

Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen

FRANZ MÜLLER



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 29/2021
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



Franz Müller

Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für
Hochtemperaturanwendungen

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

Dissertation, Universität Siegen, 2021

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

© Copyright Franz Müller 2021
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2021
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:467-21236
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/2123>
<https://doi.org/10.25819/ubsi/10046>
urn:nbn:de:hbz:467-21236ISSN 2193-5114

Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Franz Müller, M.Sc.

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2021

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. B. Gorr

Tag der Mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2021

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ für die Chance eine Promotion am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstofftechnik durchführen zu können. Ich möchte mich für die besonders gute Betreuung und die lehrreichen Diskussionen und Denkanstöße von Herrn Christ bedanken, die meine Dissertation stets auf richtigem Kurs gehalten und mich persönlich oft inspiriert und motiviert haben. Besonders dankbar bin ich auch für die Möglichkeiten gewesen, meine Forschungsergebnisse auf verschiedenen Tagungen präsentieren zu können und mich auch mit verschiedenen Experten auf internationaler Ebene auszutauschen, wodurch sich einige wertvolle Ideen und Erkenntnisse ergeben haben.

Meiner Betreuerin und ehemaligen Gruppenleiterin am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstofftechnik Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr danke ich erheblich für die sehr gute Betreuung und vielen hilfreichen Diskussionen, die mir im Laufe des Projekts zu neuen Gedanken und Lösungswegen verholfen haben. Ich möchte mich an dieser Stelle auch für die inspirierende und motivierende Zusammenarbeit sowie das Engagement als Gruppenleiterin bedanken, welches einen erheblichen Beitrag zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat.

Den ehemaligen Kollegen am Institut für Werkstofftechnik danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und die tolle gemeinsame Zeit am Lehrstuhl. An erster Stelle möchte ich meiner „wissenschaftlichen Schwester“ Frau Dr.-Ing. Katharina Esleben für die unendliche Hilfsbereitschaft, das Interesse und die gegenseitige Unterstützung bei jeglichen Problemen und Herausforderungen danken. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer, ohne dessen technische Unterstützung und verlässliche Hilfsbereitschaft viele Experimente nicht so geglückt wären, wie sie sind. Auch möchte ich Herrn M.Sc. Steven Schellert für sein großes Engagement in dem gemeinsamen Forschungsprojekt, den gegenseitigen Ansporn und die kameradschaftliche Zusammenarbeit danken. Zuletzt gilt mein Dank Herrn M.Sc. Mathias Weber, der mir bereits während seiner Zeit als Studentische Hilfskraft im Labor tatkräftig geholfen hat und mir bei vielen Problemen zur Seite gestanden hat.

Meinen ehemaligen Projektpartnern am Karlsruher Institut für Technologie möchte ich an dieser Stelle danken. Besonderer Dank gilt hier Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Heilmaier für die die wertvollen gemeinsamen Projekttreffen, die Unterstützung und die vielen Gespräche im Laufe meiner Promotion. Diese haben mich oft dazu gebracht, die Schlussfolgerungen und Erkenntnisse objektiver und kritischer zu betrachten und in den Gesamtzusammenhang zu stellen. Auch möchte ich Herrn Dr.-Ing. Alexander Kauffmann für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die kritische Durchsicht der im Rahmen meiner Tätigkeit entstandenen Manuskripte und die sehr hilfreichen Gedanken, die bei entscheidenden Fragestellungen sehr wertvoll gewesen sind, ganz herzlich danken. Ebenso gilt mein Dank meinem

Projektpartner, Herrn Dr.-Ing. Hans Chen für die exzellente und freundschaftliche Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und den gegenseitigen Ansporn. Ebenfalls möchte ich an dieser Stelle Herrn M.Sc. Stefan Laube danken, der bereits während seiner Zeit als Studentische Hilfskraft am KIT tatkräftig am Projekt und an der Legierungsherstellung mitgewirkt hat.

Bei meiner Partnerin Lorielyn und meiner Familie möchte ich mich in ganz besonders für die moralische und seelische Unterstützung während meiner Zeit als Doktorand bedanken. Die Unterstützung und Liebe hat mir besonders an schweren Tagen den Rückhalt und Mut gegeben, den ich gebraucht habe.

Wetzikon, Juli 2021

Franz Müller

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
KURZFASSUNG.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 METALLPHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN.....	5
2.1 Theoretische Grundlagen der chemischen Thermodynamik.....	5
2.1.1 Einführung.....	5
2.1.2 Statistische Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen.....	8
2.2 CALPHAD-Modellierung.....	11
2.2.1 Einleitung.....	11
2.2.2 Thermodynamische Beschreibung von Lösungsphasen und Verbindungen.....	14
3 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN ZUR HOCHTEMPERATURKORROSION	19
3.1 Chemische Thermodynamik der Hochtemperaturoxidation.....	19
3.2 Kinetik von Metall-Sauerstoff-Reaktionen	21
3.2.1 Triebkräfte der Diffusion.....	21
3.2.2 Festkörperdiffusion	23
3.2.3 Diffusionsprozesse in Metalloxiden.....	25
3.2.4 Oxidationsmechanismen und Zeitgesetze	27
3.3 Mechanische Einflüsse.....	30
3.3.1 Spannungsentwicklung beim Oxidschichtwachstum.....	30
3.3.2 Spannungsentwicklung durch Temperaturwechsel.....	33
4 LITERATURKENNTNISSTAND.....	35
4.1 Legierungskonzept.....	35
4.2 Besonderheiten und Klassifizierung.....	36
4.3 Refraktäre-Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen	37
4.3.1 Herstellungsverfahren	38
4.3.2 Mikrostruktur	39
4.3.3 Verformungsverhalten.....	40
4.3.4 Hochtemperaturkorrosion.....	43
5 WERKSTOFFE UND EXPERIMENTELLE METHODEN	49
5.1 Ansatz zum Legierungsdesign	49
5.2 Untersuchte Legierungssysteme.....	50
5.3 Experimentelle Untersuchungsmethoden.....	59
5.3.1 Probenpräparation	59
5.3.2 Thermogravimetrie.....	60
5.3.3 Röntgendiffraktometrie	61

5.3.4 ELEKTRONENMIKROSKOPIE	62
5.3.5 Dilatometrie	64
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
6.1 Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank für das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al und deren Validierung.....	65
6.1.1 Betrachtung relevanter binärer und ternärer Subsysteme und Aufbau der Datenbank	65
6.1.2 Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank	84
6.2 Hochtemperaturkorrosionsverhalten refraktärer Mehrkomponentenlegierungen	99
6.2.1 Oxidationsverhalten der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti.....	100
6.2.2 Hochtemperaturkorrosion der quaternären Legierungen MoCrTiAl, TaMoCrAl und NbMoCrAl	108
6.2.3 Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl	125
6.2.4 Effekt des Mikrolegierens mit Y sowie/oder Si auf das Oxidationsverhalten der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl.....	149
7 ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION	177
7.1 Phasenstabilität und Mikrostruktur	177
7.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten	181
7.3 Einfluss der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten der untersuchten Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al	189
7.4 Effekt des Mikrolegierens mit Y	189
7.4.1 Mikrolegieren mit Y	189
7.4.2 Mikrolegieren mit Si	190
8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	192
9 LITERATURVERZEICHNIS	197
ANHANG.....	212

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a, b	Stöchiometrische Koeffizienten/Gitterkonstanten	[-]
a_i	Chemische Aktivität der Komponente i	[-]
a_{Me}	Chemische Aktivität eines reinen Metalls	[-]
$a_{Me_aO_b}$	Chemische Aktivität eines Oxids	[-]
A	Querschnittsfläche	[m^2]
b'	Schnittpunkt der Ordinate	[-]
c	Konzentration	[At. %]
c_i	Konzentration der Komponente i	[At. %]
c_{Va}^{eq}	Leerstellenkonzentration	[At. %]
C_p	Wärmekapazität	[J/(mol · K)]
D	Diffusionskoeffizient	[m^2/s]
d	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen	[m]
e	Elektron	[-]
E	Elastizitätsmodul	[N/ m^2]
E_{Ox}	Elastizitätsmodul einer Oxidschicht	[N/ m^2]
f_i	Fugazität	[bar]
f_i^*	Standardfugazität	[bar]
F	Freie Energie	[J/mol]
G	Gibbssche Freie Enthalpie	[J/mol]
$^{Ref}G^\varphi$	Freie Enthalpie einer mechanischen Mischung der Energien von reinen Elementen i im Referenzzustand SER in einer Phase φ	[J/mol]
$^{cf}G^\varphi$	Beitrag der Konfigurationsentropie S_c zur freien Enthalpie in einer Phase φ	[J/mol]
$^{Ex}G^\varphi$	Überschussenthalpie in einer Phase φ	[J/mol]
$^{Phy}G^\varphi$	Anteil physikalischer Effekte zur Gibbsschen freien Enthalpie in einer Phase φ	[J/mol]
$^{mag}G^\varphi$	Magnetischer Anteil der Gibbsschen freien Enthalpie in einer Phase φ	[J/mol]
h	Elektronenloch	[-]
H	Enthalpie	[J/mol]
H_M	Gesamtbindungsenergie	[J/mol]
H_{Mix}	Mischungsenthalpie	[J/mol]
H^{SER}	Enthalpie im Referenzzustand	[J/mol]
$H_{i,j}$	Enthalpiebeiträge benachbarter Atome i, j	[J/mol]
i	Komponente	
J	Massestrom	[1/ $m^2 \cdot s$]
K_p	Gleichgewichtskonstante	[-]

k_B	Boltzmann-Konstante	[J / K]
k_l	Lineare Oxidationskonstante	[kg / (m ² · s)]
k_u	Allgemeine Oxidationskonstante	[kg ^u / (m ^{2u} · s)]
k_p	Parabolische Oxidationskonstante	[kg ² / (m ⁴ · s)]
M_i	Molare Masse der Komponente i	[kg / mol]
M_i^+	Interstitielle Kationen	[-]
m	Masse	[kg]
N_i	Anzahl der Atome einer Komponente i	[-]
N_i^s	Anzahl einer Komponente i in einem Untergitter	[-]
N_L	Lohschmidt-Zahl	[1 / m ³]
n	Stoffmenge	[Mol]
n'	Natürliche Zahl	[-]
u	Oxidationsexponent	[-]
O_i''	Interstitielle Anionen	[-]
p_i^0	Standarddruck	[bar]
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	[bar]
p	Druck	[bar]
Q	Aktivierungsenergie	[J]
R	Universelle Gaskonstante	[J / (mol · K)]
R_m	Zug-/bzw. Druckfestigkeit	[MPa]
S	Entropie	[J / (mol · K)]
S_Y	Differenz zwischen experimenteller und theoretischer Signalintensität bei einer Rietveld-Verfeinerung	[%]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_c	Curie-Temperatur	[K]
U	Innere Energie	[J]
V	Volumen	[m ³]
V_m	Molares Volumen Metall	[m ³ / mol]
V_{Ox}	Molares Volumen Oxid	[m ³ / mol]
w	Verrichtete Arbeit	[J]
w_n	Gewichtungsfaktor für die Rietveld-Verfeinerung	[-]
x_i	Molenbruch einer Komponente i	[-]
y_i^s	Besetzungszahl von i im Untergittermodell (allgemein)	[-]
y_i' / y_i''	Besetzungskoeffizient von i auf 1. bzw. 2. Untergitterplatz	[-]
Y_{n0}	Experimentelle Signalintensität bei der Röntgendiffraktometrie	[%]
Y_{nc}	Theoretische Signalintensität bei der Röntgendiffraktometrie	[%]
z	Koordinationszahl	[-]
\bar{z}_i	Partielle molare Größe einer Komponente i	[-]
Z_i	Zustandsgröße einer Komponente i	[-]

Griechische Symbole

α_{th}	Wärmeausdehnungskoeffizient	[1/K]
β	Magnetisches Moment pro Atom	[J/T]
γ_i	Aktivitätskoeffizient einer Komponente i	[–]
ε	Dehnung	[%]
ε_{Ox}	Auftretende Dehnung in einer Oxidschicht	[%]
μ_i	Chemisches Potenzial einer Komponente i	[J/mol]
μ_i^α	Chemisches Potenzial einer Komponente i in der α -Phase	[J/mol]
μ_i^β	Chemisches Potenzial einer Komponente i in der β -Phase	[J/mol]
μ_i^0	Chemisches Potenzial einer Komponente i unter Standardbedingungen	[J/mol]
μ_i^*	Chemisches Potenzial einer Komponente i unter realen Bedingungen mit einer Fugazität $f_i = 1$	[J/mol]
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient	[–]
v_M''	Kationenleerstellen	[–]
v_O''	Anionenleerstelle	[–]
ν_P	Poissonzahl bzw. Querkontraktionszahl	[–]
$\nu_P^{(OX)}$	Poissonzahl bzw. Querkontraktionszahl einer Oxidschicht	[–]
θ	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie	[°]
δ	Atomgrößendifferenz	[–]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	[J/mol]
ΔG^0	Änderung der Standardbildungsenthalpie	[J/mol]
ΔG_{mix}	Änderung der freien Mischungsenthalpie	[J/mol]
ΔG_R	Freie Reaktionsenthalpie	[J/mol]
ΔG_S^α	Freie Aktivierungsenthalpie bei Gittersprung eines Atoms	[J/mol]
ΔG_{Va}	Änderung der freien Enthalpie pro mol Leerstelle	[J/mol]
ΔH	Änderung der Enthalpie	[J/mol]
ΔH_{mix}	Änderung der Mischungsenthalpie	[J/mol]
ΔH_{Va}	Bildungsenthalpie von Leerstellen in einem Kristallgitter	[J/mol]
ΔS	Änderung der Entropie	[J/(mol · K)]
ΔS_{mix}	Änderung der Mischungsentropie	[J/(mol · K)]
ΔS_{Va}	Entropieänderung in einem Kristallgitter durch Leerstellen	[J/(mol · K)]
ν_L	Wechselwirkungsparameter nach Riedlich-Kister-Muggianu	[J/mol]
λ	Wellenlänge	[m]
σ	Spannung	[MPa]
σ_{Ox}	Auftretende Spannung in einer Oxidschicht	[MPa]
τ	Verhältnis von Temperatur T zur Curie-Temperatur T_c	[–]
ζ_{Oxid}	Oxidschichtdicke	[m]
ω	Wechselwirkungsparameter	[J/mol]
Ω	Kombinationsmöglichkeit einer Verteilung	[–]

Abkürzungen

ACARE	Rat für Luft und Raumfahrtforschung in Europa (engl. Advisory Council for Aeronautics Research in Europe)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Back-scattered electrons)
CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CEF	Compound Energy Formalismus
CMC	Faserverstärkte Keramik (engl. Ceramic Matrix Composites)
CCA	Kompositionell komplexe Legierungen (engl. Compositionally Complex Alloys)
DMD	Direkte Metallabscheidung (engl. Direct Metal Deposition)
EBM	Selektives Elektronenstrahlschmelzen (engl. Electron Beam Melting)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EDM	Funkenerodieren (engl. Electrical Discharge Machining)
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl. Focused Ion Beam)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
HEA	Hochentropielegierung (engl. High-Entropy Alloy)
HL	Halbleiter
HV	Härte nach Vickers
ICSD	Internationale Datenbank für Kristallographie (engl. Inorganic Crystal Structure Database)
IKZ	Innere Korrosionszone
hdp	Hexagonal-dichteste Kugelpackung
IQ	Abbildung bei EBSD Messung (engl. Image Quality)
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
MPEA	Multikomponenten Legierung (engl. Multi-Principal Element Alloy)
OS	Oxidschicht
PBR	Pilling-Bedworth-Ratio
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RHEA	Refraktäre Hochentropielegierung (engl. Refractory High-Entropy Alloy)
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SEM	Alternativer Begriff für Rasterelektronenmikroskop(ie) (engl. Scanning Electron Microscope/Microscopy)

SER	Referenzzustand der Elemente (engl. Stable Element Reference State)
SLM	Selektives Laserschmelzen
TCP	Topologisch dichtgepackte Phase (engl. Topologically Close-Packed Phase)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VAR	Vakuum Lichtbogenschmelzen (engl. Vacuum Arc Remelting)
WB	Wärmebehandelt
XRD /XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-Ray Powder Diffraction)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid

Kurzfassung

Refraktäre Hochentropielegierung (RHEAs) oder kompositionell komplexe Legierungen (engl.: Compositionally Complex Alloys, kurz: CCA) stellen eine neue Legierungsklasse dar, die anders als klassische Legierungssysteme nicht aus einem einzelnen, sondern aus mehreren Basiselementen in äquimolaren oder annähernd äquimolaren Konzentrationen zusammengesetzt sind. Trotz ihres außergewöhnlichen Eigenschaftsportfolio, sind RHEAs noch unzureichend erforscht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand u. a. darin, RHEAs/RCCAs aus der Familie Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al hinsichtlich des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens als auch der Mikrostruktur zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde eine thermodynamische Datenbank basierend auf Mo-Cr-Ti-Al um Ta und Nb erweitert und mit diversen experimentellen Methoden der Mikrostrukturanalyse validiert. Zur Erweiterung der thermodynamischen Datenbank wurden im Wesentlichen publizierte Daten zu binären und ternären Sub-Systemen genutzt. Anhand der thermodynamischen Berechnungen ließ sich zeigen, dass im Ta/Nb-Mo-Ti-System in einem sehr großen Konzentrationsbereich die Bildung einer einphasigen krz-Mikrostruktur zu erwarten ist. Jedoch wird durch die Zugabe von Cr und Al zu Legierungen des Systems Ta/Nb-Mo-Ti die Bildung von (i) Laves-Phasen (Cr_2Nb bzw. Cr_2Ta), (ii) einer A15-Phase (AlMo_3 -Typ) sowie (iii) einer geordneten B2-Phase (CsCl -Typ) begünstigt. Zudem wurde in dieser Arbeit das Hochtemperaturkorrosionsverhalten der komplexen Mehrkomponentenlegierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al im Wesentlichen bei 900–1100 °C und im Einzelfall sogar teilweise bis 1500 °C in Luft untersucht. Dabei wurde zum einen der Makrolegierungseinfluss verschiedener Basiselemente anhand mehrerer Modellegierungen analysiert. Zum anderen wurde ein Mikrolegierungseffekt durch Zugabe von geringen Mengen an Si oder Y am Beispiel der beiden Hochentropielegierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl untersucht. Bei den Ta- und Cr-haltigen Legierungen (TaMoCrAl, TaMoCrTiAl) wurde die Bildung einer komplexen, schützenden Oxidschicht aus CrTaO_4 -Oxiden beobachtet. Bei den Nb-haltigen Legierungen (NbMoCrAl, NbMoCrTiAl) bewirkte die Bildung von Nb_2O_5 in der Nähe der Metall-Oxid-Grenzfläche aufgrund der hohen anisotropen, thermischen Ausdehnung die Bildung einer schlecht haftenden und nicht schützenden Oxiddeckschicht. Durch das Mikrolegieren von NbMoCrTiAl mit 1 At. % Si ließ sich der Oxidationswiderstand bei 1000 °C und 1100 °C in Luft durch die Bildung kompakter und schützender Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -reiche Deckschichten zumindest zeitweise verbessern. Der Si-Zusatz zu TaMoCrTiAl führte zu einer signifikanten Zunahme des Volumengehalts und der Korngröße der Cr_2Ta -Laves-Phase, wodurch innerhalb und entlang der Laves-Phasenkörner der innere Korrosionsangriff in Luft bei 900–1100 °C zunahm und deutlich größere Ausscheidungstiefen von Cr- und Ti-Nitriden sowie Al_2O_3 beobachtet wurden. Die Zugaben von 0,5 At. % und 1 At. % Y zur NbMoCrTiAl Legierung führt zur Ausbildung der Al_2Y -Phase entlang der Korngrenzen, die im Laufe der Oxidation zu lokalen Spannungen, zur Rissbildung und nachfolgender Erhöhung der Oxidationsraten führen.

