (2018) 1–6.
- [107] J. W. Christian, W. Hume-Rothery, A theory of the transformation in pure cobalt, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 206 (1951) 51–64.
- [108] K. Dörries, D. Mukherji, J. Rösler, K. Esleben, B. Gorr, H.-J. Christ, Influence of sigma phase on the allotropic transformation of the matrix in Co-Re-Cr-based alloys with Ni addition, *Metals* 8 (2018) 706–720.
- [109] C.M. Garzón, A.J. Ramirez, Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel, *Acta Materialia* 54 (2006) 3321–3331.
- [110] E. Baerlecken, H. Fabritius, Umwandlungskinetik der Sigmaphase in einer Eisen-Chrom-Legierung mit 48% Cr, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 26 (1955) 679–686.
- [111] C.-C. Hsieh, W. Wu, Discussing the precipitation behavior of σ phase using diffusion equation and thermodynamic simulation in dissimilar stainless steels, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 820–825.
- [112] R. J. Gray, V. K. Sikka, R. T. King, Detecting transformation of delta-ferrite to sigma-phase in stainless steels by advanced metallographic techniques, *JOM* 30 (1978) 18–26.
- [113] D. Peckner, I. M. Bernstein, *Handbook of stainless steels*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [114] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II: High-temperature materials for aerospace and industrial power*, Wiley, New York, 1987.
- [115] J. Pelleg, O. N. Carlson, The yttrium-cobalt system, *Journal of the less-common metals* 9 (1965) 281–288.
- [116] Y. Khan, Über die Konstitution der R-T-Systeme (R=Lanthanide und Yttrium, T=Eisen, Kobalt und Nickel), *Zeitschrift für Metallkunde* 65 (1974) 489–495.
- [117] S. T. Samyratov, M. V. Raevskaya, I. G. Sokolova, E. M. Sokolovskaya, U. M. Makhanov, Isothermal cross section of the Re-Y-Co system at 600°C, *Moscow University Chemistry Bulletin* 37 (1982) 117–119.
- [118] O. Kharchenko, O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, Interactions of yttrium with metals of the iron group, *Russian Metallurgy* 1 (1977) 170–176.

- [119] J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner (Hrg.) Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Including actinides, North-Holland, Amsterdam, 2016.
- [120] V. F. Terekhova, Markova, I.A., Savitskii, E.M., Equilibrium diagram of the chromium-yttrium system, *Journal of Inorganic Chemistry* 6 (1961) 641–642.
- [121] S. Neumeier, H. U. Rehman, J. Neuner, C. H. Zenk, S. Michel, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz, M. Göken, Diffusion of solutes in fcc cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo, *Acta Materialia* 106 (2016) 304–312.
- [122] M. Kinoshita, W. D. Kingery, H. K. Bowen, Phase separation in NiO-CoO solid solution single crystals, *Journal of the American Ceramic Society* 56 (1973) 398–399.
- [123] S. F. Frederick, I. Cornet, The effect of cobalt on the high temperature oxidation of nickel, *Journal of The Electrochemical Society* 102 (1955) 285–291.
- [124] M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the Co-O system, *Journal of Phase Equilibria* 24 (2003) 212–227.
- [125] B. Chattopadhyay, G. C. Wood, The transient oxidation of alloys, *Oxidation of Metals* 2 (1970) 373–399.
- [126] J. W. Weeton, Diffusion of chromium in alpha cobalt-chromium solid solutions, in: National Advisory Committee for Aeronautics, 1951.
- [127] G. C. Wood, Fundamental factors determining the mode of scaling of heat-resistant alloys, *Werkstoffe und Korrosion* 22 (1971) 491–503.
- [128] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*, Academic Press, Inc., New York, 1953.
- [129] A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis, L. Habraken, Untersuchung der Diffusion einiger Substitutionsmischkristalle bildender Elemente in Nickel und Kobalt, *Kobalt: Zeitschrift über Kobalt und seine Anwendungsgebiete* 19 (1963) 51–55.
- [130] Y. Minamino, Y. Koizumi, N. Tsuji, T. Yamada, T. Takahashi, Interdiffusion in Co solid solutions of Co-Al-Cr-Ni system at 1423 K, *Materials Transactions* 44 (2003) 63–71.
- [131] A. G. Guy, J. Philibert, Determination of intrinsic diffusion coefficients in three-component solid solutions, *Zeitschrift für Metallkunde* 56 (1965) 841–845.
- [132] A. G. Guy, V. Leroy, T. B. Lindemer, Diffusion calculations in three-component solid solutions, *Transactions of the ASM* 59 (1966) 517–534.