Abstract

Refractory High-Entropy Alloys (RHEAs) or Compositionally Complex Alloys (CCAs) represent a new class of alloys which, unlike classical alloy systems, are composed not of a single but of several base elements in equimolar or near-equimolar concentrations. Despite their extraordinary property portfolio, RHEAs are still insufficiently explored. The aim of this work was, among others, to characterize RHEAs/RCCAs from the Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al family with respect to the high-temperature corrosion behavior as well as the microstructure and phase formation. For this purpose, a thermodynamic database based on Mo-Cr-Ti-Al was extended to include Ta and Nb and validated with various experimental methods of microstructure analysis. Published data on binary and ternary subsystems were mainly used to extend the thermodynamic database. Based on the thermodynamic calculations, it could be shown that the formation of a single-phase bcc microstructure can be expected in the Ta/Nb-Mo-Ti system in a wide concentration range. However, the addition of Cr and Al to alloys of the Ta/Nb-Mo-Ti system favors the formation of (i) Laves phases (Cr_2Nb and Cr_2Ta , respectively), (ii) an Al_5 phase (AlMo_3 -type), and (iii) an ordered B_2 phase (CsCl -type). Moreover, the high-temperature corrosion behavior of the complex multicomponent alloys from the Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al system was investigated essentially at 900–1100 °C and in some cases even up to 1500 °C in air. On the one hand, the macroalloying influence of various base elements was analyzed using several model alloys. On the other hand, a microalloying effect due to the addition of small amounts of Si or Y was investigated using the two high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl as examples. For the Ta- and Cr-containing alloys (TaMoCrAl, TaMoCrTiAl), the formation of a complex, protective oxide layer of CrTaO_4 oxides was observed. For the Nb-containing alloys (NbMoCrAl, NbMoCrTiAl), the formation of Nb_2O_5 near the metal-oxide interface caused the formation of a poorly adherent and non-protective oxide layer due to the high anisotropic thermal expansion. Microalloying NbMoCrTiAl with 1 at. % Si improved the oxidation resistance at 1000 °C and 1100 °C in air, at least temporarily, by the formation of compact and protective Cr_2O_3 - and Al_2O_3 -rich layer. The Si addition to TaMoCrTiAl resulted in a significant increase in the volume content and grain size of the Cr_2Ta Laves phase, increasing internal corrosion attack within and along the Laves phase grains in air at 900–1100 °C, and significantly greater precipitation depths of Cr-/ Ti-nitrides and Al_2O_3 were observed. The additions of 0.5 at. % and 1 at. % Y to the NbMoCrTiAl alloy lead to the formation of the Al_2Y phase along the grain boundaries, which in the course of oxidation lead to local stresses, cracking and subsequent increase in oxidation rates.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Werkstofftechnologie gilt seit den Ursprüngen der Menschheit als Innovationstreiber sowie als bedeutende Schlüssel- und Querschnittstechnologie in jeglichen Wirtschaftszweigen [1]. In der Luftfahrtindustrie nehmen neue Werkstoffe bspw. eine Schlüsselposition ein, um den wachsenden Anforderungen des 21. Jahrhunderts wie dem zunehmenden Mobilitätsbedarf, knapper werdenden Rohstoffen und strengeren Emissionsschutzgesetzen gerecht zu werden [2,3]. Der Luftverkehr spielt weltweit eine relevante Rolle bei der Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie der Lärm- und Luftqualität. Auf europäischer und auch internationaler Ebene werden ehrgeizige Klimaschutzziele gefordert. Der Rat für Luft- und Raumfahrtforschung in Europa ‚ACARE‘ (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) hat im Strategiepapier „Flightpath 2050“ verfasst, dass bei Verkehrsflugzeugen bis 2050 die Lärmemission um 65% und die Emissionen von Stickoxiden NO_x und Kohlenstoffdioxid CO_2 um 90 % bzw. 75 % (verglichen mit dem Basisjahr 2000) reduziert werden sollen [4]. Die Ziele, die in einer zusammenfassenden Agenda (sog. Strategic Research and Innovation Agenda, kurz: SRIA) veröffentlicht sind [5], sind äußerst ambitioniert und nur durch eine signifikante Steigerung der Kraftstoffeffizienz von Flugzeugen und Triebwerken realisierbar.

Neben leichteren und tragfähigeren Strukturen oder verbessertem Strömungsdesign der Tragflächen zur Reduktion des Luftwiderstandes (sog. Drag) sind zukünftig vor allem effizientere Flugtriebwerke zur Erreichung der Klimaschutzziele entscheidend [3]. Der thermische Wirkungsgrad und damit die Effizienz einer Gasturbine können durch höhere Turbineneintrittstemperaturen gesteigert werden, da sich dadurch das Turbinendruckgefälle und gleichzeitig der erzeugte Schub bzw. die Leistung der Turbine erhöht [2]. Aktuell kommen in den Hochdruckbereichen von Turbinen aufgrund der vorliegenden hohen Temperaturen von bis zu 1400 °C vornehmlich Nickelbasissuperlegierungen zum Einsatz. Diese sind angesichts ihres relativ geringen Schmelzpunktes (etwa 1400 °C) oberhalb von 1100 °C jedoch nicht ohne eine aktive Luftkühlung aus dem Kompressor-Luftstrom [2] sowie Oxidations- und Wärmedämmschichten einsetzbar. Standardmäßig werden Wärmedämmschichten bestehend aus einer metallischen Haftschiicht wie z.B. MCrAlY (M = Ni oder Co), sowie einer keramischen Außenschicht, häufig auf der Basis von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid (YSZ), verwendet [6]. Zur aktiven Kühlung des Metalls wird ein Teil des Kompressor-Luftstroms durch Kühlkanäle geleitet, wodurch zwar die eigentliche Oberflächentemperatur der Turbinenschaufel auf 1100 °C reduziert wird, der Wirkungsgrad der Turbine allerdings signifikant sinkt, da ein Teil des komprimierten Luftstroms nicht für den Vortrieb genutzt wird.

Eine weitere Steigerung der Verbrennungstemperatur bei Turbinen jenseits von 1150 °C erfordert zwangsweise die Entwicklung neuer Werkstoffkonzepte, die über ein notwendiges Eigenschaftsportfolio, d. h. die Kombination aus einer hohen Kriech- und Ermüdungsfestigkeit, Raumtemperaturduktilität und Hochtemperaturkorrosionsresistenz verfügen. Für den Ersatz von Nickelbasissuperlegierungen im Hochtemperaturbereich der Turbinen kommen potenziell nur einige wenige Werkstoffsysteme infrage, jedoch konnte

bislang noch kein Werkstoffsystem entwickelt werden, das allen notwendigen Anforderungen gerecht wird. Die im Fokus stehenden Werkstoffsysteme lassen sich in Refraktärmetalle, intermetallische Phasen (Nb- oder Mo-Silizide), Keramiken (z. B. α - Al_2O_3 und Si_3N_4) und Kompositwerkstoffe wie faserverstärkte Keramiken (engl. Ceramic Matrix Composites, kurz: CMC) einteilen.

Keramiken besitzen zwar hohe Oxidations- und Kriechbeständigkeiten sowie vergleichsweise geringe Dichten, sind allerdings aufgrund ihrer sehr geringen Duktilität und Kerbempfindlichkeit lediglich eingeschränkt anwendbar. Faserverstärkte Keramiken wie C/SiC oder SiC/SiC weisen neben einer großen Hochtemperaturkorrosionsresistenz auch eine höhere Bruchzähigkeit auf und werden bereits in LEAP-1A- bzw. LEAP-1B-Triebwerken für Airbus A320neo oder Boeing 737max verwendet [7,8]. Als problematisch erweisen sich indes das Verbinden und Fügen von Bauteilen aus faserverstärkten Keramiken, was bei metallischen Werkstoffen nicht der Fall ist [9].

Intermetallische Phasen auf Basis von Refraktärmetallen, z. B. Nb-Silizide, weisen neben einem hohen Schmelzpunkt auch eine gute Verformbarkeit bei niedrigen Temperaturen auf [10,11], besitzen jedoch keinen tatsächlichen Oxidationswiderstand [12,13]. Das Kernproblem, das den Einsatz von Refraktärmetallen trotz ihres hohen Schmelzpunkts und der hohen Festigkeiten etc. limitiert, verkörpert der äußerst geringe Korrosionswiderstand. So bilden einige Refraktärmetalle wie Nb hochvoluminöse Oxide, die zur Rissbildung der Deckschichten führen [12,13]. Andere Refraktärmetalle wie V reagieren mit Sauerstoff zu Oxiden mit geringem Schmelzpunkt, z. B. V_2O_5 , das bereits bei 690 °C schmilzt und keine schützenden Oxidschichten ausbilden kann [14].

Vor Kurzem hat die Entdeckung neuer Mehrkomponentenlegierungen, sog. Hochentropielegierungen (engl. High-Entropy Alloys, kurz: HEAs) oder kompositionell komplexe Legierungen (engl. Compositionally Complex Alloys, kurz: CCAs), zur Entwicklung einer Vielzahl neuer Legierungen mit einzigartigen und attraktiven Eigenschaftskombinationen geführt [15–17]. Im Gegensatz zu klassischen Legierungen besitzen HEAs/CCAs kein einzelnes, sondern mehrere Basiselemente, die in äquimolaren oder annähernd äquimolaren Konzentrationen vorliegen. Für HEAs wurde zunächst von Yeh eine Mindestanzahl von fünf Basiselementen mit Anteilen von 5–35 At.% (willkürlich) festgelegt [18]. Dem HEA-Konzept liegen thermodynamische Überlegungen zugrunde: So soll aufgrund der großen Menge an Basiselementen die Mischungsentropie im System so stark zunehmen, dass geordnete oder intermetallische Verbindungen im Vergleich zu ungeordneten einfachen Kristallstrukturen (mit hoher Mischungsentropie) thermodynamisch ungünstig werden. Gleichwohl haben bereits mehrere Studien zeigen können, dass dieser Ansatz zu oberflächlich ist und weitere chemische sowie physikalische Effekte einen großen Einfluss auf die tatsächliche Phasenausbildung besitzen als zuvor angenommen [19–21]. Die zugrunde liegende Kombination und Konzentration der Basiselemente sind entscheidender als die gesamte Anzahl der Basiselemente [19,22].

Vor einigen Jahren wurden HEAs mit hohen Konzentrationen an hochschmelzenden Refraktärmetallen (engl. Refractory High-Entropy Alloys, kurz: RHEAs), typischerweise

größer als 50 At.%, als potenzielle Hochtemperaturwerkstoffe vorgeschlagen, da diese über ein attraktives Eigenschaftsportfolio verfügen, z. B. hoher Schmelzpunkt, große Festigkeit bis zu sehr hohen Temperaturen bei angemessener Raumtemperaturduktilität und -zähigkeit [23]. Während die besonderen mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von RHEAs große Aufmerksamkeit auf sich ziehen, sind Studien zum Oxidationsverhalten dieser Materialien äußerst rar [17].

Das Ziel dieser Arbeit besteht mithin darin, neuartige Mehrkomponentenlegierungen und RHEAs des Systems Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al hinsichtlich einiger für Hochtemperaturanwendungen relevanter Eigenschaften wie Phasenstabilität und Hochtemperaturoxidationsverhalten zu untersuchen und aus diesen Erkenntnissen einige metallphysikalische Strategien zur Verbesserung dieser Eigenschaften zu schlussfolgern. Das übergeordnete Ziel war es, ein Grundlagenverständnis zwischen der Legierungsschemie und der sich ausbildenden Mikrostruktur und dem resultierenden Oxidationsverhalten zu entwickeln und temperaturabhängige Oxidationsmechanismen abzuleiten. Zur Evaluierung der Legierungsschemie auf die Phasen- und Mikrostrukturbildung wurde eine thermodynamische Datenbank mittels der CALPHAD-Methode (engl. Calculation of Phase Diagram) für das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al basierend auf einem kommerziell verfügbaren Datensatz zum Sub-System Mo-Cr-Ti-Al und Literaturdaten entwickelt. Die Validierung dieses Datensatzes erfolgte experimentell durch Mikrostrukturuntersuchungen an bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Modelllegierungen. Für die Charakterisierung der Oxidationsmechanismen sind anhand einiger Modelllegierungen des Systems eine Vielzahl thermogravimetrischer Analysen (TGA) in Luft bei Temperaturen zwischen 900–1500 °C (je nach System) durchgeführt worden. Neben dem Einfluss der einzelnen Basiselemente, der durch die Untersuchung ausgewählter Legierungen auf Basis einfacher Sub-Systemen strukturiert charakterisiert wurde, ist auch der Einfluss der reaktiven Elemente Y und Si als Mikrolegierungszusatz untersucht worden. Konkret wurden folgende Modelllegierungen untersucht: 30Ta20Mo50Ti (in At.%), MoCrTiAl, NbMoCrAl, TaMoCrAl, NbMoCrTiAl (+Si-, Y-Zusatz) und TaMoCrTiAl (+Si-Zusatz).

Die Abhandlung ist wie folgt gegliedert: Im anschließenden zweiten Kapitel werden zunächst die metallphysikalischen und thermodynamischen Grundlagen der Hochtemperaturoxidation sowie der CALPHAD-Methode vorgestellt, um in die Thematik einzuführen und die notwendigen Grundlagen zu vermitteln. Auf diese Weise soll auch das Verständnis der präsentierten Ergebnisse erleichtert werden. Weitere theoretische Grundlagen zum Konzept der HEAs sowie ein allgemeiner Literaturüberblick über bisher veröffentlichte Studien zur Mikrostruktur sowie den mechanischen und oxidativen Eigenschaften von HEAs werden im Kapitel *Literaturkenntnisstand* erläutert. In Kapitel *Werkstoffe und experimentelle Methoden* werden die experimentellen Methoden sowie die untersuchten Modelllegierungen veranschaulicht, bevor in Unterkapitel *Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank für das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al und deren Validierung* der Aufbau der thermodynamischen Datenbank beschrieben und Phasendiagramme einiger relevanter binärer und ternärer Subsysteme vorgestellt werden. Darauf aufbauend werden in Abschnitt *Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank* die

thermodynamischen Berechnungen der beiden quinären Modelllegierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl mit den experimentellen Untersuchungsmethoden verglichen sowie die Phasenausbildung und die zugrunde liegenden Reaktionstypen diskutiert. Im Unterkapitel *Hochtemperaturkorrosionsverhalten refraktärer Mehrkomponentenlegierungen* steht das Hochtemperaturoxidationsverhalten, beginnend mit dem ternären System 30Ta20Mo50Ti, im Fokus der Ausführungen. Darauf folgen die Ergebnisse und die Diskussion der drei quaternären Legierungen MoCrTiAl, NbMoCrAl und TaMoCrAl sowie der Ti-haltigen quinären RHEAs NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl. In Unterabschnitt *Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl bei ultrahohen Temperaturen* wird der Oxidationswiderstand von TaMoCrTiAl in Luft bei Temperaturen bis 1500 °C dargestellt und mit einer technisch relevanten Nickelbasissuperlegierung (CMSX-4) unter isothermen und zyklischen Bedingungen an Luft verglichen, um die Einsatzfähigkeit und das Potential von RHEAs für Hochtemperaturanwendungen zu verdeutlichen. In Abschnitt *Effekt des Mikrolegierens mit Y sowie/oder Si auf das Oxidationsverhalten der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl* soll der Einfluss des Mikrolegierens mit 1 At.% Si oder 0,5-1 At.% Y auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten von NbMoCrTiAl bzw. TaMoCrTiAl an Luft erörtert werden. In der zusammenfassenden Diskussion (Kapitel *Zusammenfassende Diskussion*) werden die Erkenntnisse aller theoretischen und experimentellen Studien im Gesamtzusammenhang diskutiert. Im letzten Kapitel finden sich eine allgemeine Zusammenfassung sowie ein Ausblick (Kapitel *Zusammenfassung und Ausblick*).

2 METALLPHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die Thermodynamik und ihre fundamentalen Gesetzmäßigkeiten gegeben. Dies dient dem Verständnis der nachfolgenden Kapitel, die sich dem Literaturkenntnisstand von Hochentropielegierungen widmen.

2.1 Theoretische Grundlagen der chemischen Thermodynamik

2.1.1 Einführung

Zwischen Materie und ihrer Umgebung kann ein Austausch von Arbeit, Wärme, Energie und Stoffmengen (n) stattfinden. Die Materie kann dabei als ganzheitliches System oder in Form kleinerer Teilsysteme unterteilt werden. Ein System wird als *abgeschlossenes System* bezeichnet, wenn kein Energie-, Wärme oder Materieaustausch zwischen System und Umgebung möglich ist. In einem *geschlossenen System* ist der Materieaustausch nicht möglich, wohl aber der Austausch von Wärme, Energie und Arbeit. Im Gegensatz dazu ist in einem *offenen System* der Austausch von Wärme, Arbeit, Energie und Materie möglich.

Ein System kann dabei über einen thermodynamischen Zustand Z definiert werden, der über einen Satz an physikalischen Größen – sog. Zustandsgrößen – beschrieben werden kann. Welche Zustandsgrößen ausreichen, um das betrachtende System zu beschreiben, ist abhängig von der Art und Definition des Systems. Beispielsweise liegt (reine) Materie abhängig von den auftretenden physikalischen Bedingungen in einem gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand vor, der über p , T und n definiert werden kann.

Zustandsgrößen, die sich (im Gleichgewichtszustand) bei einer Zerteilung eines Gesamtsystems in mehrere Teilsysteme voneinander nicht unterscheiden (z. B. p, T), werden als ‚intensive Zustandsgrößen‘ bezeichnet. Umgekehrt sind extensive Zustandsgrößen von dem betrachteten (Teil-)System abhängig (z. B. V, m) [24].

Beim Mischen verschiedener Stoffe bzw. Komponenten k kann ein mehrphasiges, heterogenes Gemenge entstehen, wobei die einzelnen auftretenden Phasen in reiner Form der jeweiligen Komponenten und/oder als sog. Mischphase, bestehend aus den beteiligten Komponenten, vorliegen. Homogene Mischungen hingegen führen zur Ausbildung einer Mischphase. Liegt eine der Komponenten im Überschuss vor, wird allgemein von einer Lösung gesprochen, wobei die Überschusskomponente das Lösemittel bezeichnet.

Bei Betrachtung extensiver Zustandsgrößen einer Mischung (z. B. V) können molare Größen (d. h. bezogen auf die Stoffmenge) für den Fall eines isobaren ($dp = 0$) und isothermen ($dT = 0$) offenen Systems definiert werden (1), sodass thermodynamische Effekte in Bezug auf die Einzelkomponenten ermittelt werden können. Mathematisch wird eine partielle molare Größe der Zustandsgröße \bar{z}_i wie folgt veranschaulicht:

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\delta Z_i}{\delta n_i} \right)_{p,T,i \neq j} \quad (1)$$

Die Stoffmenge der jeweiligen Komponente n_i ergibt sich dabei aus dem Quotienten der Masse m_i und der Molgewichte M_i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (2)$$

Entsprechend lässt sich ein Molenbruch x_i über alle verschiedenen Komponenten k definieren als:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3)$$

In einem System aus mehreren Komponenten wird der thermodynamische Zustand unter isothermen und isobaren Bedingungen als Gibbssche freie Enthalpie G durch die Temperatur T , den Druck p und die Stoffmenge n_i der Komponente i definiert (4).

$$G = f(p, T, n_i) \quad (4)$$

Allgemein kann die Gibbssche freie Enthalpie in solch einem System in einen Bezug zur inneren Energie U , Entropie S sowie p , V und T gestellt werden [siehe Gl. (5)], wobei sich die ersten zwei Terme über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik als Enthalpie H umschreiben lassen:

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ &= H - TS \end{aligned} \quad (5)$$

Aus dem totalen Differential der Gibbsschen freien Enthalpie unter isothermen und isobaren Bedingungen resultiert das chemische Potenzial μ_i einer Komponente i .

$$dG_{p,T} = \sum_i \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right) dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

Mithin zeigt sich im thermodynamischen Gleichgewicht, dass die partielle molare Gibbssche freie Enthalpie G dem chemischen Potenzial der Komponente i entspricht:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_j \neq i} \quad (7)$$

Die chemischen Potenziale μ_i sind damit intensive thermodynamische Größen wie Druck oder Temperatur. Dies bedeutet, dass die freie Enthalpie bei konstanter Stoffmenge geringer wird, sobald sich das chemische Potenzial reduziert. Das chemische Potenzial findet sich in

den sog. Fundamentalgleichungen wieder, die den totalen Differentialen der inneren Energie, Enthalpie bzw. freien Energie F in Mischphasen entsprechen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht die Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie dem Minimum der Zustandsfunktion ($dG = 0$). Es gilt daher:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (8)$$

In einem binären System aus den Komponenten A und B sowie den beiden Phasen α und β ergibt sich über (6) mit Annahme einer allgemeinen Stoffmengenkonstanz und:

$$dn_A^\alpha = -dn_A^\beta \quad \text{bzw.} \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta \quad (9)$$

sowohl der folgende Zusammenhang:

$$dG_{p,T} = (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A + (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B = 0 \quad (10)$$

als auch die Gleichgewichtsbeziehung der chemischen Potentiale:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{bzw.} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (11)$$

Zur Beschreibung der Gibbsschen freien Enthalpie von Mischphasen soll zunächst das chemische Potenzial für den einfachen Fall eines idealen Gasgemischs aus den Komponenten i betrachtet werden. Aus dieser Vereinfachung lässt sich die Zustandsfunktion für kondensierte Mischphasen herleiten.

Bei idealen Gasgemischen wird die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials μ_i über die Partialdrücke p_i der Gaskomponenten i ausgedrückt. Es wird einfachheitshalber einer Standarddruck p_i^0 von 0,1 MPa bzw. 1 bar definiert. Auf diesen Standardzustand bezieht sich ebenfalls das chemische Potenzial μ_i^0 der Komponente i .

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p_i^0) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) \quad (12)$$

Bei realen Gasen werden Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen berücksichtigt. Dabei wird ein korrigierter Druck, die sog. Fugazität f_i , statt des Partialdrucks eingesetzt. Dabei entspricht μ_i^* dem chemischen Potential bei der Standardfugazität f_i^* der Komponente i , die auf 1 bar definiert ist.

$$\mu_i(T, f) = \mu_i^*(T, f_i^* = 1) + RT \ln(f_i) \quad (13)$$

Bei geringem Druck sind die Wechselwirkungen der Gasteilchen untereinander jedoch vernachlässigbar gering, und die chemischen Potentiale bei idealem und realem Verhalten entsprechen einander.

$$\mu_i^*(T, f_i^* = 1) \sim \mu_i^0(T, p_i^0) \quad (14)$$

Diese Gleichungen lassen sich auf feste Mischphasen übertragen. So werden bei dem Modell der idealen Lösung – vergleichbar mit einem idealen Gasgemisch – keine

Wechselwirkungen betrachtet. Statt den Partialdrücken in (12) wird der Molenbruch des reinen Stoffs $x_i = 1$ der Komponente i verwendet. Eine entsprechende Gleichung lässt sich wie folgt darstellen:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p_i^0 \text{ für } x_i = 1) + RT \ln(x_i) \quad (15)$$

Bei nichtidealen Lösungen wird statt dem Molenbruch die Aktivität a_i der Komponente i verwendet. Diese ist über einen Aktivitätskoeffizienten mit dem Molenbruch verknüpft:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (16)$$

Bei nichtidealen Lösungen gilt demnach:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (17)$$

Eine andere Form lässt sich wie folgt darstellen:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{i,ideal} + RT \ln(\gamma_i) \quad (18)$$

2.1.2 Statistische Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen

Zu Beginn soll ein Modellsystem aus den beiden Komponenten A und B , die willkürlich verteilt in einem einfachen Kristallgitter als Substitutionsmischkristall befinden, betrachtet werden.

Zur Verteilung der N_A - und N_B -Atome auf N_A - und N_B -Gitterplätzen existieren nach der Kombinatorik verschiedene voneinander unterscheidbare Möglichkeiten, die als Ω zusammengefasst werden:

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (19)$$

Ausgehend von der Boltzmann-Verteilung kann die Entropie aus der Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Zustand ausgedrückt werden als:

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (20)$$

Hierbei bezeichnet k_B die sog. Boltzmann-Konstante, die mit $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ definiert ist. Daraus ergibt sich anhand der Stirlingschen Formel ein Zusammenhang für die Mischungsentropie und der Anzahl an Komponenten A und B , der anhand folgender Gleichung veranschaulicht werden kann:

$$S_{Mix} = -k_B \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] \quad (21)$$

Mithilfe der Lohschmidt-Zahl N_L lassen sich die Molenbrüche x_A und x_B der Komponenten A und B definieren:

$$\frac{N_A}{N_L} = x_A; \quad \frac{N_B}{N_L} = x_B; \quad k_B = \frac{R}{N_L} \quad (22)$$

Mit Verwendung von Molenbrüchen lässt sich die Mischungsentropie auf folgende Form reduzieren:

$$S_{Mix} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (23)$$

Die Mischungsenthalpie H_{Mix} kann nach dem *quasi-chemisches Modell* Modell aus den Bindungsenergien zwischen benachbarten Atomen im Kristallgitter hergeleitet werden. Am Beispiel dieses Modells ergeben sich demnach drei Energiebeiträge: zum einen die Beiträge benachbarter gleicher Atome AA bzw. BB H_{AA}, H_{BB} und zum anderen der Beitrag benachbarter verschiedenartiger AB -Atome H_{AB} . Daraus resultiert die Gesamtbindungsenergie H_M als Summe der einzelnen Beiträge [siehe Gl. (24)] und der Gesamtanzahl an Bindungen untereinander, hier als N_{ij} bezeichnet, wobei $i = A, B$ bzw. $j = A, B$.

$$H_M = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB} \quad (24)$$

Zur Herleitung der Mischungsenthalpie muss die Bindungsenergie muss auf einen Referenzzustand bezogen werden. Mit der Annahme, dass bei einer atomaren Konzentration c an B -Atomen insgesamt N_B B -Atome vorhanden sind und diese im Mittel z -nächste Nachbarn ($z = \text{Koordinationszahl}$) besitzen, kann die Gesamtzahl an Bindungen zwischen zwei B -Atomen (BB) folgendermaßen vereinfacht werden: $N_{BB} = \frac{1}{2}N_L z c^2$. Hierbei gilt der Zusammenhang: $N_B = N_L \cdot c$. Analoge Überlegungen für N_{AA} sowie N_{AB} ergeben eine weitere Formulierung für die Mischungsenthalpie der binären Mischung aus A - und B -Komponenten:

$$H_{Mix} = z N_L c(1-c)H_{AB} + \frac{1}{2} z N_L (1-c)^2 H_{AA} + \frac{1}{2} z N_L c^2 H_{BB} - \frac{1}{2} z N_L (1-c)H_{AA} - \frac{1}{2} z N_L c H_{BB} \quad (25)$$

Die Konzentrationen der Komponenten A und B können über das Verhältnis $\frac{N_i}{N_L} = x_i$ als Molenbrüche x_A bzw. x_B dargestellt werden, wodurch sich die Gleichung folgenderweise verändert:

$$H_{Mix} = z N_L x_A x_B H_{AB} + \frac{1}{2} z N_L x_A^2 H_{AA} + \frac{1}{2} z N_L x_B^2 H_{BB} - \frac{1}{2} z N_L x_A H_{AA} - \frac{1}{2} z N_L x_B H_{BB} \quad (26)$$

Durch den Zusammenhang $[x_A(x_A - 1) = -x_A x_B]$ lässt sich diese Gleichung weiter vereinfachen:

$$H_{Mix} = z N_L x_A x_B H_{AB} - \frac{1}{2} z N_L x_A x_B H_{AA} - \frac{1}{2} z N_L x_A x_B H_{BB} \quad (27)$$

Zuletzt kann die Gleichung wie folgt zusammengefasst werden:

$$H_{Mix} = x_A x_B z N_L \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right) = x_A x_B z \omega \quad (28)$$

Der Faktor ω wird allgemein als Wechselwirkungsparameter bezeichnet. Der Wert von ω hat dabei verschiedene thermodynamisch relevante Bedeutungen: So bedeutet $\omega < 0$, dass die Bindungsenthalpien zwischen den verschiedenartigen Komponenten denjenigen der gleichartigen Komponenten überwiegen, wodurch eine Durchmischung begünstigt wird. Umgekehrt bedeutet $\omega > 0$ eine Entmischung der Komponenten durch die vergleichsweise schwachen gegenseitigen Bindungskräfte der Komponenten untereinander. Bei einer sog. *idealen Lösung* gilt $\omega = 0$; damit ist der Beitrag der Mischungsenthalpie $\Delta H_{Mix} = 0$. Folglich leistet lediglich die Mischungsentropie einen Beitrag zur gesamten freien Mischungsenthalpie.

Ideale Lösung:

Wie bereits oben erwähnt, bedeutet eine ideale Lösung, dass keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen vorliegen und für den Wechselwirkungsparameter $\omega = 0$ gilt. Die freie Mischungsenthalpie G_{Mix} lässt sich dann für eine *ideale Lösung*, d. h. ohne den Anteil der Mischungsenthalpie, mit (5) und (23) ausdrücken als:

$$G_{Mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (29)$$

Die partielle molare freie Mischungsenthalpie für die Komponente A ergibt sich mit Bezug zu (15) als:

$$\overline{\Delta G}_A = \Delta \mu_A = \mu_A - \mu^0 = RT(\ln x_A) \quad (30)$$

Umgeformt offenbart sich der ebenfalls oben hergeleitete Zusammenhang (15) des chemischen Potentials der Komponente A nach dem Modell der idealen Lösung:

$$\mu_{A,ideal} = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) \quad (31)$$

Reguläre Lösung:

Aus den Herleitungen der Mischungsentropie (23) und der Mischungsenthalpie (28) resultiert nun eine Formel nach (5) für die freie Mischungsenthalpie nach dem *Modell der regulären Lösung*:

$$G_{Mix} = x_A x_B z \cdot \omega + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (32)$$

Zur Bestimmung der partiellen molaren Mischungsenthalpie wird analog zu (30) wie folgt formuliert:

$$\overline{\Delta G}_A = \Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^0 = RT(\ln x_A) + zx_A x_B \omega + (1 - x_A) \frac{d(z(x_A - x_A^2)\omega)}{dx_A} \quad (33)$$

Aus der Beziehung $x_A = (1 - x_B)$ ergibt sich:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) + zx_B^2 \omega \quad (34)$$

Wie zu erkennen ist, beinhaltet das chemische Potenzial der regulären Lösung im Vergleich zur idealen Lösung einen zusätzlichen Term, der die Überschussenthalpie ($H^E = zx_B^2 \omega$) darstellt. Demnach lässt sich die Gleichung vereinfacht ausdrücken als:

$$\mu_A = \mu_{A,ideal} + zx_B^2 \omega \quad (35)$$

Mit dem weiter oben bereits hergeleiteten Zusammenhang (17) für die Komponente A ergibt sich:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) + RT(\ln \gamma_A) \quad (36)$$

Dabei gilt:

$$zx_B^2 \omega = RT(\ln \gamma_A) \quad (37)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten A oder B gilt:

$$\gamma_A = \exp\left(\frac{zx_B^2 \omega}{RT}\right); \quad \gamma_B = \exp\left(\frac{zx_A^2 \omega}{RT}\right); \quad (38)$$

Entsprechend Gleichung (18) vereinfacht sich Gleichung (36) zu:

$$\mu_A = \mu_{A,ideal} + RT \ln(\gamma_A) \quad (39)$$

Das chemische Potenzial nach dem Modell der regulären Lösung kann sonach mathematisch als Summe des idealen chemischen Potenzials sowie einer Überschussenthalpie beschrieben werden, die nichtideales Verhalten berücksichtigt. Damit sind Wechselwirkungen der Komponenten untereinander oder miteinander berücksichtigt, die ihrerseits von den Aktivitäten a_i der Komponenten abhängen.

2.2 CALPHAD-Modellierung

2.2.1 Einleitung

Ein Phasendiagramm ist eine grafische Darstellung, die den Gleichgewichtszustand eines Systems als Funktion relevanter Zustandsvariablen (p , T) oder der Komposition darstellt. Experimentelle Untersuchungen sind zwar ein essentieller Bestandteil zur Erschließung von Phasendiagrammen, jedoch sind diese auch mit einem großen Zeit- und Kostenaufwand

verbunden vor allem bei der Untersuchung komplexer und mehrkomponentiger Systeme. Zudem ist die Erschließung von Phasendiagrammen unter extremeren Bedingungen wie sehr hohen oder sehr niedrigen Temperaturen experimentell nicht möglich oder erfordert einen deutlichen Mehraufwand.

Theoretische Modelle, etwa die CALPHAD-Methode, ermöglichen es, diese Probleme und Kosten drastisch zu minimieren, indem mithilfe von Computern die Berechnung und die Erschließung von Phasendiagrammen und thermodynamischen Parametern mit einer nur noch geringen Anzahl an essentiellen experimentellen Daten ermöglicht werden.

Bei der CALPHAD-Methode wird die Gibbs'sche freie Enthalpie jeder auftretenden Phase in Form eines von der Temperatur T abhängigen Polynoms bezogen auf einen Referenzzustand (engl.: Standard Element Reference, kurz: SER) beschrieben. Ein zu definierender Referenzzustand ergibt sich aus der Tatsache, dass die Enthalpie bei einer Temperatur von 0 K im Gegensatz zur Entropie keinen absoluten Wert verkörpert. Per Definition ist dabei der Referenzzustand auf 298,15 K und 10^5 Pa festgesetzt. Zur Berechnung der freien Enthalpie eines reinen Elements i bezogen auf den Referenzzustand ergibt sich demnach:

$${}^0G_i(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n. \quad (40)$$

Die freie Enthalpie einer stöchiometrischen Phase φ kann analog wie folgt beschrieben werden:

$$G^\varphi(T) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot H_i^{SER}(298,15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n. \quad (41)$$

Die in Gl. (41) veranschaulichten thermodynamischen Parameter a , b , c und d_n sind für reine Elemente in einem umfassenden Datensatz von der SGTE (Scientific Group of Thermodynamics Europe) zusammengestellt worden [25]. Die Variable n entspricht ganzen Zahlen, i. d. R. 2, 3, -1 und 7 oder -9 [26]. Die Koeffizienten von $n \geq 3$ beschreiben zudem über Gl. (42) die Wärmekapazität (C_p):

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \quad (42)$$

Die thermodynamischen Parameter stammen dabei aus experimentellen Messungen (wie der Kalorimetrie) oder müssen (vor allem bei metastabilen Phasen) über quantenmechanische Methoden (*ab initio*) berechnet werden [27]. Die Berechnung des vorherrschenden thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt durch Energieminimierung der Gibbs-Polynome [siehe Gl.(43)] jeder Phase durch einen iterativen Minimierungsalgorithmus, i. d. R. nach dem Newton-Raphson-Verfahren [28].

Alle thermodynamischen Parameter werden in einer Datensammlung nach einem einheitlichen Formalismus beschrieben. Zwei der vielen Stärken von CALPHAD bilden die generelle Anwendbarkeit bei unterschiedlichen Phasen und deren Vereinheitlichung der

mathematischen Beschreibung. Dadurch ist eine systematische Erschließung von Phasendiagrammen ausgehend von reinen Elementen hin zu komplexen Mehrkomponentensystemen in einer Datenbank mit einheitlicher Struktur und Algorithmik möglich. Die Gibbssche freie Enthalpie G^φ jeder auftretenden Phase im System unabhängig von Aggregatzustand und der chemischen Natur kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$G^\varphi - H^{SER} = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Cf}G^\varphi + {}^{Ex}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (43)$$

Dabei entspricht ${}^{Ref}G^\varphi$ der freien Enthalpie einer mechanischen Mischung der Energien von reinen Elementen i im Referenzzustand SER:

$${}^{Ref}G^\varphi = \sum_i^n x_i \cdot [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15K)] \quad (44)$$

Der zweite Term in Gl. (43) ${}^{Cf}G^\varphi$ veranschaulicht, wie in Gl. (45) dargestellt, den Beitrag der Konfigurationsentropie S_c zur freien Enthalpie in Abhängigkeit von den Komponenten x_i in Phase φ .

$${}^{Cf}G^\varphi = -TS_c = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (45)$$

Der dritte Term ${}^{Ex}G^\varphi$ bezeichnet die Überschussenthalpie einer mehrkomponentigen Lösungsphase, womit vorliegende nichtidealen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten mathematisch beschrieben werden. In Unterabschnitt *Ungeordnete feste Lösungen* wird im Zusammenhang mit den ungeordneten festen Lösungen näher auf die mathematische Beschreibung der Überschussenthalpie eingegangen.

Der Term ${}^{Phy}G^\varphi$ beschreibt den Anteil physikalischer Effekte zur Gibbsschen freien Enthalpie, bspw. die Druckabhängigkeit oder den magnetischen Anteil ${}^{mag}G^\varphi$. Die Abhängigkeit der Gibbsschen freien Enthalpie vom Druck ist lediglich in einigen Fällen, etwa im Gleichgewichtszustand zwischen der Gasphase und der Schmelzphase, von Bedeutung, spielt für metallkundliche Fragestellungen, d. h. für Temperaturbereiche, in der Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen auftreten, indes eine untergeordnete Rolle. Dem magnetischen Anteil kommt allerdings – je nach Element – eine hohe Relevanz zu. Der magnetische Anteil der Gibbsschen freien Enthalpie wird nach dem Modell, das ursprünglich von Inden [29] entwickelt und später von Hillert und Jarl [30] angepasst wurde, mathematisch wie folgt beschrieben:

$${}^{mag}G^\varphi = RT f(\tau) \ln(\beta(x) + 1) \quad (46)$$

Hierbei ist β das durchschnittliche magnetische Moment pro Mol in Termen des Bohrschen Magnetrans. Das Verhältnis von Temperatur T zur Curie-Temperatur T_c wird mit τ abgekürzt. Die Funktion von τ wird nach dem Modell von Inden [29] ebenfalls als Polynom der Temperatur angegeben.

Im Fall reiner Elemente entfallen die Beiträge der Konfigurationsentropie ($^{Cf}G^\varphi$) und der Überschussenthalpie ($^{Ex}G^\varphi$) in Gl. (43), wodurch sich die Gleichung wie folgt vereinfachen lässt:

$$G^\varphi = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (47)$$

Die thermodynamischen Daten sowie die magnetischen Parameter für die reinen Elemente sind in der von der SGTE entwickelten Datenbank [25] erläutert und sollten für die Entwicklung standardisierter thermodynamischer Datenbanken herangezogen werden.

2.2.2 Thermodynamische Beschreibung von Lösungsphasen und Verbindungen

Wie im vorherigen Kapitel erörtert, können Lösungsphasen mit verschiedenen Modellannahmen unterschiedlichster Komplexität veranschaulicht werden [28]:

- Modell der idealen Lösung,
- Modell der regulären Lösung,
- Untergittermodell.

Beim einfachsten Fall, der idealen Lösung, werden Wechselwirkungen bzw. chemische Bindungen zwischen den verschiedenen Elementen nicht betrachtet, d. h., die Überschussenthalpie $^{Ex}G^\varphi$ in Gl. (43) wird nicht berücksichtigt. Die Gibbs'sche freie Enthalpie lässt sich dann wie folgt formulieren:

$$G^\varphi - H^{SER} = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Cf}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (48)$$

$$G^\varphi - H^{SER} = \sum_i^n x_i \cdot [{}^0G_i^\varphi(T) - H_i^{SER}] + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + {}^{Phy}G^\varphi \quad (49)$$

Diese Beschreibung gilt für den Fall reiner Elemente, wird aber auch zur Beschreibung eines idealen Gases genutzt. Im Fall von Legierungen sind allerdings mehrere Komponenten vorhanden, die sowohl flüssige als auch feste Lösungen ausbilden können. Die Gibbs-Energie hängt in dem Fall neben T und p auch von der Zusammensetzung einer Phase ab, d. h. von der Form und Stärke der zugrundeliegenden Bindungsverhältnisse in der Phase. Allein aus der Vielfalt der verschiedenen Bindungstypen (ionisch, kovalent oder metallisch) wird deutlich, dass es nicht nur ein Modell zur Beschreibung der Gibbs'schen freien Enthalpie geben kann, sondern dass das gewählte Modell abhängig vom auftretenden System anpassbar sein muss.

2.2.2.1 Ungeordnete feste Lösungen

Die Überschussenthalpie $^{Ex}G^\varphi$ einer mehrkomponentigen Lösungsphase, d. h. die vorliegenden nichtidealen Wechselwirkungen zwischen den Elementen, werden

mathematisch mit sog. Riedlich-Kister-Muggianu-Termen als das Produkt der Summe aller binären Wechselwirkungen beschrieben:

$${}^{Ex}G^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v {}^vL(T) \cdot (x_i - x_j)^v \quad (50)$$

Dabei stellt vL den Wechselwirkungsparameter dar. v repräsentiert eine ganze Zahl, die i. d. R. nicht größer als 3 ist, da höherrangige Wechselwirkungen gegenüber binären und ternären Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind.