- [133] A. G. Guy, V. Leroy, Diffusion in ternary systems. Applications to the nickel-cobalt-chromium system, *Journées Internationales des Applications du Cobalt* (1965) 85–96.
- [134] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [135] A. Green, D. P. Whittle, J. Stringer, N. Swindells, Interdiffusion in the cobalt-chromium system, *Scripta Metallurgica* 7 (1973) 1079–1082.
- [136] A. J. Strutt, K. S. Vecchio, Simultaneous oxidation and sigma-phase formation in a stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999) 355–362.
- [137] E. J. Opila, Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: Current understanding and unanswered questions, in: P. Steinmetz, I.G. Wright (Hrg.), *High temperature corrosion and protection of materials 6: Proceedings of the 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Les Embiez, France, May 16 - 21, 2004, *Trans Tech Publ, Uetikon-Zürich*, 2004, 765–774.
- [138] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, Evaporation of Cr_2O_3 in atmospheres containing H_2O , *Oxidation of Metals* 59 (2003) 517–527.
- [139] D. J. Young, B. A. Pint, Chromium volatilization rates from Cr_2O_3 scales into flowing gases containing water vapor, *Oxidation of Metals* 66 (2006) 137–153.
- [140] H. E. Evans, A. T. Donaldson, Silicon and chromium depletion during the long-term oxidation of thin-sectioned austenitic steel, *Oxidation of Metals* 50 (1998) 457–475.
- [141] H. Hindam, D. P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of Metals* 18 (1982) 245–284.
- [142] W. J. Quadackers, Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors. Part II: Experimental results, *Materials and Corrosion* 36 (1985) 335–347.
- [143] C. Wagner, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 99 (1952) 369–380.
- [144] J. Zhang, L. Garcia-Fresnillo, A. Jalowicka, R. Pillai, d. Naumenko, W. J. Quadackers, Phase transformations in Co-Ni-Cr-W alloys during high temperature exposure to steam environment, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 39 (2018) 387–400.
- [145] J. R. Cahoon, O. D. Sherby, The activation energy for lattice self-diffusion and the Engel-Brewer theory, *Metallurgical Transactions A* 23 (1992) 2491–2500.

- [146] T. Omori, J. Sato, K. Shinagawa, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, Experimental determination of phase equilibria in the Co-Cr-Ni system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35 (2014) 178–185.
- [147] R. Durham, B. Gleeson, D. J. Young, Silicon contamination effects in the oxidation of carbide-containing cobalt-chromium alloys, *Materials and Corrosion* 49 (1998) 855–863.
- [148] G. P. Wagner, G. Simkovich, The oxidation of cobalt based alloys containing partially dissolved particles of Si₃N₄ at 1000°C, *Oxidation of Metals* 27 (1987) 157–176.
- [149] F. H. Stott, G. J. Gabriel, F. I. Wei, G. C. Wood, The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys, *Materials and Corrosion* 38 (1987) 521–531.
- [150] H. E. Evans, R. C. Lobb, Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation, *Corrosion Science* 24 (1984) 209–222.
- [151] P. Y. Hou, J. Stringer, The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales, *Materials Science and Engineering: A* 202 (1995) 1–10.
- [152] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham, The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr metal. II. Effects of temperature and dopant concentration, *Oxidation of Metals* 34 (1990) 201–216.
- [153] J. H. Xiang, X. C. Xu, L. Y. Bai, Y. X. Zheng, H. S. Zhang, Effects of yttrium on cyclic oxidation resistance of Co-10Cr-5Al alloy, in: L. Yu (Hrg.), *Current Trends in the Development of Industry: Selected, peer reviewed papers from the 3rd International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials, (CEAM 2013), July 6-7, 2013, Guangzhou, China, ttp Trans Tech Publ, Durnten-Zurich, 2013, 844–847.*
- [154] A. Ul-Hamid, TEM study of the effect of Y on the scale microstructures of Cr₂O₃- and Al₂O₃-forming alloys, *Oxidation of Metals* 58 (2002) 23–40.
- [155] K. N. Strafford, High temperature corrosion of alloys containing rare earth or refractory elements: A review of current knowledge and possible future developments, *High Temperature Technology* 1 (1983) 307–318.
- [156] J. Stringer, I. G. Wright, The high-temperature oxidation of cobalt-21 wt.% chromium-3 vol.% Y₂O₃ alloys, *Oxidation of Metals* 5 (1972) 59–84.