Durch Ergänzung der Gibbsschen freien Enthalpie [Gl. (49)] mit einer Überschussenthalpie [Gl. (50)] resultiert ein Ausdruck entsprechend dem Modell der regulären Lösung:

$$G^\varphi - H^{SER} = \sum_i x_i \cdot [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}] + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v {}^vL(T) \cdot (x_i - x_j)^v \quad (51)$$

Nach dem Modell der regulären Lösung lassen sich neben der Schmelzphase auch ungeordnete feste Lösungen mit den Gitterstrukturen kubisch-raumzentriert (krz), kubisch-flächenzentriert (kfz) oder hexagonal-dichtester Kugelpackung (hdp) beschreiben. Kristalline Phasen besitzen im Gegensatz zu amorphen Phasen jedoch eine Fernordnung (engl.: Long range ordering, kurz: LRO). Dies bedeutet, dass sich die Gitteratome bevorzugt auf definierten Gitterplätzen befinden. Klassische Beispiele sind intermetallische Phasen mit einer festen Stöchiometrie, etwa viele der TCP-Phasen (engl.: Topologically closed packed, kurz: TCP). Im Fall fester Lösungen, die von ihrer Stöchiometrie z. B. durch Fremdatome abweichen und Mischkristalle bilden, kann die Komplexität gleichwohl zunehmen: Auch dort können lokal Nahordnungen auftreten. Für geordnete feste Lösungen, bspw. im Fall von intermetallischen Phasen oder interstitieller Lösungen, ist das Modell der regulären Lösung demnach nicht mehr ausreichend, und das sog. Untergittermodell ermöglicht eine physikalisch sinnvolle Beschreibung dieser Phasen.

2.2.2.2 Untergittermodell

Beim Untergittermodell wird anders als im Modell der regulären Lösung die geordnete Kristallstruktur, d. h. die vorliegenden Gitterplätze, der auftretenden Phase anhand von Untergittern modelliert. Eine Lösungsphase φ aus den beiden Komponenten A und B , die zwei voneinander verschiedene Gitterplätze besetzen, können nach dem Untergittermodell wie folgt veranschaulicht werden:



Hierbei bezeichnen u und v die Anzahl der Gitterplätze (pro Formeleinheit), die idealerweise den stöchiometrischen Koeffizienten der Phase entspricht. Die partielle

Besetzung einer Komponente i auf einem der Untergitter wird mittels der Besetzungszahl y_i^s eingeführt (engl.: site fraction), für die gilt:

$$y_i^s = \frac{N_i^s}{\sum_i N_i^s} \quad (53)$$

Dabei entspricht N_i^s der Menge an Atomen der Komponente i auf dem Untergitter s . Für die gesamte Menge an Atomplätzen in den beiden Untergittern können zudem Leerstellen (V_a) berücksichtigt werden, so dass sich Gl. (53) wie folgt erweitert:

$$y_i^s = \frac{N_i^s}{N_{V_a}^s + \sum_i N_i^s} \quad (54)$$

Hierbei bezeichnet $N_{V_a}^s$ die Menge aller Leerstellen im Untergitter s . Die Gesamtheit der Besetzung ist auf 1 normiert.

$$\sum_i y_i^s = 1 \quad (55)$$

Demnach steht die Besetzungszahl in einem direkten Verhältnis zum Molenbruch der Komponente i :

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{V_a}^s)} \quad (56)$$

Bei Betrachtung des oben beschriebenen binären Untergitters [siehe Gl. (52)] mit den beiden Komponenten A und B wird für eine Phase φ die Gibbs'sche freie Energie im Referenzzustand anhand von Endgliedern (engl.: End-Members) $A_u A_v$, $A_u B_v$, $B_u A_v$, $B_u B_v$ definiert, die sich aus der Kombinationsmöglichkeit der Komponenten zueinander ergeben. Diese stellen zum Teil fiktive Verbindungen mit eigenen freien Enthalpiebeiträgen ${}^0G_{A:A}$, ${}^0G_{B:B}$, ${}^0G_{B:A}$, ${}^0G_{A:B}$ dar, die gemeinsam eine Referenzfläche (siehe Abbildung 1) der freien Enthalpie einer Phase bilden. Die Komponenten auf den verschiedenen Untergittern werden dabei im Index durch einen Doppelpunkt gekennzeichnet, wobei Komponenten im gleichen Untergitter durch ein Komma separiert werden. Der gesamte Beitrag der reinen Komponenten der Phase φ ergibt sich mathematisch über die jeweiligen Endglieder wie folgt:

$${}^{ref}G^\varphi = y'_A y''_A {}^0G_{A:A} + y'_A y''_B {}^0G_{A:B} + y'_B y''_A {}^0G_{B:A} + y'_B y''_B {}^0G_{B:B} \quad (57)$$

Die Exponenten ' und '' (s in y_i^s) bezeichnen das erste bzw. zweite Untergitter.

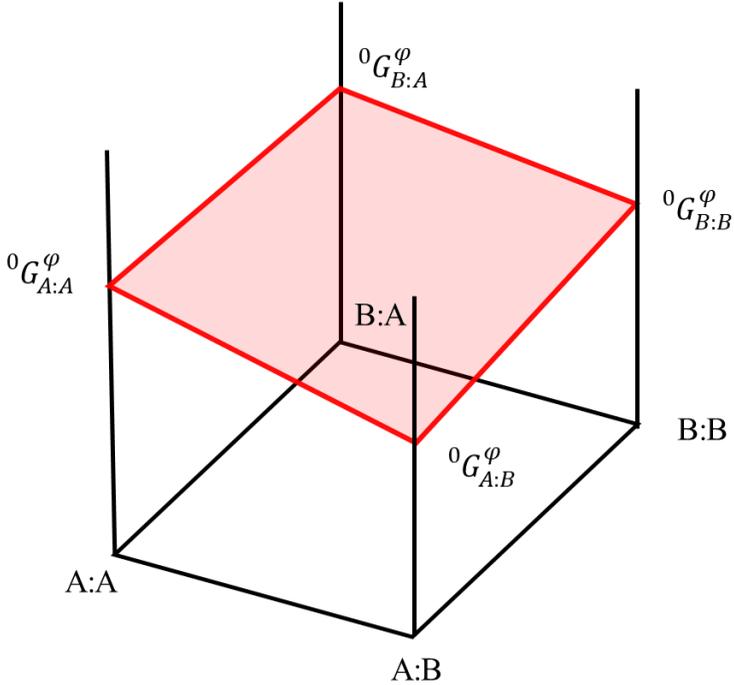


Abbildung 1: Schema der Referenzfläche der Gibbschen freien Enthalpie nach dem Untergittermodell (Quelle: Eigene Darstellung)

Die Konfigurationsentropie der Phase φ wird mit der Annahme einer statistischen Verteilung wie folgt formuliert:

$${}^{cf}G^\varphi = RT[u(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + v(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] \quad (58)$$

Die Überschussenthalpie wird ebenfalls über Riedlich-Kister-Muggianu-Polynome beschrieben:

$$\begin{aligned} {}^{Ex}G^\varphi = & y'_A y'_B y''_A \sum_{i=0}^{n_1} L_i^1 (y'_A - y'_B)^i + y'_A y'_B y''_B \sum_{i=0}^{n_2} L_i^2 (y'_A - y'_B)^i \\ & + y'_A y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_3} L_i^3 (y''_A - y''_B)^i + y'_B y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_4} L_i^4 (y''_A - y''_B)^i \\ & + y'_A y'_B y''_A y''_B L^5 \end{aligned} \quad (59)$$

Dabei wird die Wechselwirkungsparameter als Polynom nach $L_{i,j}^\varphi$ or $L_{i,j,k}^\varphi = a + bT$ mit den thermodynamischen Parametern a und b veranschaulicht.

Die Summe der drei Anteile aus ${}^{ref}G^\varphi$, ${}^{Cfg}G^\varphi$, ${}^{Exc}G^\varphi$ beschreiben schließlich die freie Enthalpie der Phase φ in Bezug auf den Referenzzustand wie folgt:

$$\begin{aligned}
 G^\varphi - H^{SER} = & y'_A y''_A G_{A:A}^0 + y'_A y''_B G_{A:B}^0 + y'_B y''_A G_{B:A}^0 + y'_B y''_B G_{B:B}^0 & (60) \\
 & + RT[u(y_A \ln y'_A + y'_B \ln y''_B) + v(y''_A \ln y'_A + y''_B \ln y''_B)] \\
 & + y'_A y'_B y''_A \sum_{i=0}^{n_1} L_i^1 (y'_A - y'_B)^i + y'_A y'_B y''_B \sum_{i=0}^{n_2} L_i^2 (y'_A - y'_B)^i \\
 & + y'_A y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_3} L_i^3 (y''_A - y''_B)^i + y'_B y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_4} L_i^4 (y''_A - y''_B)^i \\
 & + y'_A y'_B y''_A y''_B L^5
 \end{aligned}$$

Bei komplexeren Kristallstrukturen werden unter Umständen mehrere Untergitter oder Wechselwirkungen höherer Ordnung benötigt [28].

3 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN ZUR HOCHTEMPERATURKORROSION

Durch die Reaktion metallischer Werkstoffe bei erhöhten Temperaturen bei Kontakt mit einer oxidierenden Umgebung kommt es zur Bildung von Korrosionsprodukten in fester, flüssiger oder gasförmiger Art, was eine Werkstoffschädigung bedingen kann, die je nach Schwere in ein vollständiges Versagen des Bauteils münden kann. Unter einer oxidierenden Umgebung wird dabei im Allgemeinen ein Medium (fest, flüssig oder gasförmig) verstanden, das aufgrund seiner größeren Elektronegativität in der Lage ist, dem Metallatom Elektronen zu entziehen (Oxidation) und diese selbst aufzunehmen (Reduktion). Bei dieser chemischen Reaktion entstehen neue Stoffe, die nicht zwangsläufig Oxide darstellen, und neue Bindungseigenschaften zwischen dem Metall und dem Umgebungsmedium aufweisen, die ionischer oder polar-kovalenter Natur sind. Im Gegensatz zur Nasskorrosion wird unter Hochtemperaturkorrosion die Reaktion des Werkstoffs mit einer Umgebungsatmosphäre verstanden, in denen wässrige Medien nicht vorhanden sind. Handelt es sich beim Oxidationsmedium um Gase, kommt es je nach Gaszusammensetzung zur Bildung von Oxiden (Oxidation), Karbiden (Aufkohlung), Nitriden (Aufstickung) oder Sulfiden (Sulfidierung).

Die Thermodynamik bestimmt dabei, ob und welche Reaktionsprodukte sich ausbilden, während die Oxidationskinetik die Korrosionsgeschwindigkeit veranschaulicht und es erlaubt, Aussagen darüber zu treffen, ob sich schützende und dicht geschlossene Korrosionsschichten bilden. Nachstehend wird daher zunächst die chemische Thermodynamik anhand der Oxidation näher erläutert. Im Anschluss wird die Oxidationskinetik beleuchtet und ein kurzer Überblick über mechanische Einflüsse während der Hochtemperaturoxidation gegeben.

3.1 Chemische Thermodynamik der Hochtemperaturoxidation

Eine allgemeine Oxidationsreaktion zwischen einem Metall (Me) und einem Mol Sauerstoff zu einem Metalloxid mit den Stöchiometrie-Koeffizienten a und b kann folgendermaßen formuliert werden:



Dabei hängen die stöchiometrischen Koeffizienten a und b von der Ladung und Stoffmenge des Metalls ab.

Mithilfe des in Kapitel 2 definierten chemischen Potentials μ_i (7) lässt sich nach Gl. (18) eine freie Reaktionsenthalpie ΔG_R , die die Gesamtänderung der freien Enthalpie während einer Reaktion (z. B. Oxidation) beschreibt, folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta G_R = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (62)$$

Dabei veranschaulicht ν_i den vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten.

Aus den beiden Gleichungen (18) und (62) ergibt sich ferner ein Zusammenhang zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R mit den chemischen Potenzialen μ_i sowie den Aktivitäten a_i der an der Reaktion beteiligten Komponenten i :

$$\Delta G_R = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (63)$$

Der erste Term ($\sum_i \mu_i^0 \nu_i$) der Gleichung kann als freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 bezeichnet werden und den zweiten Term mit dem allgemeinen Massenwirkungsgesetz Gl. (64), eingesetzt in Gl. (63), weiter vereinfachen [vgl. Gl. (65)].

$$K_p = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (64)$$

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(K_p) \quad (65)$$

Demnach gilt für eine beliebige chemische Reaktion eine Gleichgewichtskonstante K_p , die dem Verhältnis zwischen Produkten und Edukten entspricht und die im Falle von Gl. (61) wie folgt mathematisch dargestellt werden kann:

$$K_p = \frac{(a_{Me_aO_b})^{\frac{2}{b}}}{(a_{Me})^{\frac{2a}{b}} \cdot p_{O_2}} \quad (66)$$

Statt einer Aktivität wird für den gasförmigen Sauerstoff auf der Eduktseite in idealisierter Betrachtung der Partialdruck p_{O_2} verwendet. Reinstoffe unter Standardbedingungen besitzen per Definition Aktivitäten von 1. Daher ergibt sich für die o. g. Oxidationsreaktion eine direkte reziproke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p vom Gleichgewichtsdissoziationsdruck des Oxids: $K_p = 1/p_{O_2}$.

Im thermodynamischen Gleichgewicht beträgt die freie Reaktionsenthalpie 0 ($\Delta G_R = 0$), wodurch unter diesen Bedingungen die freie Standardbildungsenthalpie aus der Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_p) \quad (67)$$

Weiter gilt, dass unter Standardbedingungen bei bekannter freier Standardbildungsenthalpie der Gleichgewichtsdissoziationsdruck wie folgt berechnet werden kann:

$$p_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (68)$$

Die Differenzen der freien Standardbildungsenthalpien von Edukt zu Produkt können als die Triebkraft jeder chemischen Reaktion betrachtet werden. Sie werden nachfolgend für die Oxidation erläutert: Zur Oxidation eines Metalls ist, wie in Gl. (68) ersichtlich, je nach Temperatur stets ein Mindestsauerstoffpartialdruck notwendig, der größer als der entsprechende Dissoziationsdruck des Oxids sein muss.

In sog. Ellingham-Richardson-Diagrammen sind die Abhängigkeiten der freien Bildungsenthalpien diverser Metalle von der Temperatur und dem Druck aufgetragen, aus denen sich der Mindestpartialdruck des Reaktionsgases (je nach Reaktion z. B. O_2 , N_2 etc.) zur Oxidation des Metalls entnehmen lässt. Die Stabilität der sich bildenden Oxide nimmt mit negativer freier Bildungsenthalpie zu, was in dem Diagramm schnell ersichtlich wird, weshalb es eine große Funktionalität besitzt. Mithilfe des Ellingham-Richardson-Diagramms ist die schnelle Einordnung von Reduktions- und Oxidationsmittel zwischen verschiedenen Metallen möglich. Die Kurven edlerer Metalle liegen über denen der unedleren und stellen damit das Oxidationsmittel dar.

Aus den thermodynamischen Größen ist allerdings keine direkte Schlussfolgerung auf die Oxidationskinetik möglich. Im nachfolgenden Unterkapitel wird daher auf die Grundlagen der Oxidationskinetik Bezug genommen.

3.2 Kinetik von Metall-Sauerstoff-Reaktionen

3.2.1 Triebkräfte der Diffusion

Zum Verständnis der zugrunde liegenden Triebkräfte der Diffusion wird aus Gründen der Einfachheit ein idealisiertes isothermes, feldfreies System, bestehend aus der Komponente A , betrachtet. In diesem System soll eine willkürlich kleine Stoffmenge der Komponente A dn_A von Ort 2 zum Ort 1 diffundieren, wobei jeder Ort des Systems als homogen angesehen wird. Aus der allgemeinen Beziehung der inneren Energie in einem System kann das obige Beispiel mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$dU - TdS = -p_1dV_1 - p_2dV_2 + (\mu_{A1} - \mu_{A2})dn_{A2} \quad (69)$$

In einem langsamen Prozess bleiben der Druck und das Volumen des Systems näherungsweise konstant, und die verrichtete Arbeit (dw) kann wie folgt formal beschrieben werden:

$$p_1dV_1 - p_2dV_2 = dw \quad (70)$$

Entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik [24] gilt für die verrichtete Arbeit eines spontanen Prozesses:

$$d(U - TS) < dw \quad (71)$$

Daraus folgt mathematisch für den Beispielprozess, dass der Stofftransport und die Differenz der chemischen Potentiale von Ort 2 nach Ort 1 wie folgt zusammenhängen:

$$(\mu_{A1} - \mu_{A2})dn_{A2} < 0 \quad (72)$$

Physikalisch bedeutet dies, dass ein Stofftransport dn_{A2} in dem Beispielsystem von Ort 2 nach Ort 1 von selbst abläuft, sofern das chemische Potenzial an Ort 1 niedriger ist als in Ort 2, also ein negativer Gradient des chemischen Potentials vorliegt.

Während in Metallen aufgrund thermisch angeregter Gitterschwingungen ständig zufällige Atomdiffusion stattfinden, ist einer der bedeutendsten Fälle die Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten im Werkstoff. Die Diffusion bzw. der Diffusionsstrom J kann dann nach dem 1. Fickschen Gesetz entsprechend Gl. (73) (für den eindimensionalen Fall vereinfachend nur in x -Richtung) entlang eines negativen Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ beschrieben werden, der als Messgröße experimentell zugänglicher ist als der chemische Potenzialgradient. In der Regel bedeutet eine Diffusion in Richtung eines negativen Konzentrationsgradienten aber ebenso eine Minimierung der freien Enthalpie. In bestimmten Fällen allerdings kann Diffusion ebenfalls entlang eines steigenden Konzentrationsgradienten erfolgen, wie im Fall der spinodalen Entmischung, wo ein negativer Gradient des chemischen Potentials vorliegt und das Ficksche Gesetz versagt [31]. Die Diffusionskonstante D im Fickschen Gesetz [Gl. (73)] ist hierbei eine materialabhängige Größe der diffundierenden Komponenten, die im 1. Fickschen Gesetz als konstant angesehen wird, streng genommen aber auch von der Konzentration selbst abhängt.

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (73)$$

Mithilfe der Kontinuitätsgleichung und des 1. Fickschen Gesetzes:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} \vec{J} = -\left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz}\right) \vec{J} \quad (74)$$

lässt sich das zeitabhängige Verhalten während der Diffusion beschreiben, das als das 2. Ficksche Gesetz [Gl. (75)] in eindimensionaler Form (x -Richtung) allgemein bekannt ist. Auch hier gilt, dass der Diffusionskoeffizient D vom Konzentrationsgradienten abhängt und nur unter bestimmten Umständen als konstant angenommen werden kann.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dc}{dx} \right] = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (75)$$

Anhand des 2. Fickschen Gesetzes lässt sich für den speziellen aber oft vorliegenden Fall zweier unendlicher Halbräume mithilfe der Gaußschen Fehlerfunktion $\left[\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$ das Konzentrationsprofil zeitabhängig darstellen, also eine Aussage über Richtung und Triebkraft der Diffusion zeitabhängig ableiten:

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_0 - c_1} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (76)$$

Hierbei ist mit c_0 die Konzentration an den Orten $-\infty < x < 0$ und mit c_1 an den Orten $0 < x < +\infty$ zum Zeitpunkt $t = 0$ gemeint, während $c(x, t)$ die Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit t und dem Ort x bezeichnet. Die Werte für die Gaußsche Fehlerfunktion sind tabellarisch in einschlägiger Literatur zugänglich [32].

Anders als in Gasen oder Flüssigkeiten ist die Diffusion in kristallinen Festkörpern aufgrund der starken Bindungskräfte zwischen den Atomen ein starrer Prozess, der stark von der Temperatur, dem Kristallgitter und den Gitterdefekten abhängt; die zugrundeliegenden Mechanismen werden in den nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

3.2.2 Festkörperdiffusion

Die Festkörperdiffusion in einem idealisierten Einkristall lässt sich in zwei grundlegende Mechanismen aufteilen, die von den Atomradien der zu diffundierenden Atome in Bezug auf die Gitterkonstante im Basiskristallgitter abhängen und nachfolgend erörtert werden.

Kleinere Atome wie H (Atomradius: 0,31 Å), O (Atomradius: 0,66 Å) oder N (Atomradius: 0,71 Å) (Werte entnommen aus [33]) können sich in Metallgittern mit deutlich größeren Atomradien die Zwischengitterplätze besetzen und in die freien benachbarten Zwischengitterplätze springen. Dies wird als interstitielle Diffusion bezeichnet. Für den Sprung in einen freien benachbarten Zwischengitterplatz muss sich das Fremdatom durch das Metallgitter hindurchzwängen und die regulären Gitteratome temporär aus ihrem Gitterzentrum leicht verschieben, wozu eine gewisse Energiemenge erforderlich ist, die allgemein als freie Aktivierungsenthalpie ΔG_s^a bezeichnet wird; dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2 dargestellt. Am Sattelpunkt der Diffusionsstrecke α ist, wie aus der Abbildung hervorgeht, die freie Enthalpie am höchsten, fällt jedoch darauffolgend wieder ab und bildet ein neues Minimum G_0 , das im selben thermodynamischen Gleichgewicht steht wie die Ausgangslage. Dies bedeutet ferner, dass nur noch ein minimal kleiner Energiebeitrag notwendig ist, sobald die Aktivierungsenergie erreicht ist, um den Sprung in das nächste Potenzialminimum zu ermöglichen. Offensichtlich gelangen die Nachbaratome nach dem Sprung wieder in ihre ursprüngliche Gitterposition zurück, und das System befindet sich erneut im Gleichgewichtszustand.

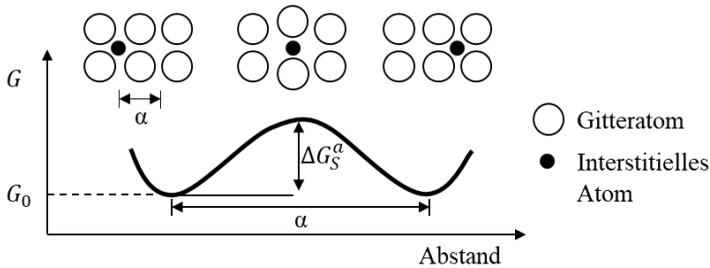


Abbildung 2: Schema des Platzwechsellagerungsprozesses von Zwischengitteratomen und der dabei auftretenden Änderung der Aktivierungsenthalpie über den Abstand. Darstellung nach [6]

Die Kristallstruktur des Basisgitters ist für die Diffusionsgeschwindigkeit entscheidend. Die interstitielle Diffusion ist in krz-Kristallgittern i. d. R. schneller als in kfz-Kristallgittern, da die Packungsdichte dort geringer ist [31,32].

Handelt es sich bei den diffundierenden Spezies um Atome (oder Ionen bzw. Moleküle) mit einem größeren Atomradius (Ionenradius), der in der Größenordnung der Gitterkonstanten des Basisgitters liegt, kann eine Zwischengitterdiffusion aufgrund der extrem großen notwendigen Aktivierungsenergie nicht stattfinden bzw. ist sehr unwahrscheinlich. In einem solchen System, also im Falle von Substitutionsmischkristallen, erfolgt die Volumendiffusion häufig nach dem Leerstellenmechanismus, der in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind nicht alle Kristallgitterplätze von Atomen besetzt; einige besitzen Leerstellen (schematisch als Rechteck dargestellt), in die Nachbaratome springen können, wobei erneut eine Leerstelle generiert wird.

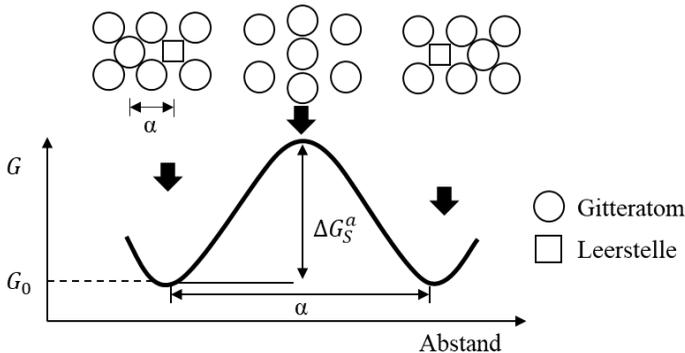


Abbildung 3: Veranschaulichung des Platzwechsels von regulären Gitteratomen über Leerstellen. Darunter ist schemenhaft die Aktivierungsenthalpie des Sprungs aufgetragen. Darstellung erstellt nach [6]

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist daher direkt von der Konzentration an Leerstellen abhängig, die ihrerseits maßgeblich mit der Temperatur korreliert. Leerstellen gehören im Allgemeinen zu Gitterdefekten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden können, obwohl sie nicht dem idealen Kristallgitter entsprechen. In Gl. (77) ist der thermodynamische Zusammenhang zwischen der Leerstellenkonzentration c_{Va}^{eq} und der Reduktion der freien Enthalpie ΔG_{Va} (pro Mol Leerstelle) mathematisch veranschaulicht. Durch die Bildung von Leerstellen kann sich die Entropie des Kristallgitters ΔS_{Va} mit der Temperatur nach Gl. (78) so stark erhöhen, dass sie die notwendige Bildungsenthalpie ΔH_{Va} übertrifft und zu einer Reduktion der freien Enthalpie des Systems führt.

$$c_{Va}^{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{Va}}{RT}\right) \quad (77)$$

$$\Delta G_{Va} = \Delta H_{Va} - T\Delta S_{Va} \quad (78)$$

3.2.3 Diffusionsprozesse in Metalloxiden

Mit Blick auf die Oxidationsreaktion aus Gl. (61) in Abschnitt 3.2.2 wird deutlich, dass zwischen der ursprünglichen Metalloberfläche und der Sauerstoffatmosphäre ein Metalloxid (MO) wächst, das zunächst aus einzelnen Oxidkeimen besteht, allerdings im weiteren Verlauf zu einer Schicht zusammenwächst, die Metall und Atmosphäre voneinander trennen (vgl. Abbildung 4).

Damit die Oxidation nach Ausbildung der oxidischen Grenzschicht (MO) weiter ablaufen kann, müssen die Reaktanden – beide oder zumindest einer der beiden – durch die Metalloxidschicht diffundieren. Es werden zwei Transportmechanismen zu den Grenzflächen unterschieden, an denen entweder neutrale Atome oder Ionen und Elektronen teilnehmen können und die bestimmen, an welcher Phasengrenze die Oxidation vonstattengeht (siehe Abbildung 4). Dies bedeutet, dass entweder das Metallkation durch die Schicht nach außen diffundiert und an der Grenzfläche MO/O₂ mit dem Sauerstoff zum Metalloxid (MO) reagiert [Abbildung 4(a)], oder dass der Sauerstoff durch die Grenzschicht zum M/MO diffundiert und dort reagiert [Abbildung 4(b)].

Die Triebkraft der Diffusion stellt dabei der Gradient des chemischen Potentials dar, der der freien Bildungsenthalpie des Oxids entspricht. Die Mechanismen für den Transport von Metallkationen, Sauerstoffanionen sowie der Elektronen durch die Oxidschicht hängen stark von den dominierenden Defektstrukturen und Arten ab, auf die dementsprechend an dieser Stelle eingegangen werden soll.

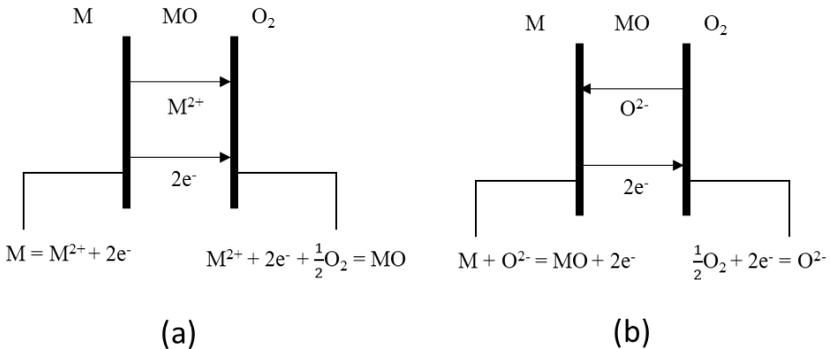


Abbildung 4: Grenzflächenreaktionen und Transportprozesse bei Hochtemperaturoxidation: (a) Kationenmobilität und (b) Anionenmobilität. Darstellung erstellt nach [34]

Kristalldefekte lassen sich in Punktdefekte, Liniendefekte, planare Defekte, Volumendefekte und elektronische Defekte unterscheiden, wobei jeder Defekt Auswirkungen auf die zugrundeliegenden Diffusionsmechanismen und die Diffusionsgeschwindigkeiten besitzt. Die Diffusion in Oxiden hängt – anders als in Metallen – stark von Punktdefekten und elektronischen Defekten in Form zusätzlicher Elektronen oder Defektelektronen und deren Konzentration im Oxid ab. Metalloxide sind dabei i. d. R. ionische Kristalle, die aufgrund der vorherrschenden Defekte meist nicht stöchiometrisch vorliegen. Exakte Stöchiometrie ist demnach eher die Ausnahme als die Regel und kann nur unter bestimmten physikalischen Bedingungen, mithin Partialdrücken und Temperaturen, erreicht werden. Unter Einhaltung der Elektroneutralität wird der dominierenden Defektstruktur eine Zuordnung nach n- oder p-Halbleiter erteilt, wobei die meisten Oxide gleichzeitig mehrere Defektarten besitzen können und eine klare Zuordnung oftmals nicht möglich ist.

Die verschiedenen Halbleitertypen (HL-typ) lassen sich auf einige wenige Punktdefektarten zurückführen, die einen Sauerstoff- oder Metallüberschuss ($\text{Me}_a\text{O}_{a+y}$ bzw. $\text{Me}_{a+x}\text{O}_b$) bzw. ein Sauerstoff- oder Metalldefizit (M_aO_{b-y} bzw. M_{a-x}O_b) zur Folge haben.

In nachstehender Tabelle sind die Defektarten der nichtstöchiometrischen Oxidformen zusammengefasst [6].

Tabelle 1: Defektarten in Metalloxiden und dominierender Mechanismus des Deckschichtwachstums (a und b sind ganzzahlige Stöchiometriewerte; x und y sind Dezimalzahlen der Abweichungen davon. Bei Oxiden gilt i. d. R. $x \ll a$ und $y \ll b$. HL: Halbleiter. Tabelle nach [6])

Art der Nichtstöchiometrie	Formel	Art der Punktdefekte (Defektschreibweise)	HL-Typ	Wachstum	
O-Defizit	M_aO_{b-y}	Anionenleerstellen	v_O''	n	Sauerstoffdiffusion
M-Überschuss	$M_{a+x}O_b$	Interstitielle Kationen	M_i'	n	Metalldiffusion
M-Defizit	$M_{a-x}O_b$	Kationenleerstellen	v_M''	p	Metalldiffusion
O-Überschuss	M_aO_{b+y}	Interstitielle Anionen	O_i''	p	Sauerstoffdiffusion

Die vorherrschende Defektart bestimmt neben anderen Defekten, z. B. Korngrenzen, die Diffusionsgeschwindigkeit beim Oxidschichtwachstum und steht in direktem Verhältnis zu den Oxidationskonstanten und den Zeitgesetzen, worauf in Abschnitt Kapitel 3.2.4 eingegangen wird.

3.2.4 Oxidationsmechanismen und Zeitgesetze

Zur experimentellen Messung von Oxidationsgeschwindigkeiten von Legierungen hat sich die Untersuchung der Massenänderung bezogen auf die Probenoberfläche mittels Thermogravimetrie etabliert, was in Abschnitt 5.3.2 noch vertieft behandelt wird. Die Massenänderung erfolgt dabei aufgrund der Sauerstoffaufnahme des Werkstoffs oder einer Massenabnahme in Form von Bildung flüchtiger Oxidationsprodukte (z. B. MoO_3 , WO_3) oder durch das Abplatzen von Deckschichten [35]. Die zeitliche Massenänderung erfolgt abhängig von Werkstoff und vorherrschenden Bedingungen wie Temperatur und Atmosphäre nach charakteristischen Gesetzmäßigkeiten, die in Abbildung 5 schematisch veranschaulicht sind.

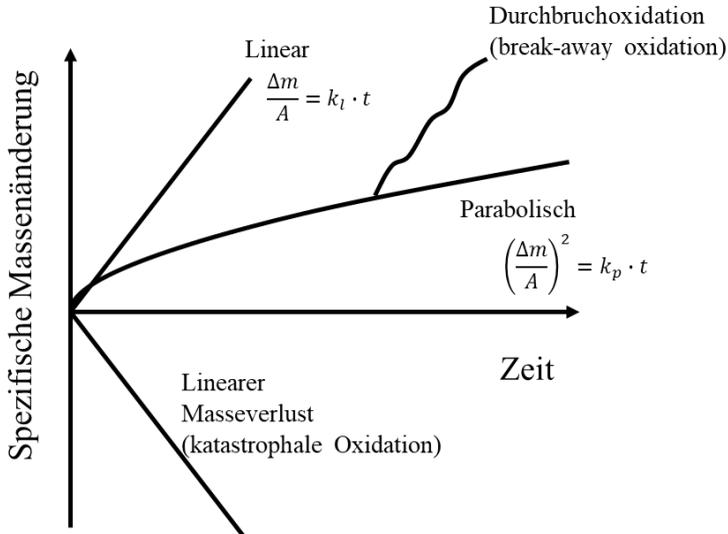


Abbildung 5: Schemenhafte Darstellung charakteristischer kinetischer Gesetzmäßigkeiten bei der Hochtemperaturoxidation (nach [6])

Bei Temperaturen von unter 500 °C lässt sich die Massenänderung über die Oxidationszeit für die meisten Metalle anhand eines logarithmischen Gesetzes beschreiben. Bei höheren Temperaturen als 500 °C können indes verschiedene Gesetzmäßigkeiten auftreten.

Metalle, die flüchtige oder flüssige Oxide bilden, wie einige Refraktärmetalle (Mo, W, V, Re etc.), zeigen während der Oxidation einen Massenverlust, der als katastrophale Oxidation bezeichnet wird. Ein plötzlicher Massenverlust deutet auf ein Abplatzen der Deckschichten hin, der z. B. aufgrund thermozyklischer Effekte oder generell durch sich bildende Wachstumsspannungen in der Deckschicht oder an den Grenzflächen Oxid/Metall auftreten kann.

Lineares Oxidationsverhalten deutet darauf hin, dass die sich bildende Deckschicht nicht dicht ist und die Adsorptionskinetik der reaktiven Gasspezies wie O und N geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die parabolische Oxidationskinetik ist bei technisch relevanten Werkstoffen gewünscht, da sich die Oxidationsgeschwindigkeit nach Ausbildung von Deckschichten selbst verlangsamt. Die Oxidationskinetik ist in diesem Falle abhängig von Diffusionsgeschwindigkeiten durch die sich ausbildende Deckschicht. Nur wenige Metalle vermögen schützende Oxiddeckschichten auszubilden, die einen wirksamen Korrosionswiderstand darstellen; diese sind im Wesentlichen Cr, Al, Si [6,35,36].

Ähnlich zur parabolischen Gesetzmäßigkeit zeigen einige Metalle kubisches oder quaternäres Oxidationsverhalten. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist ebenfalls selbst verlangsamernd und damit für technisch relevante Werkstoffe erwünscht.

Je nach Werkstoff und Umgebungsbedingung können auch mehrere Gesetzmäßigkeiten in Folge beobachtet werden. Ein Beispiel, das häufig beobachtet wird, ist paralineares Verhalten, bei dem es nach dem parabolischen Wachstum zu einem linearen Wachstum kommt.

Als weitere Sonderform wird unter Umständen eine Durchbruchoxidation (engl.: Break-away oxidation) beobachtet, bei der die Oxidschicht plötzlich die Schutzwirkung, z. B. durch Rissbildung oder Ab-/Aufplatzen von Deckschichten, verliert.

In allgemein mathematischer Form lassen sich die o. g. Zeitgesetze in Hinblick auf die Massenänderung wie folgt formulieren:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^u = k_u \cdot t \quad (79)$$

Hierbei beschreibt Δm die Massenänderung infolge der Oxidation, die auf die Probenoberfläche A bezogen wird. Gegenüber der Zeit t ergibt sich, wie oben erläutert, eine Gesetzmäßigkeit, die mathematisch über den Oxidationsexponenten u beschrieben wird. Die Oxidationsrate kann in Bezug auf u über die Konstante k_u charakterisiert werden, die je nach Größe eine lineare ($u \sim 1$), parabolische ($u \sim 2$) oder kubische ($u \sim 3$) etc. Oxidationsrate widerspiegelt. Da in der Literatur keine einheitliche Regelung für u zu finden ist, wird in dieser Abhandlung u wie folgt definiert:

- Superlinear: $u \leq 0,8$
- Linear: $0,8 < u \leq 1,4$
- Parabolisch: $1,4 < u \leq 2,5$
- Kubisch: $2,5 < u \leq 3,5$
- Quartär: $3,5 < u \leq 4,5$

Durch eine doppelt-logarithmische Darstellung der Massenänderung gegenüber der Zeit t können aus folgender Gleichung:

$$\ln\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = \frac{1}{u} \ln(k_u) + \frac{1}{u} \ln(t) \quad (80)$$

über eine Regressionsanalyse der Exponent der Oxidationsrate u aus der Steigung m' :

$$m' = \frac{1}{u} \quad (81)$$

und die Oxidationskonstante k_u aus dem Ordinatenschnittpunkt b' bei $\ln(t)=0$ aus Gl.(82) berechnet werden:

$$b' = \frac{1}{u} \ln(k_u) \quad (82)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass weitere Möglichkeiten existieren, die Oxidationsgeschwindigkeiten zu messen und mathematisch zu beschreiben. Alternativ lassen sich z. B. das Schichtdickenwachstum oder der Metallverbrauch heranziehen, was sich bei der Ausbildung dünner Schichten jedoch als aufwendig erweist und nicht *in situ* während des Oxidationsvorgangs messbar ist. Die verschiedenen Oxidationsraten lassen sich bei Kenntnis der sich bildenden Oxidschichten und deren Dichten ineinander umrechnen. In einschlägigen Fachbüchern können die Beziehungen und Herleitungen zwischen den Messgrößen nachgeschlagen werden [6,34,35].

3.3 Mechanische Einflüsse

Oxiddeckschichten sowie die darunterliegende metallische Randzone sind i. d. R. mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt, die sich aufgrund der deutlich voneinander verschiedenen Temperaturexpansionskoeffizienten und Dichten ausbilden. Bei ausreichend hoher mechanischer Spannung kann es aufgrund der geringen Plastizität von Oxiden zu Rissen oder zum Abplatzen ganzer Deckschichten kommen, was im schlimmsten Fall in kritische Schadensfälle münden kann. Grundsätzlich wird in der Hochtemperaturkorrosion zwischen Spannungen, die sich in der Oxidschicht sowie im Metall aufgrund des eigentlichen Wachstums der Deckschichten bilden, und anderen Spannungen, die infolge eines Temperaturwechsels auftreten, differenziert. In den folgenden zwei Unterkapiteln wird daher separat auf die Spannungsentwicklung beim Oxidschichtwachstum sowie durch den Temperaturwechsel eingegangen.

3.3.1 Spannungsentwicklung beim Oxidschichtwachstum

Die Oxidation eines Metalls führt aufgrund der verschiedenen Dichten zwischen Metall und Oxid zu einer Volumenänderung, die zu einer Spannungsentwicklung führt, wenn sie durch eine Fläche oder einen Körper eingeschränkt wird. Die Spannung kann dabei so groß werden, dass sich das metallische Substrat oder das Oxid verformen. Pilling und Bedworth haben ein simples Modell, das sog. Pilling-Bedworth-Ratio (*PBR*), aufgestellt, bei dem von einer sauerstoffeinwärtsdominierten Oxidation an planaren Flächen ausgegangen wird [36]. Betrachtet wird hierbei das Verhältnis zwischen dem molaren Volumen des Oxids V_{Ox} zum molaren Volumen des Metalls V_m :

$$PBR = \frac{V_{Ox}}{V_m} \quad (83)$$

Durch Einwärtsdiffusion findet die Oxidschichtbildung an der Grenzfläche Metall/Oxid statt, wodurch bei einem Verhältnis $PBR \neq 1$ eine Volumenzunahme bzw. -abnahme eine Spannungsentwicklung an der chemisch miteinander verbundenen Grenzfläche Metall/Oxid zu erwarten ist. Bei einer Metallauswärts-dominierenden Oxidation wächst (wie in Abschnitt *Oxidationsmechanismen und Zeitgesetze* näher erläutert) die Oxidschicht ungehindert an der freien Grenzfläche Oxid/Atmosphäre, wodurch keine mechanischen

Spannungen zustande kommen. Bei einem Verhältnis von $PBR > 1$ entstehen an der Grenzfläche Druckwachstumsspannungen, wohingegen bei $PBR < 1$ Zugwachstumsspannungen auftreten. Anhand der Volumenverhältnisse lassen sich die auftretende Dehnung ϵ_{ox} [siehe Gl. (84)] sowie die Spannung σ_{ox} [siehe Gl. (85)] berechnen, sofern von einer rein elastischen Dehnung in der Oxidschicht ausgegangen wird.

$$\epsilon_{ox} = \left[\left(\frac{V_{ox}}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \tag{84}$$

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}}{1 - \nu_p^{(ox)}} \epsilon_{ox} \tag{85}$$

Hierbei bezeichnet E_{ox} das Elastizitätsmodul und $\nu_p^{(ox)}$ das Poisson's Ratio der Oxidschicht.