- [157] S. Majumdar, D. Schliephake, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Effect of yttrium alloying on intermediate to high-temperature oxidation behavior of Mo-Si-B alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013) 2243–2257.
- [158] J. Stringer, B. A. Wilcox, R. I. Jaffee, The high-temperature oxidation of nickel-20 wt. % chromium alloys containing dispersed oxide phases, *Oxidation of Metals* 5 (1972) 11–47.
- [159] R. Lizárraga, F. Pan, L. Bergqvist, E. Holmström, Z. Gercsi, L. Vitos, First principles theory of the hcp-fcc phase transition in cobalt, *Scientific Reports* 7 (2017) 3778–3785.
- [160] S. Mahajan, M. L. Green, D. Brasen, A model for the fcc→hcp transformation, its applications, and experimental evidence, *Metallurgical Transactions A* 8 (1977) 283–293.
- [161] J. Singh, S. Ranganathan, On the mechanism of f.c.c. → h.c.p. transformation, *physica status solidi (a)* 73 (1982) 243–248.
- [162] Y. Liu, H. Yanf, B. Jiang, J. Ding, R. Woodward, Thermally induced fcc ↔ hcp martensitic transformation in Co–Ni, *Acta Materialia* 53 (2005) 3625–3634.
- [163] M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R. C. Reed, Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C, *Materials Science and Engineering: A* 281 (2000) 229–233.
- [164] J.-C. Crivello, R. Souques, A. Breidi, N. Bourgeois, ZenGen, a tool to generate ordered configurations for systematic first-principles calculations: The Cr–Mo–Ni–Re system as a case study, *Calphad* 51 (2015) 233–240.
- [165] Universität Kiel, https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/illustr/s9_2_1.html aufgerufen am 05.09.2019.
- [166] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, J. O. Nilsson, B. Johansson, Stacking fault energy and magnetism in austenitic stainless steels, *Physica Scripta* 77 (2008) 1–3.
- [167] G. B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the fcc→hcp transformation, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 1897–1904.
- [168] G. Frommeyer, U. Brück, P. Neumann, Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes, *ISIJ International* 43 (2003) 438–446.

- [169] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L. W. Meyer, High strength Fe-Mn-(Al,Si) TRIP/TWIP steels development- properties- applications, *International Journal of Plasticity* 16 (2000) 1391–1409.
- [170] S. Allain, J. P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migota, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, *Materials Science and Engineering A* 387-389 (2004) 158–162.
- [171] K. P. Gupta, N. S. Rajan, P. A. Beck, Effect of Si and Al on the stability of certain sigma phases, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 218 (1960) 617–624.
- [172] C.-C. Hsieh, W. Wu, Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels, *ISRN Metallurgy* (2012) 1–16.
- [173] K. Yano, K. Abiko, Role of carbon and nitrogen on the transformation of the sigma phase in highly purified Fe-50 mass%Cr alloys, *Materials Transactions* 41 (2000) 122–129.
- [174] H. U. Rehman, Solid solution strengthening and diffusion in nickel- and cobalt-based superalloys, Dissertation, Erlangen, 2016.
- [175] V. Leroy, La diffusion à l'état solide: application au système ternaire nickel-cobalt-chrome, Centre national de recherches métallurgiques, 1966.
- [176] T. Wigger, Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Chrom in Co-Re-Cr-Basislegierungen, Masterarbeit, Siegen, 2016.
- [177] W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer, Berlin, Heidelberg, 1955.
- [178] R. A. Golden, E. J. Opila, High-temperature oxidation of yttrium silicides, *Journal of Materials Science* 53 (2018) 3981–4000.
- [179] J. Schneider, K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger, Microstructural changes in liquid-phase-sintered silicon carbide during creep in an oxidizing environment, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 501–507.
- [180] J.-F. Huang, H.-J. Li, X.-R. Zeng, K.-Z. Li, Yttrium silicate oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites, *Ceramics International* 32 (2006) 417–421.
- [181] J.-F. Huang, H.-J. Li, X.-R. Zeng, K.-Z. Li, X.-B. Xiong, M. Huang, X.-L. Zhang, Y.-L. Liu, A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites, *Carbon* 42 (2004) 2356–2359.