Grundsätzlich sind leichte Druckwachstumsspannungen für die Ausbildung schützender Deckschichten vonnöten, da im Fall von Zugwachstumsspannungen poröse Deckschichten entstehen können, sobald die Festigkeit des Oxids überschritten wird. Zu große Druckwachstumsspannungen ($PBR \gg 1$) hingegen führen unter Umständen zum Abheben und Brechen kleinerer Oxidschichtteile, wodurch die oxidierende Atmosphäre freien Zugang zum darunterliegenden Metall erlangt. In Tabelle 2 ist eine Auflistung von PBR-Werten einiger relevanter Oxide gegeben; die Daten sind entnommen aus [6].

Tabelle 2: Pilling-Bedworth-Ratio (PBR) einiger relevanter Oxide. Daten entnommen aus [6]

Oxid	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	NiO	FeO	TiO ₂	CoO	Cr ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SiO ₂
PBR	0,81	1,28	1,56	1,65	1,7	1,73	1,86	2,05	2,5	2,68	2,15

Das Modell von Pilling und Bedworth ist qualitativ zwar geeignet und bietet eine simple Abschätzung, jedoch sind die mit Gl. (85) berechneten Spannungen tendenziell zu hoch. Dies liegt vor allem an der in der Realität komplexeren Natur von Oxidationsvorgängen. Beispielsweise werden Korn- und Phasengrenzen sowie Krümmungen an Rändern oder Eckbereichen nicht berücksichtigt. Dessen ungeachtet wachsen zahlreiche Oxide über einen metallauswärtsdominierenden Mechanismus, bei dem das PBR-Modell nicht zulässig ist. In anderen, komplexeren Modellen wird sowohl die Metallauswärts- als auch die Sauerstoffeinwärtsdiffusion berücksichtigt, was zum Oxidwachstum an der Oxidschichtoberfläche und der Oxid-Metall-Grenzfläche führt [37]. Verschiedene Einflüsse wie die zugrundeliegende Atmosphäre samt Partialdruck sowie Temperatur, aber auch Phasen und Korngrenzen oder Kristalldefekte beeinflussen stark die Metall- oder Sauerstoffdiffusion während der Hochtemperaturkorrosion. Wie bspw. von Lillerud und Kofstad in einer umfassenden Untersuchung gezeigt wurde [38,39], wächst die Cr₂O₃-Deckschicht durch einen komplexen Mechanismus, dem eine gleichzeitige Diffusion der Metall- und Sauerstoffspezies entlang von Korngrenzen zugrunde liegt, wodurch laterale Wachstumsspannungen entstehen, die eine Deformation der Deckschicht und eine Delamination bedingen.

Wie bereits oben erwähnt, müssen mechanische Spannungszustände an Oxiddeckschichten auf gekrümmten Oberflächen gesondert betrachtet werden. Anhand von Abbildung 6 und der Annahme, dass das Volumen des Oxids das von Metall i. d. R. überwiegt ($\frac{V_{ox}}{V_m} > 1$), wird zunächst eine konvexe Oberfläche betrachtet, bei der eine Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs überwiegt, d. h., dass im Laufe des Oxidschichtwachstums die metallische Randschicht nach innen abnimmt. Da das Volumen des Oxids dasjenige von Metall überwiegt, bilden sich an der metallischen Randschicht tangentielle Druck-Wachstums-Spannungen sowie gleichzeitig auch radiale Zug-Wachstums-Spannungen, die zur Delamination der Schicht führen können. Detaillierte Untersuchungen für konvexe und konkave Oberflächen sowie verschiedene Verhältnisse von $V_{ox}/V_m >$ oder < 1 sind von Hancock und Hurst [40] sowie Christl et al. [41] untersucht worden und können dort detailliert nachgeschlagen werden.

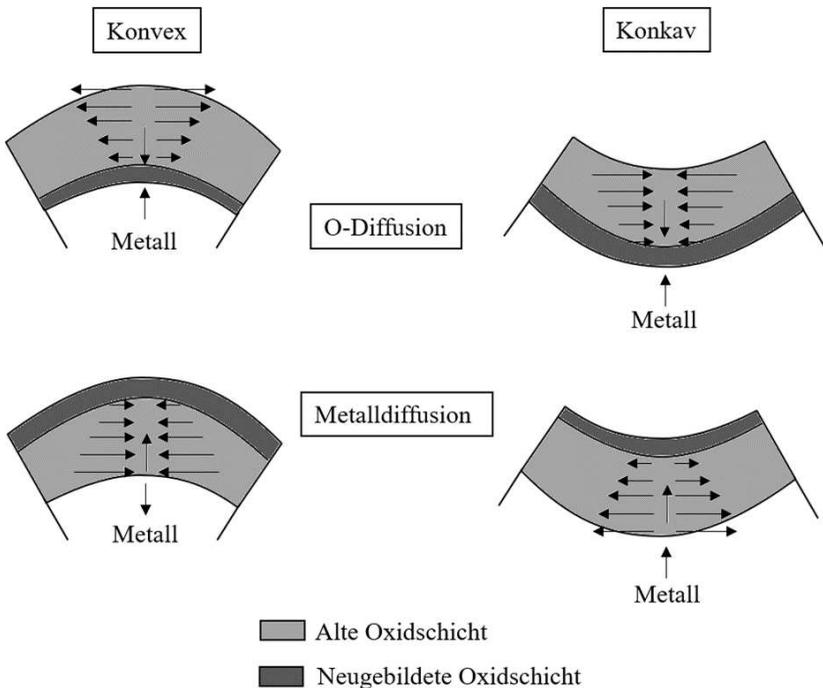


Abbildung 6: Einfluss der Oberflächenkrümmung auf die Entwicklung von Wachstumsspannungen in Oxiddeckschichten während der Hochtemperaturkorrosion. Quelle: Eigenanfertigung basierend auf Veröffentlichungen aus [40,41]

Daneben können Wachstumsspannungen durch die Sauerstoffaufnahme während der Oxidation entstehen, was bei Metallen mit großer O-Löslichkeit (z. B. Ta und Ti) beobachtet wurde [42]. Auch bei Überschreiten der O-Löslichkeit von einem Metall während der Oxidation können durch die Ausscheidung von Oxidpartikeln unterhalb der Deckschicht Zugspannungen entstehen, sofern das molare Oxidvolumen das von Metall übersteigt. Abschließend sei erwähnt, dass auch ein Phasenwechsel in der metallischen Randschicht von Legierungen aufgrund von selektiver Oxidation zu Volumenänderungen und damit zu Spannungen führen kann.

3.3.2 Spannungsentwicklung durch Temperaturwechsel

Wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, können sich die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall (α_M) und Oxid (α_{ox}) stark voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 3). Infolge einer Temperaturänderung können sich in einer intakten, haftenden Oxidschicht mechanische Spannungen bilden, die sich nach [42] mathematisch wie folgt ausdrücken lassen:

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})}{\frac{E_{ox}X_{ox}}{E_M X_M} \left(1 - \nu_p^{(M)}\right) + \left(1 + \nu_p^{(ox)}\right)} \quad (86)$$

Hierbei bezeichnen X_{ox} und X_M die Dicken und $\nu_p^{(ox)}$ bzw. $\nu_p^{(M)}$ die Poissonzahl der Deckschicht sowie des Metalls. Bei den Elastizitätskoeffizienten des Oxids E_{ox} und des Metalls E_M wird vereinfachend eine Temperaturunabhängigkeit angenommen.

Für dünne Oxidschichten kann Gl. (86) weiter vereinfacht werden:

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})}{\left(1 - \nu_p^{(ox)}\right)} \quad (87)$$

Wie aus den beiden Gleichungen zu erkennen ist, hängt die auftretende Spannung in der Oxidschicht stark von der Temperaturänderung ΔT sowie von den Differenzen der Wärmeausdehnungskoeffizienten des Metalls und Oxids ab. Dabei ist die Wärmeausdehnung von Metallen und Legierungen häufig größer. Eine schnelle Abkühlung bewirkt in der Oxidschicht daher Druckspannungen, während ein schnelles Aufheizen demnach zu Zugspannungen führt. Starke Temperaturtransienten sind für einige Chromoxid-bildende Legierungen (wie z. B. Alloy 800) aufgrund der stark verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten daher gefährlicher als für andere bspw. Kobaltlegierungen [36] (vgl. Tabelle 3). Experimentell können die Effekte starker Temperaturgradienten in thermozyklischen Experimenten (vgl. Abschnitt 5.3.2) mithilfe einer Thermogravimetrie *in situ* untersucht werden.

Tabelle 3: Wärmeausdehnungskoeffizienten einiger relevanter Metalle und Oxide

Material	Wärmeausdehnungskoeffizient α ($10^6 \cdot \text{K}^{-1}$)	T -Bereich ($^{\circ}\text{C}$)	Referenz
Ni	17,6	0–1000	[43]
NiO	17,1	20–1000	[43]
Co	14,0	25–350	[43]
CoO	15,0	20–900	[43]
Cr	9,5	0–1000	[43]
Cr ₂ O ₃	7,3	100–1000	[43]
Cr ₂ O ₃	8,5	400–800	[44]
α -Al ₂ O ₃	5,1–9,8	28–1165	[45]
Alloy 800	16,2–19,2	20–1000	[46]

Die Spannungsentwicklung infolge des Oxidschichtwachstums sowie aufgrund von Temperaturänderungen wurde mit der Berücksichtigung eines linear-elastischen Verhaltens der Oxidschicht sowie des Metalls beschrieben. Mechanismen, die zu einem Spannungsabbau führen, sind bisher nicht erläutert worden, treten aber wohl in der Realität häufig auf. Grundsätzlich kann die mechanische Spannung bei niedrigeren Temperaturen durch eine plastische Verformung infolge der Versetzungsbewegung oder bei hohen Temperaturen durch Kriechvorgänge reduziert werden. Kriechvorgänge beschreiben eine zeitabhängige plastische Verformung aufgrund von Fließvorgängen im Material – entweder durch Volumendiffusion von Atomen bzw. Leerstellen, sog. Nabarro-Herring-Kriechen [47,48], oder durch Korngrenzgleiten, sog. Coble-Kriechen [49]. Sofern die durch die Oxidation auftretende Spannung jedoch aufgrund mangelnden Verformungsvermögens des metallischen Substrats bzw. der Oxiddeckschicht nicht abgebaut werden kann, ist das Abplatzen des Oxids oder im schlimmsten Fall eine Rissentstehung im metallischen Bauteil die Folge.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass in diesem Kapitel lediglich ein allgemeiner Überblick über die Spannungsentwicklung bei der Hochtemperaturoxidation dargestellt wurde. Für den interessierten Leser sei auf die Darstellung von Schütze verwiesen [37], in der detaillierter die Versagensmechanismen bei Hochtemperaturkorrosionsvorgängen durch sich entwickelnde mechanische Spannungen beschrieben werden.

4 LITERATURKENNTNISSTAND

In diesem Kapitel soll ein genereller Überblick über den Literaturkenntnisstand hinsichtlich Hochentropielegierungen und ihrer zugrundeliegenden Eigenschaften gegeben werden. Im Fokus stehen hierbei vor allem für den Einsatz als Hochtemperaturwerkstoff notwendige mechanische und oxidative Eigenschaften. Gleichwohl erfolgt auch ein Überblick über beobachtete Mikrostrukturen, Phasenstabilitäten sowie generelle Herstellungsverfahren.

4.1 Legierungskonzept

Namensgeber der Hochentropielegierungen HEAs ist offensichtlich die Entropie, genauer gesagt die Mischungsentropie, die nach Boltzmann [siehe Gl. (23)] in direktem Zusammenhang mit der Anzahl und Konzentration der Basiselemente N steht (siehe Abbildung 7). Erstmals von Yeh als Konzept aufgeführt [50], sollen durch die hohe Mischungsentropie in Mehrkomponentenlegierungen intermetallische Fremdphasen unterdrückt und einphasige Mischkristalle mit einfacher kristallografischer Struktur erzielt werden. Um eine ausreichend große Mischungsenthalpie zu erzielen, ist eine Mindestanzahl von fünf Basiselementen in Konzentrationen zwischen 5–35 At. % vorgeschlagen worden [50]. Zudem wurde das Konzept von Mikrolegierungselementen in Konzentrationen von unter 5 At. % vorgeschlagen, um das mögliche Eigenschaftsportfolio von HEAs weiter zu vergrößern [51]. In späteren Untersuchungen konnte indes gezeigt werden, dass nur ausgewählte HEAs in einem eingeschränkten Temperaturbereich tatsächlich einphasige ungeordnete Mischkristalle ausbilden und Bildungsenthalpien potenzieller intermetallischer Phasen eine große Bedeutung zukommt [16,19–21,52]. Mittlerweile ist das Forschungsfeld der HEAs offener gegenüber Abweichungen vom ursprünglichen Konzept. So werden z. B. Legierungen mit nur drei Basiselementen eingeschlossen und u. a. als Medium-Entropie-Legierung (engl.: Medium-Entropy Alloys, kurz: MEAs) [20] oder Multikomponentenlegierung (engl.: Multi-Principal Element Alloys, kurz: MPEAs), mit dem generellen Ansatz, das noch stark unerforschte äquimolare Phasenfeld des Periodensystems zu erforschen, untersucht. Auch sind Elementkonzentrationen von über 35 At. % keine Einschränkung mehr, wo als Ziel eben gewünschte Materialeigenschaften das Brechen der ursprünglichen Grenzen rechtfertigen. Ebenso wurde von Yeh [51] vorgeschlagen, das Hochentropie- bzw. Mehrkomponentenkonzept auf nichtmetallische Systeme wie Keramiken und Polymere etc. auszuweiten, um neue Materialien mit bisher unbekanntem Eigenschaften zu erforschen. Nachstehend werden die Eingruppierung und die verschiedenen Klassen an HEAs näher beleuchtet. Zudem werden gemeinsame und verschiedene Eigenschaften der HEAs erörtert.

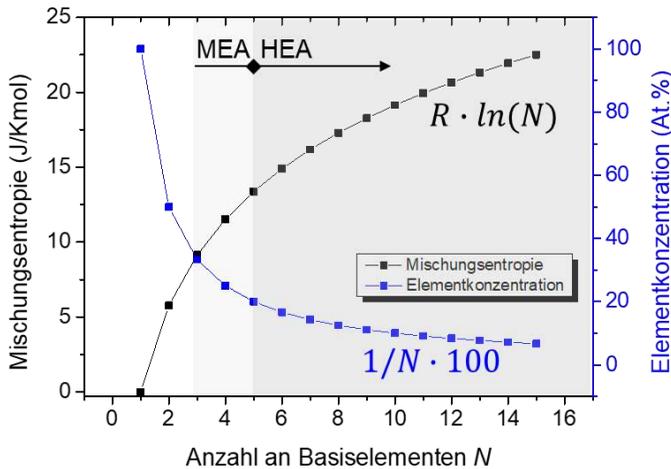


Abbildung 7: Mischungsentropie als Funktion der Anzahl der Basiselemente N (schwarz) bei einer äquimolaren Zusammensetzung sowie die zugehörige Elementkonzentration (blau). Nach klassischer Definition werden Legierungen ab fünf Basiselementen als HEAs bezeichnet (High-Entropy Alloys), Legierungen mit drei bis fünf Elementen werden auch als MEAs bezeichnet (Medium-Entropy Alloys).

4.2 Besonderheiten und Klassifizierung

Während den Anfängen der Entwicklung von HEAs sind ihnen einige gemeinsame Grundeffekte zugesprochen worden, die allerdings im Laufe der Zeit stark kritisiert oder sogar revidiert worden sind [16,20,21,52]. Allgemein werden HEAs eine i) hohe Mischungsentropie, ii) hohe Gitterverzerrung und damit Mischkristallverfestigung, iii) langsamere Diffusionseigenschaften und iv) ein sog. Cocktail-Effekt zugesprochen [15,51].

Bei der klassischen thermodynamischen Mischungstheorie (siehe Abschnitt *Statistische Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen*) wird im Falle der Mischungsentropie (im Wesentlichen die Konfigurationsentropie) vereinfachend davon ausgegangen, dass die in Lösung vorliegenden Atome die gleiche Größe besitzen. In der Realität trifft dies indessen nicht zu; vor allem bei äquimolaren Konzentrationen führen Unterschiede zwischen den Atomgrößen der Basiselemente zu Überschusstermen in der Mischungsentropie [16], die für HEAs i. d. R. unbekannt sind und asymmetrische Entropiefunktionen bedingen können. Thermodynamische Daten für HEAs stammen zudem i. d. R. aus einfachen binären und ternären Legierungssystemen, wo Legierungselemente in geringen Konzentrationen zulegiert sind und solche Überschusstermiere vernachlässigbar sind. Mit der zum Teil starken Atomgrößendifferenz können sich auch die Koordinationszahlen in stark verspannten Gittern unterscheiden, wodurch die

Mischungsenthalpie, die von der Anzahl an benachbarten Bindungspartnern abhängt, ebenfalls beeinflusst wird [16].

Wie in einigen Veröffentlichungen jedoch eindeutig gezeigt wurde, ist der Einfluss der Mischungsentropie oftmals zu gering, um intermetallische Phasen zu unterdrücken: Otto et al. [19] zeigten in ihrem Bericht, dass bei Austausch einzelner Elemente der einphasigen kfz CoCrFeMnNi-Legierung durch andere Elemente, d. h. Co durch Ti, Cr durch Mo und V sowie Ni durch Cu, die über eine gleiche Gitterstruktur, ähnliche Atomradien und Elektronennegativität und damit potenziell gleiche Konfigurationsentropie verfügen, dennoch die Bildung intermetallischer TCP-Phasen (σ -, μ -, χ - und Laves-Phase) statt einphasiger Mischkristalle zu beobachten ist. Thermodynamische Berechnungen offenbarten, dass der Einfluss der Mischungsenthalpien zwischen gewissen Elementen der allgemeinen Mischungsentropie deutlich überwiegt und dass zur Erzielung einphasiger Mikrostrukturen die gezielte Auswahl geeigneter Legierungselemente entscheidend ist [16,22].

Für Hochtemperaturanwendungen konzipierte HEAs lassen sich in zwei grundlegende Klassen einteilen: i) HEAs, die vorwiegend Basismetalle aus der 3d-Übergangsgruppe besitzen, werden als Übergangsmetall HEAs oder TM HEAs (engl.: 3d-Transition Metals HEAs) bezeichnet; ii) Legierungssysteme mit überwiegendem Anteil an Refraktärmetallen werden refraktäre HEAs oder kurz RHEAs genannt (engl.: Refractory HEAs). Auf die Gruppe der RHEAs wird im nachfolgenden Unterkapitel näher Bezug genommen. Legierungen, die von der strengen HEA-Definition abweichen und bspw. nur vier Basiselemente besitzen, wovon der überwiegende Teil Refraktärmetalle sind, werden allgemein als refraktäre komplexe Mehrkomponentenlegierung oder in Englisch Refractory Complex Concentrated Alloy (RCCA) bezeichnet. Bereits bis zum Januar 2018 sind 151 RCCAs und RHEAs veröffentlicht worden, von denen 25 eine quaternäre und 85 eine quinäre Legierung darstellen; die restlichen Legierungssysteme verfügen über sechs oder mehr Basiselemente [17].

4.3 Refraktäre-Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen

Neue Technologien im Bereich von Hochtemperaturanwendungen wie bspw. in der Luft- und Raumfahrtindustrie erfordern eine Weiterentwicklung an Werkstoffen, die den zunehmenden Anforderungen gerecht werden. Obwohl Nickelbasisüberlegierungen über eine einzigartige Kombination aus mechanischen und korrosiven Eigenschaften verfügen, ist ihre Weiterentwicklung vor allem durch den vergleichsweise geringen Schmelzpunkt des Basismetalls Ni ($T = 1400\text{ °C}$) gerade im Bereich der Hochtemperaturtechnik eingeschränkt.

Das Konzept der Hochentropielegierungen hat im Jahr 2010 zur Entwicklung der ersten RHEAs, geführt, mit dem Ziel, das stark eingeschränkte Eigenschaftsportfolio reiner refraktärer Elemente zu erweitern und langfristig neue Hochtemperaturwerkstoffe zu entwickeln [53]. Die erste refraktären HEA und eine CCA mit jeweils äquimolarer

Zusammensetzung – MoNbTaVW und MoNbTaW – wurden von Senkov et al. entwickelt [53] und demonstrierten bereits vielversprechende Eigenschaften, etwa einphasige krz-Mikrostruktur und hohe Fließspannung bis zu Temperaturen von 1600 °C, die bereits ab Temperaturen von 800 °C deutlich über den Temperaturen von Nickelbasissuperlegierungen liegen [54]. Neuere Legierungssysteme besitzen neben den refraktären Elementen auch andere Basiselementen, vor allem Al, Ti, Si, Co, Ni, C und N, um das Eigenschaftsportfolio zu erweitern.

4.3.1 Herstellungsverfahren

Die Herstellbarkeit von RHEAs wird zum einen durch den sehr hohen Schmelzpunkt einiger Refraktärmetalle wie W oder Ta ($T_m^W = 3422\text{ °C}$ bzw. $T_m^{Ta} = 3000\text{ °C}$, [55]) im Vergleich zu sehr niedrig schmelzenden Metallen wie Al ($T_m^{Al} = 569\text{ °C}$, [55]) erschwert. Durch die Sublimation der leichter flüchtigen Basismetalle können unter Umständen merkbare Differenzen in der chemischen Zusammensetzung auftreten, die eine reproduzierbare Herstellung erschweren. Durch die stark voneinander verschiedenen Diffusionskoeffizienten sind häufig Eigenspannungen und Segregationen in Form von Dendriten und Poren in RHEAs zu beobachten [53,56,57]. Zum anderen ist aufgrund der hohen Stabilitäten der Oxide von Refraktärmetallen [35] ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck während des Aufschmelzens erforderlich.

Trotz der Vielzahl potenzieller Probleme in der Herstellbarkeit haben sich einige Herstellungsverfahren etabliert, wobei das bisher gängigste Herstellungsverfahren von RHEAs im mehrmaligen Aufschmelzen der reinen Elemente mithilfe eines Vakuumlichtbogenofens (VAR) oder alternativ im Induktionsofen in einer inerten Gasatmosphäre besteht.

Um eine geeignete Homogenisierung nach dem Erschmelzen zu gewährleisten, ist i. d. R. eine anschließende Glühbehandlung in einer inerten Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1200–1800 °C – je nach chemischer Zusammensetzung – erforderlich [23,58]. Um Korngrößen gezielt einzustellen und Mikrosegregationen zu reduzieren, ist eine Rekristallisation an RHEAs durch Kaltverformung mit anschließender Glühbehandlung möglich, sofern die Legierungen eine ausreichende Duktilität besitzen [58–60]. Eine weitere Möglichkeit – gerade für Bauteile mit komplexeren Geometrien – bildet die pulvermetallurgische Herstellung. Hierbei werden die Reinelemente oder auch vorlegierte Systeme als Pulver miteinander vermischt und/oder mechanisch mit Kugelmøhlen gemahlen und anschließend gesintert. Bei diesen Verfahren ist jedoch speziell bei RHEAs, die oftmals reaktive Elemente wie Zr und Ti besitzen, die Gefahr einer Kontamination mit O oder N durch die sehr große Oberfläche des Metallpulvers besonders groß [61].

Additive Verfahren, die vor allem zur Herstellung von Bauteilen mit komplexen Geometrien interessant sind, wurden bei RHEAs bisher in nur geringem Ausmaß untersucht. Denkbar sind Verfahren mittels Laserstrahls, sog. selektives Laserschmelzens (SLM), oder Elektronstrahls (engl.: Electron Beam Melting, kurz: EBM). Die direkte Metallabscheidung (engl.: Direct Metal Deposition, kurz: DMD) kann alternativ zu Auftragsschweißungen für

Beschichtungen mit RHEAs oder zur Reparatur beschädigter Bauteile verwendet werden, ist bisher allerdings nur wenig erforscht [62].

4.3.2 Mikrostruktur

In einer umfangreichen Studie wurden von Senkov et al. [17] die Mikrostruktur der bisher veröffentlichten RHEAs untersucht und analysiert. In Abbildung 8 sind die von Senkov zusammengetragenen Analysen grafisch dargestellt. Wie zu sehen ist, besitzen mehr als die Hälfte der veröffentlichten RHEAs eine einphasige krz-Mikrostruktur. Grund dafür ist die chemische Zusammensetzung der meisten Legierungen, die vorwiegend aus den Elementen mit krz-Gitterstruktur aus den Hauptgruppen IV–VI bestehen [17]. Ein geringerer Anteil der einphasigen krz-RHEAs besitzt darüber hinaus Al. Viele der veröffentlichten RHEAs besitzen zwei oder sogar drei Phasen, wobei die Laves-Phasen den dominierenden Anteil der zweiten Phasen repräsentieren [vgl. Abbildung 8 (b)]. Die Legierungssysteme TaTiHfZr und MoNbTaTiZr besitzen eine Dual-Phasen-Matrix aus einer krz- und einer hdp-Phase [63,64]. Der Anteil an der hdp-Phase kann bspw. erfolgreich im System TaTiHfZr durch die Reduktion des Ta-Gehalts gesteigert werden [63]. Einige Legierungen mit größeren Anteilen an Al, Zr und/oder Ti zeigen zudem, dass sich eine Matrix bestehend aus der geordneten kubischen B2-Phase ausbildet [65].

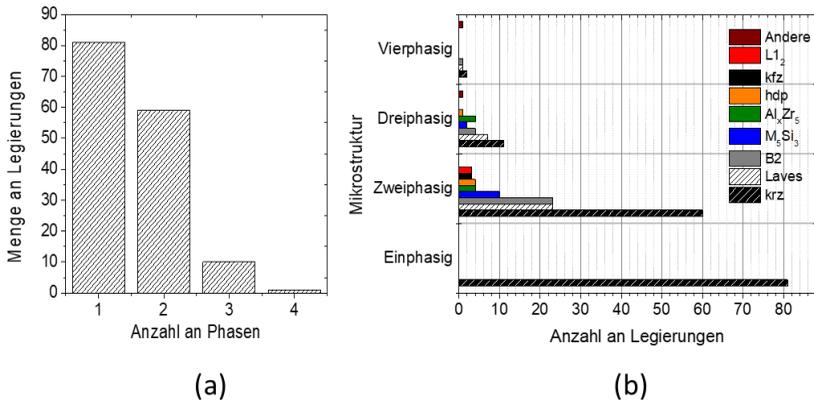


Abbildung 8: Studie zur Häufigkeit ein- und mehrphasiger RHEAs nach Senkov et al. [17] (a) sowie die dazugehörige quantitative Phasenverteilung in den entsprechenden Legierungssystemen (b).

In Anlehnung an die Superlegierungen, die ihr einzigartiges Eigenschaftsportfolio u. a. durch die Ausbildung einer zweiphasigen kohärenten Mikrostruktur aus einer ungeordneten und geordneten Phase erhalten, wurden zuletzt Forscher dazu animiert, vergleichbare Mikrostrukturen bei RHEAs zu entwickeln. Die erste veröffentlichte Legierung AlMo_{0,5}NbTa_{0,5} [66], die eine solche Makrostruktur aus einer ungeordneten krz- A2- und geordneten B2-Phase besitzt (siehe Abbildung 9), zeigt extrem hohe Festigkeiten, die solche

der Nickelbasissuperlegierungen deutlich übertrifft. Eine geeignete Wärmebehandlung ist bei diesem und ähnlichen Legierungssystemen essenziell, um eine Invertierung der Mikrostruktur, d. h. krz-Matrix mit B2-Ausscheidungen, zu erhalten [67]. Weitere Legierungen, bestehend aus $\text{Co}_2\text{CrMo}_{0,5}\text{Ni}_2\text{W}_{0,5}$ oder $\text{Co}_2\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_2\text{W}_{0,5}$, weisen eine Matrix mit kfz-Gitterstruktur und kuboidale Ausscheidungen der geordneten kohärenten L_{12} -Phase auf [68].

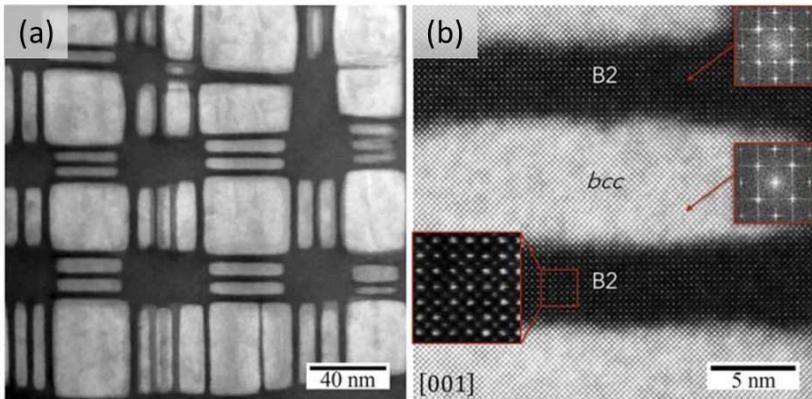


Abbildung 9: STEM-HAADF-Bild der zweiphasigen Mikrostruktur krz (hier bcc) und B2 der Legierung $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ (a) sowie in (b) eine vergrößerte Aufnahme mit einer mittels Fast Fourier transformierten Darstellung, die die B2 Überstruktur verdeutlicht [65]

4.3.3 Verformungsverhalten

In den meisten Veröffentlichungen zu den mechanischen Eigenschaften von RHEAs finden sich mechanische Kennwerte wie die Fließspannung, die plastische oder totale Bruchdehnung sowie die Zugfestigkeit, die aus Druckversuchen unter quasi-statischer Beanspruchung mit Dehnraten zwischen 10^{-5} – 10^{-3} s^{-1} stammen. Die veröffentlichten mechanischen Kennwerte einiger Systeme sind nicht immer repräsentativ, da die Fließspannungen von RHEAs wie auch anderer (krz-)Metalle von der Dehnraten abhängen.

In Abbildung 10 ist die Temperaturabhängigkeit der Fließspannung sowie der spezifischen Fließspannung unter quasi-statischer Beanspruchung einiger RHEAs im Vergleich mit einer konventionellen einkristallinen Nickelbasissuperlegierungen (CMSX-4), veranschaulicht. Die Daten stammen aus einer veröffentlichten Zusammenstellung von Gorsse et al. [69]. Auffällig ist die deutliche Streuung in den Fließspannungen der RHEAs, vor allem bei Raumtemperatur, die neben den unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen auch den deutlich unterschiedlichen Mikrostrukturen und Zuständen der untersuchten Legierungen geschuldet ist. Allgemein ist zu erkennen, dass die Festigkeiten mit der Temperatur aller Legierungen deutlich abnehmen, jedoch ein Großteil der RHEAs ab

Temperaturen von 800 °C hinsichtlich der Festigkeiten und dichtebezogenen Festigkeiten den konventionellen Nickelbasissuperlegierungen überlegen ist. Bereits die ersten veröffentlichten RHEAs MoNbTaW sowie MoNbTaVW [53] offenbarten sehr große Fließspannungen bis zu Temperaturbereichen jenseits der Schmelzpunkte von Nickelbasissuperlegierungen, besitzen allerdings eine vergleichsweise hohe Dichte und damit geringere spezifische Festigkeiten bis ca. 800 °C [vgl. Abbildung 10(b)]. Neuere Legierungssysteme wie $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}_x$ mit Mikrostrukturen mit einphasigen B2 ($x = 1$) oder zweiphasigen A2/B2 ($x = 0,5$) weisen sehr große Festigkeiten bei vergleichsweise geringen Dichten in einem breiten Temperaturbereich auf und besitzen durchaus Potenzial als Hochtemperaturwerkstoffe [65,70]. In Abbildung 10 ist zudem ersichtlich, dass die Hochtemperaturfestigkeit einphasiger RHEAs die der mehrphasigen RHEAs übersteigt. In einer umfangreichen Auswertung der von Gorsee et al. [69] zusammengetragenen Daten, schlussfolgern Senkov et al. [17], dass die Hochtemperaturfestigkeit von RHEAs primär durch die Mischkristallverfestigung und nicht nur durch sekundäre intermetallische Phasen gesteigert werden kann.

Phasen – eine Spröd-Duktil-Übergangstemperatur auf, die deutlich über der Raumtemperatur liegt [17]. Erst bei Temperaturen von über 600 °C zeigen die meisten RHEAs duktilen Verhalten [54,72,73]. Die chemische Zusammensetzung bestimmt dabei wesentlich das Verhältnis zwischen Festigkeit und Duktilität der RHEAs, die Mechanismen sind in vielen Literaturquellen indes unzureichend erläutert. Änderungen in der chemischen Zusammensetzung können die Mikrostruktur in zweierlei Hinsicht verändern: Zum einen ist die Ausbildung hochfester intermetallischer oder geordneter Phasen wie Laves-Phasen [74] oder B2-Überstruktur [70,75] möglich, zum anderen besitzen solche mehrphasigen Legierungen deutlich geringere Korngrößen, wodurch nach Hall-Petch [76] eine zusätzliche Festigkeitssteigerung bei Raumtemperatur erfolgt. Am Legierungssystem HfNbTaTiZr wurde der Zusammenhang zwischen Korngröße und Festigkeit an kaltverformten und rekristallisierten Proben untersucht [77].

Die Mischkristallverfestigung in metallischen Lösungsphasen resultiert aus den elastischen Wechselwirkungen der lokalen Spannungsfelder zwischen den Versetzungen und den Legierungselementen. Während das klassische Labusch-Modell [78] für binäre Systeme entwickelt wurde, konnte ein modifiziertes Labusch-Modell von Senkov et al. [79] für HEAs erfolgreich genutzt werden, um die Mischkristallverfestigung im einphasigen System HfNbTaTiZr zu beschreiben. Aus den Berechnungen ging hervor, dass der Verfestigungsanteil aus den Differenzen der Schermoduli gegenüber den Atomgrößendifferenzen dominiert [79].

Andere Modelle betrachten den Einfluss der Valenzelektronenkonzentration (VEC) auf die Duktilität und die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur. So konnten theoretische First-Principle-Berechnungen an Legierungen aus Mo bzw. W mit Elementen aus der IV-Hauptgruppe offenbaren, dass ein Wechsel zwischen sprödem und duktilem Verformungsverhalten durch eine Veränderung in der elektronischen Struktur der Legierung zu erklären ist [80]. An RHEAs, die aus Elementen der IV-, V- und VI-Hauptgruppe bestehen, konnten Sheikh et al. [81] veranschaulichen, dass die Verformbarkeit ab VEC von über 4,5 drastisch sinkt. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist eine Versprödung durch die Kontamination mit O und N [17], die vor allem bei Mo- und W-reichen Systemen beobachtet wurde und leicht Fehlinterpretationen bedingen kann. Abschließend soll betont werden, dass die oben beschriebenen Mechanismen nicht einzeln, sondern durchaus gleichzeitig auftreten können und synergetische Effekte auf die Festigkeit und Verformbarkeit der Legierungen besitzen.

4.3.4 Hochtemperaturkorrosion

Seit der Veröffentlichung der ersten RHEAs bzw. RCCAs wurde viel Forschung an neuen Legierungszusammensetzungen mit zum Teil vielversprechenden mechanischen Eigenschaften vorgestellt, jedoch ist das Hochtemperaturkorrosionsverhalten zahlreicher dieser Legierungen noch unzureichend untersucht. Besonders Legierungen mit großen Konzentrationen an Refraktärmetallen (mit Ausnahme von Cr) sind in ihrer Anwendbarkeit aufgrund ihres äußerst geringen Oxidationswiderstands stark limitiert und erfordern i. d. R. spezielle Beschichtungen zum Korrosionsschutz. Der Oxidationswiderstand hängt von der

Fähigkeit des Werkstoffs ab, eine schützende, geschlossene Oxideckschicht auf der Oberfläche auszubilden, die die Reaktionspartner (Metall und das korrosive Medium) voneinander trennt und die Reaktion verlangsamt (siehe auch Abschnitt 3.2.4). Der sehr geringe Oxidationswiderstand von Refraktärmetallen resultiert aus den sich bildenden Deckschichten, die entweder porös und nicht geschlossen vorliegen, zu starken Abplatzungen neigen (Ta_2O_5 , Nb_2O_5) oder volatile Oxide bilden (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3) [82–85]. In konventionellen Hochtemperaturwerkstoffen auf Ni- oder Fe-Basis sind zum Korrosionsschutz Cr-, Al- und Si-Konzentrationen von allenfalls 25 At. % (NiCrofer 3228), 11 At. % (B1914) bzw. 3,3 At. % (GX40CrSi29) vorhanden [6,36]. Diese (maximalen) Konzentrationen gewährleisten auf der einen Seite die Ausbildung der schützenden Oxideckschichten, auf der anderen Seite wird die Bildung spröder intermetallischer Phasen im Werkstoff vermieden. Bei Zugabe der beiden Elemente Cr und Al kann die benötigte Konzentration beider Elemente aufgrund von Synergieeffekten reduziert werden, ohne den Oxidationswiderstand zu reduzieren [86].

In einer umfassenden Studie wurde von Senkov et al. das Oxidationsverhalten von 20 bisher veröffentlichten RHEAs/RCCAs verglichen [17]. Diese Legierungssysteme sind bei Temperaturen zwischen 700–1300 °C an Luft – meistens zwischen 20–50 h – untersucht worden; Studien mit längeren Oxidationszeiten von 300 h und mehr fehlen. Der überwiegende Teil der Legierungsvarianten enthält mindestens drei der refraktären Metalle Nb, Mo, Ta, W, Zr, V und Hf sowie ein oder mehr Elemente zum Oxidationsschutz (Cr, Al und Si). Das jeweilige Oxidationsverhalten aller Systeme unterscheidet sich stark voneinander, und der Oxidationswiderstand scheint maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung abzuhängen. So variiert die Massenänderung bei gleicher Zeit und Temperatur um bis zu zwei Größenordnungen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Literaturdaten zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten relevanter RHEAs/RCCAs/MPEAs. T_{Ox} bezeichnet die Temperatur während der Oxidation.

Legierung /Referenz	T_{Ox} (°C)	Zeit (h)	Massen- änderung (mg/cm ²)	Korrosionsprodukte
	700		55 (Pest)	
HfNbTaTiZr / Ref. [87]	900	100	54 (Pest)	Komplexe Korrosionsprodukte
	1100		76	
	1300		250	
	600		-0,3 (Pest)	
Hf _{0,5} Nb _{0,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr / Ref. [88]	700		-2,2 (Pest)	(Hf _{0,5} Nb _{0,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr) ₈
	800	5	-6 (Pest)	
	900		-1,8 (Pest)	Für $T_{Ox} \geq 900$ °C:
	1000	-0,3 (Pest)	(Hf _{0,5} Nb _{0,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr) ₈ und	
	1100	0,5	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ , Nb ₂ TiO ₇	
	700		10	
AlHfNbTaTiZr / Ref. [87]	900	100	16	Al-reiche Oxiddeckschichten
	1100		52	
	1300		250	
NbTiZrV / Ref. [89]			> 200	
	1000	8	(vollständig oxidiert)	TiO ₂ , Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ , TiNb ₂ O ₇ , V ₂ O ₅
NbTiZrCr / Ref. [89]	1000	100	105	ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CrNbO ₄ , NbO
WMoCrTiAl / Ref. [90]	1000	40	8	Cr ₂ O ₃ , (Al, Cr, Ti)-Oxid
NbMoCrTiAl _{0,5} / Ref. [91]	1300	20	150	(Cr, Nb, Ti) ₂ O
NbMoCrVAl _{0,5} / Ref. [91]	1300	20	350	CrNbO ₄ , CrNbVO ₆ , Al ₂ O ₃ , VO _x

Legierung /Referenz	T_{Ox} (°C)	Zeit (h)	Massen- änderung (mg/cm ²)	Korrosionsprodukte
NV1: 25,2Cr17,6Al20,3Mo15,2Nb2,9Si13,4 Ta5,4Ti (At. %) / Ref. [92,93]	1000	200	6,8	
	1300	100	6	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrTaO ₄ (Rutil), Mullit (für $T_{Ox} \geq 1400$ °C)
	1400	100	9,5	
	1500	100	18,5	
	800	24	140	CrNb-Oxid
NbCrVWTa / Ref. [94]	1000	24	315	Ta-Oxid W-Oxid
	1200	24	310	V-Oxid (für $T_{Ox} \geq 1200$ °C)
	1400	24	310	
20Al30Nb10Ta30Ti10Zr (At. %) / Ref. [95]	1000	100	50	TiO ₂ , ZrO ₂ Ti ₇ Al ₂ O ₁₅ NbAlO ₄ , Ta ₂ Nb ₄ O ₁₅
	900	25	34	Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ ,
CrMoNbTaV / Ref. [96]	1000	25	41	CrTaO ₄ , Ta ₉ VO ₂₅ , Nb ₉ VO ₂₅ ,
	1100	25	10	TaO, CrNbO ₄

Offensichtlich zeigen RHEAs bzw. RCCAs, die keine Elemente zum Oxidationsschutz besitzen, den geringsten Oxidationswiderstand (siehe Tabelle 4). Beispielsweise untersuchten Sheikh et al. [88] den Oxidationsmechanismus von Hf_{0,5}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr im Temperaturbereich von 600–1100 °C an Luft und beobachteten, dass bei Temperaturen von 600–1000 °C ein Korngrenzenzerfall, auch Pest genannt, auftritt, bei dem das Material unter Bildung hochvoluminöser pulverförmiger Korrosionsprodukte zerfällt. Der Korngrenzenzerfall bei dieser Legierung wird primär auf das Versagen der Bildung von schützenden Oxidschichten und die große Sauerstoffaufnahme an der Oberfläche zurückgeführt. Die Bildung des hoch-voluminösen Oxids (Hf_{0,5}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr)₈O₈ führt zu einem sich selbst verstärkenden Prozesses, der eine Rissbildung und beschleunigte innere Oxidation verursacht, die in der Desintegration des Materials mündet. Der Unterschied zum Korngrenzenzerfall, wie man ihn bei anderen Legierungen, wie in MoSi₂ [97,98] und NbAl₃ [99,100], beobachtet, besteht darin, dass keine vorhandenen Poren und Risse im Material erforderlich sind (wie bei MoSi₂) und er nicht nur von Korngrenzen ausgeht (wie bei NbAl₃) sondern im gesamten Material auftritt. Sheikh et al. [88] nehmen an, dass der Korngrenzenzerfall auch bei anderen quinären- (HfNbTaTiZr) oder quaternären RHEAs (HfNbTiZr und HfTaTiZr) auftreten könnte, jedoch dieser Mechanismus bisher nicht ausreichend untersucht wurde. Studien von Chang et al. [87] zum Oxidationsverhalten der

Legierung HfNbTaTiZr bei Temperaturen zwischen 700–900 °C in Luft bestätigen die Vermutung von Sheikh et al. und weisen auf einen Korngrenzenzerfall und die Bildung von pulverförmigen Oxiddeckschichten hin, die allerdings nicht näher charakterisiert worden sind. Durch die Zugabe von schützenden Elementen wie Al in das System $Al_xHfNbTaTiZr$ ($x = 0-1$) konnte der Oxidationswiderstand durch Bildung stabiler geschlossener Deckschichten erhöht werden [87], selbst wenn keine reine $\alpha-Al_2O_3$ -Schicht beobachtet werden konnte, sondern lediglich Al-reiche Mischoxide. Scheikh et al. schlagen zudem vor, dass die gleichzeitige Entfernung von Zr und Hf aus dem Legierungssystem die Bildung hochvoluminöser Oxide wie $(Hf_{0,5}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr)_O_8$ verhindert und den Korngrenzenzerfall beseitigt.