9 Anhang

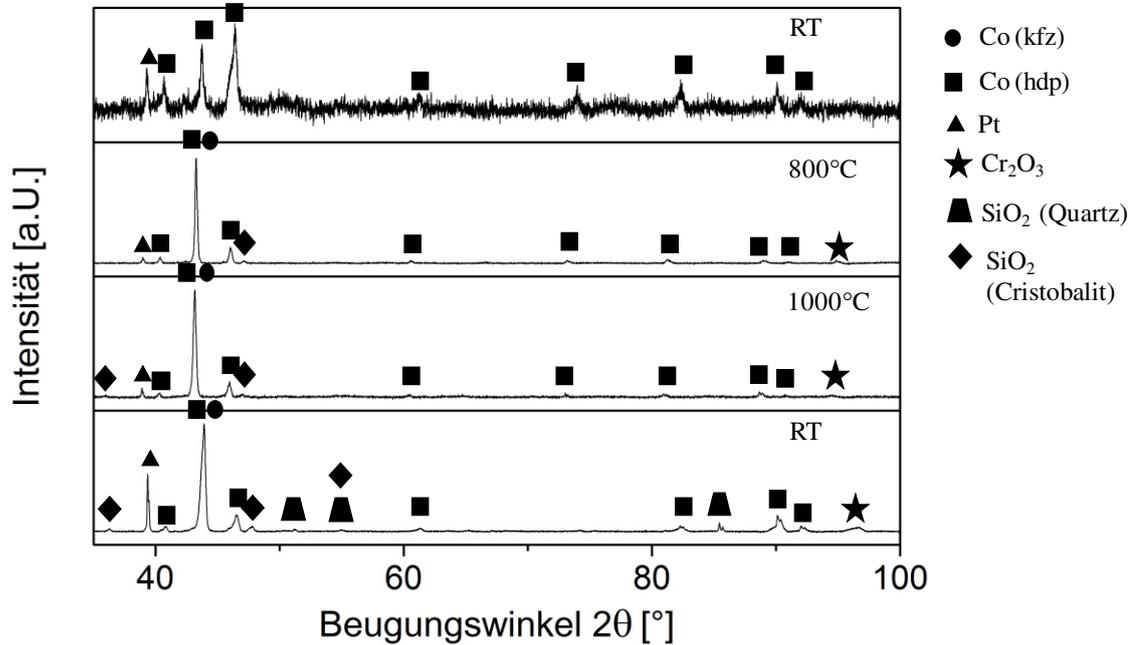


Abbildung 9.1: In situ XRD-Messung der Legierung Co-17Re-18Cr-15Ni-2Si: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme aufgenommen bei den Temperaturen RT, 800°C, 1000°C und RT unter Argon-Atmosphäre.

Tabelle 9.1: Thermodynamische Parameter des bearbeiteten und erweiterten Co-Re-Cr-Ni-Si-Datensatzes.

Phase	Thermodynamisches Modell	Parameter	Quelle
liquid	(Co,Re,Cr)	${}^0L_{Co,Re,Cr}^l = 280000$ ${}^1L_{Co,Re,Cr}^l = 0$ ${}^2L_{Co,Re,Cr}^l = 1278000 + 90 * T$	eigene Arbeit
bcc	(Co,Re,Cr) ₁ (Va) ₃	${}^0L_{Co,Re,Cr:Va}^{bcc} = 50000$ ${}^1L_{Co,Re,Cr:Va}^{bcc} = 50000$ ${}^2L_{Co,Re,Cr:Va}^{bcc} = 50000$	eigene Arbeit
fcc	(Co,Re,Cr) ₁ (Va) ₁	${}^0L_{Co,Re,Cr:Va}^{fcc} = 100000$ ${}^1L_{Co,Re,Cr:Va}^{fcc} = 150000$ ${}^2L_{Co,Re,Cr:Va}^{fcc} = 210000$	eigene Arbeit

hcp	$(\text{Co,Re,Cr})_1(\text{Va})_{0,5}$	${}^0L_{\text{Co,Re,Cr:Va}}^{\text{hcp}} = 87500$ ${}^1L_{\text{Co,Re,Cr:Va}}^{\text{hcp}} = -10000$ ${}^2L_{\text{Co,Re,Cr:Va}}^{\text{hcp}} = 30000$	eigene Arbeit
σ	$(\text{Co,Re})_8(\text{Cr})_4(\text{Co,Re,Cr})_{18}$	${}^0L_{\text{Co,Re:Cr:Co}}^{\sigma} = 140000$	eigene Arbeit
		${}^0L_{\text{Co,Re:Cr:Cr}}^{\sigma} = -100000$	eigene Arbeit
		${}^0L_{\text{Co,Re:Cr:Re}}^{\sigma} = -350000$	eigene Arbeit
liquid	(Co,Re,Cr,Ni)	${}^0L_{\text{Co,Ni}}^l = 1331$	[85, 86]
		${}^0L_{\text{Re,Ni}}^l = 21480,3$	[87]
		${}^0L_{\text{Cr,Ni}}^l = 318 - 7,3318002 * T$	[89]
		${}^1L_{\text{Cr,Ni}}^l = 16941 - 6,3695998 * T$	
		${}^0L_{\text{Co,Cr,Ni}}^l = -36000$	in Anlehnung an [97] + eigene Arbeit
		${}^0L_{\text{Co,Re,Cr,Ni}}^l = -160000$	eigene Arbeit
bcc	$(\text{Co,Re,Cr,Ni})_1(\text{Va})_3$	${}^0L_{\text{Co,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 2000$	[85]
		${}^0L_{\text{Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 17170 - 11,8199 * T$	[89]
		${}^1L_{\text{Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 34418 - 11,8577 * T$	
		${}^0T_{\text{Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 2373$	
		${}^1T_{\text{Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 617$	
		${}^0\beta_{\text{Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = 4$	
		${}^0L_{\text{Co,Cr,Ni:Va}}^{\text{bcc}} = -55000$	[96]

		${}^1L_{Co,Cr,Ni:Va}^{bcc} = -42000$ ${}^2L_{Co,Cr,Ni:Va}^{bcc} = -20000$	
fcc	$(Co,Re,Cr,Ni)_1(Va)_1$	${}^0L_{Co,Ni:Va}^{fcc} = -800 + 1,2629 * T$ ${}^0L_{Re,Ni:Va}^{fcc} = 5054,5 + 8,29 * T$ ${}^0L_{Cr,Ni:Va}^{fcc} = 8030 - 12,8801 * T$ ${}^1L_{Cr,Ni:Va}^{fcc} = 33080 - 16,0362 * T$ ${}^0T_{Cr,Ni:Va}^{fcc} = -3605$ ${}^0\beta_{Cr,Ni:Va}^{fcc} = -1,91$ ${}^0L_{Co,Cr,Ni:Va}^{fcc} = -30000$ ${}^1L_{Co,Cr,Ni:Va}^{fcc} = -10000$ ${}^2L_{Co,Cr,Ni:Va}^{fcc} = -10000$ ${}^0L_{Co,Re,Cr,Ni:Va}^{fcc} = -400000$	<p>[85, 86]</p> <p>[87]</p> <p>[89]</p> <p>in Anlehnung an [96] + eigene Arbeit</p> <p>eigene Arbeit</p>
hcp	$(Co,Re,Cr,Ni)_1(Va)_{0,5}$	${}^0L_{Co,Ni:Va}^{hcp} = -1620 - 0,385 * T$ ${}^0L_{Re,Ni:Va}^{hcp} = 9968,6 + 7,6 * T$ ${}^0L_{Cr,Ni:Va}^{hcp} = 30000$ ${}^0L_{Co,Cr,Ni:Va}^{hcp} = -160000$ ${}^1L_{Co,Cr,Ni:Va}^{hcp} = -25000$ ${}^2L_{Co,Cr,Ni:Va}^{hcp} = -10000$ ${}^0L_{Co,Re,Cr,Ni:Va}^{hcp} = 5000$	<p>[85, 86]</p> <p>[87]</p> <p>eigene Arbeit</p> <p>in Anlehnung an [96] + eigene Arbeit</p> <p>eigene Arbeit</p>

σ	(Co,Re,Ni) ₈ (Cr) ₄ (Co,Re,Cr,Ni) ₁₈	${}^0G_{Co_8Cr_4Ni_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Co}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Ni}^{bcc} + 110000 - 170 * T$ ${}^0G_{Ni_8Cr_4Co_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Ni}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Co}^{bcc} + 50 * T$ ${}^0G_{Re_8Cr_4Ni_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Re}^{hcp} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Ni}^{bcc} + 0$ ${}^0G_{Ni_8Cr_4Re_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Ni}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Re}^{bcc} + 0$ ${}^0G_{Ni_8Cr_4Cr_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Ni}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 187000 - 200 * T$ ${}^0G_{Ni_8Cr_4Ni_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Ni}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Ni}^{bcc} + 305000$ ${}^0L_{Co,Re:Cr:Ni}^\sigma = 70000$ ${}^0L_{Co:Cr:Cr,Ni}^\sigma = 100000$ ${}^0L_{Re:Cr:Co,Ni}^\sigma = 50000$	<p>[96]</p> <p>[96]</p> <p>[93]</p> <p>[93]</p> <p>[92]</p> <p>[92]</p> <p>eigene Arbeit</p> <p>eigene Arbeit</p> <p>eigene Arbeit</p>
liquid	(Co,Re,Cr,Ni,Si)	${}^0L_{Cr,Si}^l = -119216,9 + 16,11445 * T$ ${}^1L_{Cr,Si}^l = -47614,698 + 12,17363 * T$ ${}^0L_{Ni,Si}^l = -210180 + 33,4 * T$ ${}^1L_{Ni,Si}^l = -114200 + 20,34 * T$ ${}^2L_{Ni,Si}^l = 0$	<p>[99]</p> <p>[100]</p>

		${}^3L_{Ni,Si}^l = 116640 - 53,87 * T$ ${}^0L_{Co,Re,Cr,Si}^l = 900000 + 400 * T$ ${}^0L_{Co,Re,Ni,Si}^l = 900000 + 400 * T$ ${}^0L_{Co,Cr,Ni,Si}^l = 900000 + 400 * T$	eigene Arbeit eigene Arbeit eigene Arbeit
bcc	(Co,Re,Cr,Ni,Si) ₁ (Va) ₃	${}^0L_{Cr,Si:Va}^{bcc} = -104537,94 + 10,69527 * T$ ${}^1L_{Cr,Si:Va}^{bcc} = -47614,698 + 12,17363 * T$ ${}^0L_{Ni,Si:Va}^{bcc} = -205320 + 39,31 * T$ ${}^1L_{Ni,Si:Va}^{bcc} = -81520$	[99] [100]
fcc	(Co,Re,Cr,Ni,Si) ₁ (Va) ₁	${}^0L_{Cr,Si:Va}^{fcc} = -122850 + 9,8545702 * T$ ${}^1L_{Cr,Si:Va}^{fcc} = -49502 + 13,76967 * T$ ${}^0L_{Ni,Si:Va}^{fcc} = -205320 + 39,31 * T$ ${}^1L_{Ni,Si:Va}^{fcc} = -81520$ ${}^0L_{Co,Cr,Ni,Si:Va}^{fcc} = 900000 + 650 * T$	in Anlehnung an [99] + eigene Arbeit [100] eigene Arbeit
hcp	(Co,Re,Cr,Ni,Si) ₁ (Va) _{0,5}	${}^0L_{Cr,Si:Va}^{hcp} = -104537,94 + 10,69527 * T$ ${}^1L_{Cr,Si:Va}^{hcp} = -47614,698 + 12,17363 * T$	eigene Arbeit
σ	(Co,Re,Ni) ₈ (Cr) ₄ (Co,Re,Cr,Ni,Si) ₁₈	${}^0G_{Co_8Cr_4Si_{18}}^{\sigma} = 8 {}^0G_{Co}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc} + 18 {}^0G_{Si}^{bcc} + 0$	in Anlehnung an [103]

		${}^0G_{Re_8Cr_4Si_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Re}^{hcp} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc}$ $+ 18 {}^0G_{Si}^{bcc} + 0$	eigene Arbeit
		${}^0G_{Ni_8Cr_4Si_{18}}^\sigma = 8 {}^0G_{Ni}^{fcc} + 4 {}^0G_{Cr}^{bcc}$ $+ 18 {}^0G_{Si}^{bcc} + 0$	eigene Arbeit
		${}^0L_{Ni:Cr:Cr,Si}^\sigma = -117078,19$ $+ 10,7005 * T$	[104]