Gorr et al. [90] untersuchten das Hochtemperaturoxidationsverhalten des Systems WMoCrTiAl bei 1000 °C in Luft und konnten ein parabolisches Oxidationsverhalten und geringe Massenzuwächse beobachten. In der Deckschicht sind neben Cr_2O_3 , (Cr, Al, Ti)-Mischoxide. Ebenso deutlich konnten Butler et al. zeigen, dass sich der Oxidationswiderstand von NbTiZrV bei 1000 °C in Luft durch den Austausch von V mit Cr erheblich verbessern lässt [89] und statt hochvoluminöser Oxiddeckschichten kompaktere und geschlossene Deckschichten vor allem vom Rutil-Typ zu beobachten waren.

Neben den schützenden Oxiddeckschichten aus Cr_2O_3 und Al_2O_3 haben sich bei verschiedenen Legierungssystemen zudem Deckschichten aus komplexen Oxiden wie $CrNbO_4$ [89,91], $(Cr, Nb, Ti)_2O_2$, $CrTaO_4$ [92,93] und $AlNbO_4$ [95] gebildet (siehe Tabelle 4), die zu einem äußerst guten Oxidationsverhalten dieser Legierungen beitragen. Über die Schutzwirkung dieser komplexen Oxide ist nur wenig bekannt, und auch die Effekte der variierenden chemischen Zusammensetzung dieser Oxide sowie die Löslichkeit der Basiselemente auf die Schutzwirkung wurden bisher nicht oder nur kaum diskutiert [93]. Butler und Chaput [95] haben in ihren letzten Untersuchungen zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten von $20Al30Nb10Ta30Ti10Zr$ von einer inhärenten Schutzwirkung komplexer Oxide, vornehmlich $NbAlO_4$, $Ti_7Al_2O_{15}$ und $Ta_2Nb_4O_{15}$, gegen Hochtemperaturoxidation berichtet. Durch die Bildung einer äußeren komplexen Oxidschicht wird die Sauerstoffeinwärtsdiffusion maßgeblich reduziert und die Oxidationsgeschwindigkeit vermindert. Jüngste Untersuchungen an Nickelbasisüberlegierungen belegen, dass komplexe Oxide wie $CrTaO_4$ den Oxidationswiderstand zusätzlich zu den Al_2O_3 -Deckschichten erhöhen, indem die Metallauswärtsdiffusion gehemmt wird [101].

Die bisher veröffentlichten Studien zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten von RHEAs bzw. RCCAs zeigen ausnahmslos, dass die sich ausbildenden Deckschichten zwar wirksam gegen die Sauerstoffeinwärtsdiffusion sein können, jedoch unwirksam gegenüber der Stickstoffeinwärtsdiffusion zu sein scheinen. Des Weiteren sind die Einflüsse der Sauerstoff- oder Stickstofflösung in das metallische Gitter auf das Verformungsverhalten der Metalle bzw. der betroffenen Randschicht nicht untersucht, können aber wie im Falle von Nb oder Mo zu einer gravierenden Versprödung führen [102,103].

Ebenso sind Mikrolegierungseffekte bzw. Reaktivelemente durch eine Si- bzw. Y-Zugabe bei RHEAs nur wenig oder überhaupt nicht untersucht, können aber das Oxidationsverhalten wie bei konventionellen Hochtemperaturwerkstoffen deutlich verbessern [104,105].

Mikrostruktureffekte wie Korngrößen oder Phasenanteile auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten sind bisweilen nicht bzw. unzureichend untersucht. Intermetallische Phasen, die große Konzentrationen an schnell oxidierenden Metallen mit geringer Oxidationsresistenz besitzen, führen zu partiell schnell wachsenden und schlecht haftenden Oxideckschichten, die zum Abplatzen neigen und ein katastrophales Oxidationsverhalten aufweisen. Eben solche Effekte wurden bei anderen Refraktärmetall-basierten Legierungen wie Mo-Si- bzw. Mo-Si-B-Legierungen nachgewiesen, wo sich die MoSi_2 - oder die Mo_3Si -Phasen als nicht wünschenswerte Phasen bezüglich des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens herausgestellt haben [35,106].

Ebenso fehlen Untersuchungen zum zyklischen Oxidationsverhalten sowie Versuche unter variierenden Strömungsgeschwindigkeiten und verschiedener Gaszusammensetzungen, was einer realitätsnäheren Werkstoffprüfung entspricht, die für die Weiterentwicklung potenzieller Legierungssysteme unabdingbar ist.

Da die zum Oxidationsschutz notwendigen Elemente Cr, Al und Si zur Bildung spröder intermetallischer Phasen führen, besteht die größte Herausforderung zur Entwicklung einsatzfähiger RHEAs darin, überhaupt Systeme zu finden, die über die notwendige Balance aus den geforderten mechanischen Eigenschaften und einem ausreichenden Oxidationswiderstand verfügen. Bisher haben sich aus der Menge an RHEAs nur wenige Systeme finden lassen, die über ebendiese Balance verfügen und als zukünftige potenzielle Hochtemperaturwerkstoffe überhaupt infrage kommen [17].

5 WERKSTOFFE UND EXPERIMENTELLE METHODEN

5.1 Ansatz zum Legierungsdesign

Die Auswahl der zugrundeliegenden Basismetalle für die in dieser Arbeit untersuchten RHEAs aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al erfolgte mit der Absicht ein Eigenschaftsportfolio für die Legierung zusammenzustellen, das den allgemeinen Anforderungen an einen Hochtemperaturwerkstoff gerecht wird. Demnach sollten die Legierungssysteme einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Festigkeit sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei einer vergleichsweise geringen Dichte aufweisen. Hinsichtlich der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung sollte – unterstützt durch die hohe Mischungsentropie dieser Legierungsklasse – idealerweise eine einfache (krz) Gitterstruktur in den Legierungen vorherrschen, um eine ausreichende Duktilität zu gewährleisten; spröde intermetallische Phasen sollten weitestgehend unterdrückt werden.

Zum Zweck des hohen Schmelzpunkts und der hohen Festigkeit wurden die hochschmelzenden refraktären Basiselemente Ta, Nb und Mo ausgewählt. Zudem besitzen diese alle eine krz-Gitterstruktur (vgl. Tabelle 5) und, wie in Abschnitt *Betrachtung relevanter binärer und ternärer Subsysteme und Aufbau der Datenbank* noch näher erläutert wird, eine große Löslichkeit untereinander.

Wie bereits in Abschnitt *Oxidationsmechanismen und Zeitgesetze* und *Hochtemperaturkorrosion* erörtert wurde, ist die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der Refraktärmetalle allerdings sehr gering. Aus diesem Grund sind Basiselemente wie Cr und Al zum Oxidationsschutz notwendig, da diese durch die Ausbildung schützender Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Deckschichten zu einer Passivierung führen. In klassischen Hochtemperaturlegierungen wird durch die Zugabe beider Elemente Cr und Al zudem ein Synergieeffekt genutzt, der die Deckschichtausbildung begünstigt [6,35], wodurch die Mindestkonzentration dieser Elemente reduziert werden kann. Durch das Mikrolegieren mit sog. reaktiven Elementen wie Si oder Y kann der Oxidationswiderstand weiter gesteigert werden. Von Si ist bspw. bekannt, dass in geringen Mengen (wenige At. %) der Oxidationswiderstand (i) durch Ausbildung zusätzlich schützender SiO_2 -Deckschichten oder (ii) durch ein verstärktes Wachstum der Cr_2O_3 -Deckschichten an SiO_2 -Keimzellen verbessert wird [107,108]. Ebenfalls wurde bei einer Y-Zugabe beobachtet, dass (i) die Ausbildung der Cr_2O_3 - und sogar Al_2O_3 -Deckschichten unterstützt wird; ferner können (ii) die Deckschichthaftung durch sich bildende Verankerungen und (iii) die Plastizität der Oxiddeckschichten durch eine Kornverfeinerung erhöht werden [104,105].

Die beiden Metalle Ti und Al besitzen darüber hinaus eine sehr geringe Dichte (vgl. Tabelle 5) und können daher als Basiselemente eine Dichtereduktion des Hochentropielegierungssystems bewirken.

Tabelle 5: Eigenschaften ausgewählter reiner Metalle aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al, entnommen aus [109]. Die Eigenschaften (mit Ausnahme des Schmelzpunkts) beziehen sich auf die Raumtemperatur. Die Gitterparameter der krz- und kfz-Gitterstruktur sind bezogen auf die Raumrichtungen im kartesischen System a, b und c äquivalent zueinander.

Metall	T_S (°C)	Gitterstruktur	Gitterparameter (Å)	Dichte (g/cm ³)
Ta	3017	krz	3,30	16,65
Nb	2468	krz	3,30	8,60
Mo	2610	krz	3,15	10,22
Ti	1668	hdp	a, b = 2,95 c = 4,68	4,50
		krz (T > 882 °C)	3,32	
Cr	1875	krz	2,89	7,19
Al	660	kfz	4,05	2,70

5.2 Untersuchte Legierungssysteme

Im Rahmen dieser Abhandlung wurden verschiedene ternäre, quaternäre und quinäre Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und ihres Hochtemperaturoxidationsverhaltens untersucht. Auch wurden die Effekte des Mikrolegierens mit 1 At. % Si bzw. Y bei den quinären Legierungen analysiert. In diesem Unterkapitel sollen das Herstellungsverfahren der Legierungen sowie die Mikrostruktur samt den sich ausbildenden intermetallischen Phasen detailliert beschrieben werden.

Alle Legierungen wurden vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) mittels eines Vakuumlichtbogenofens hergestellt. Sämtliche Legierungen wurden aus den reinen Elementen, die als Granulat oder Blech vorlagen, mittels Vakuumlichtbogenschmelzens (Lichtbogenschmelzer AM 0,5 der Firma Edmund Bühler GmbH) in Ar bei einem Druck von 0,6 atm erschmolzen. Die Reinheit der verwendeten Elemente Ta, Nb, Mo und Al betrug 99,9 %, während Cr und Ti mit einer Reinheit von 99 % bzw. 99,8 % vorlagen. Die erschmolzenen Gussstücke wurden mindestens fünfmal in einer wassergekühlten Kupferform umgeschmolzen und nach jedem Erschmelzen gewendet, um die Legierungshomogenisierung zu erleichtern. Alle Legierungen wurden anschließend – je nach Legierungszusammensetzung – 20 h in Ar-Atmosphäre bei 1200–1500 °C wärmebehandelt, um das dendritische Gefüge aufzulösen und eine homogenisierte Mikrostruktur zu erreichen (vgl. Tabelle 6). Die Legierungen wurden nach der Wärmebehandlung im Hochtemperaturofen in (strömender) Ar-Atmosphäre mit einer Kühlrate von 4,2 K/min abgekühlt. Die Gussstücke wurden anschließend durch

Funkenerosion (EDM) auf die erforderlichen Abmessungen geschnitten und die Oberfläche entsprechend den Anforderungen bearbeitet.

Die ternäre 30Ta20Mo50Ti-Legierung (in At. %) besitzt, wie in Abbildung 11 mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rückstreuелеktronenkontrast (BSE) zu erkennen ist, eine einphasige Mikrostruktur; intermetallische Phasen sind nicht nachweisbar. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sind Beugungsbilder [Abbildung 11 (b)] des Legierungssystems aufgenommen worden, die lediglich Reflexe des krz-Mischkristalls (A2) und keine Überstrukturreflexe, wie für eine B2-Ordnung typisch, aufweisen.

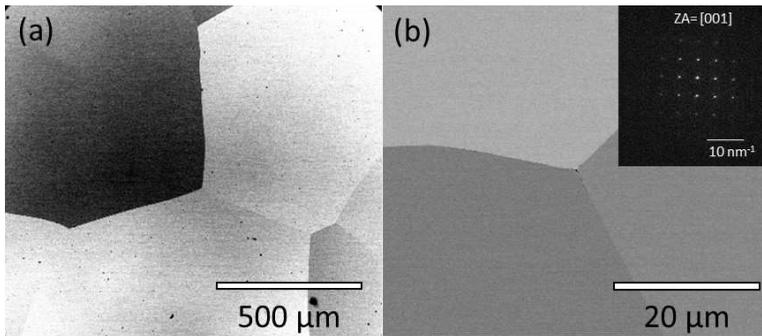


Abbildung 11: (a), (b) REM-Aufnahmen (BSE-Modus) von 30Ta20Mo50Ti im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6). In (b) ist zudem ein TEM-Beugungsbild dargestellt mit der Zonenachse (ZA) [001]. Überstrukturreflexe, die einer B2-Ordnung entsprechen, sind nicht erkennbar.

Bei der quaternären MoCrTiAl-Legierung kann nach der Wärmebehandlung ein einphasiges Gefüge mit B2-Ordnung beobachtet werden. Dies wird durch verschiedene Untersuchungen wie der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD oder kurz XRD, engl. für X-Ray Powder Diffraction) sowie durch TEM-Beugungsbilder [siehe Abbildung 12 (b)] deutlich.

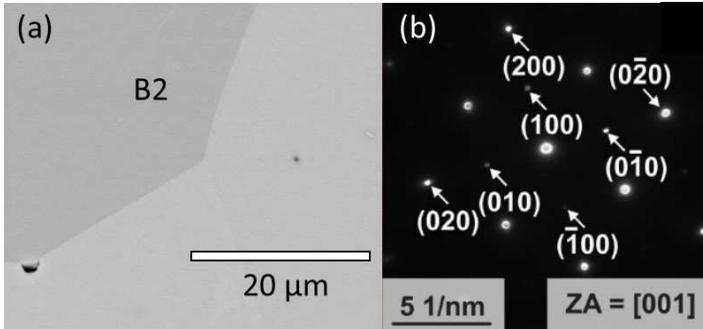


Abbildung 12: (a) REM-Querschliffaufnahme von MoCrTiAl und (b) TEM-Beugungsbild von MoCrTiAl im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6); die Pfeile markieren Überstrukturreflexe der geordneten B2-Phase (in $ZA = [001]$). Bild (b) entnommen aus [110]

Hingegen weisen die anderen beiden quaternären Legierungen NbMoCrAl und TaMoCrAl ein mehrphasiges Gefüge auf. Mithilfe einer Kombination von verschiedenen Untersuchungsmethoden wie XRD, Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und Elektronenrückstreubeugung (EBSD) (vgl. Abbildung 13) kann die Bildung von Laves-Phasen (Cr_2Nb - bzw. Cr_2Ta , C14-Typ) sowie $AlMo_3$ (A15)-Phase in beiden Legierungen nachgewiesen werden; allerdings ist bei den Nb-haltigen Legierungen auch Nb in der A15-Phase nachweisbar $[Al(Mo,Nb)_3]$, dazu wird in Abschnitt *Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank* noch Näheres erläutert. Anhand der in den XRD-Messungen ersichtlichen Überstrukturreflexen kann zudem die Bildung einer geordneten B2-Phase geschlussfolgert werden.

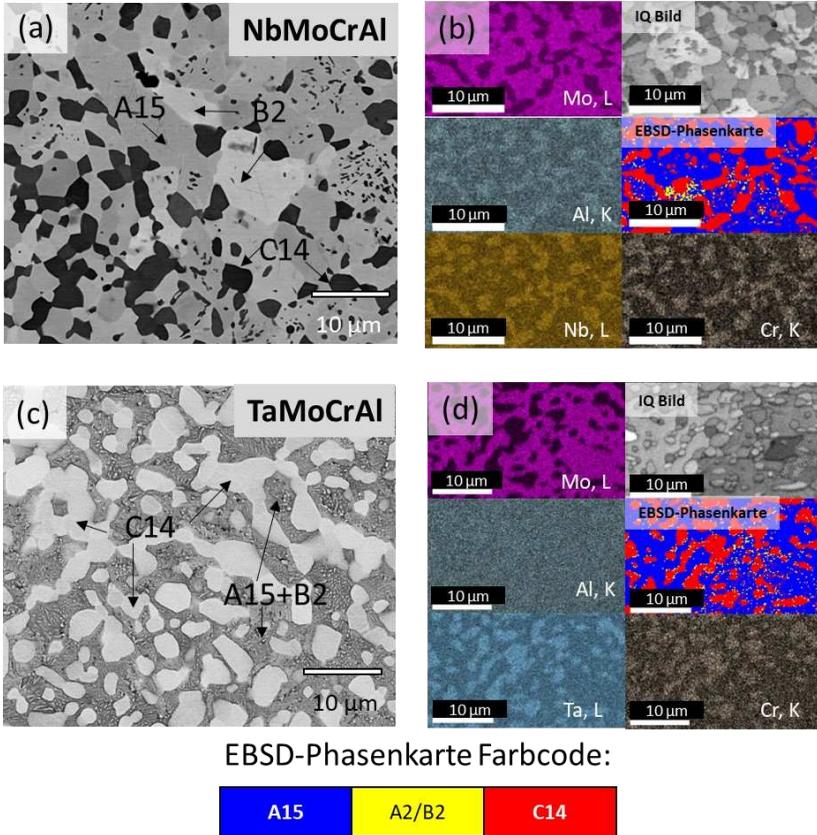


Abbildung 13: REM-Querschliffaufnahmen und EBSD-Phasenkarte von (a), (b) NbMoCrAl und (c), (d) TaMoCrAl im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6).

Ebenso wie NbMoCrAl besitzt die Legierung NbMoCrTiAl eine geordnete B2-Phase sowie die beiden intermetallischen Phasen $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$ (A15)- und Cr_2Nb -Laves-Phase (C14- und C15-Typ) [siehe Abbildung 14 (a)]. Der Flächenanteil der beiden intermetallischen Phasen ist indes deutlich geringer, und beide Phasen lassen sich hauptsächlich an den Korngrenzen nachweisen. Bei der Legierung TaMoCrTiAl kann im Rahmen der experimentellen Untersuchungen ebenfalls die Bildung einer B2-geordneten Mikrostruktur nachgewiesen werden. Dessen ungeachtet kann an den Korngrenzen die Cr_2Ta -Laves-Phase (C14- und C15-Typ) identifiziert werden, wobei der Flächenanteil der Laves-Phase geringer ausfällt als in TaMoCrAl (Tabelle 6). Anders als bei NbMoCrTiAl kann die Bildung der AlMo_3 -Phase (A15) bei TaMoCrTiAl nicht beobachtet werden.

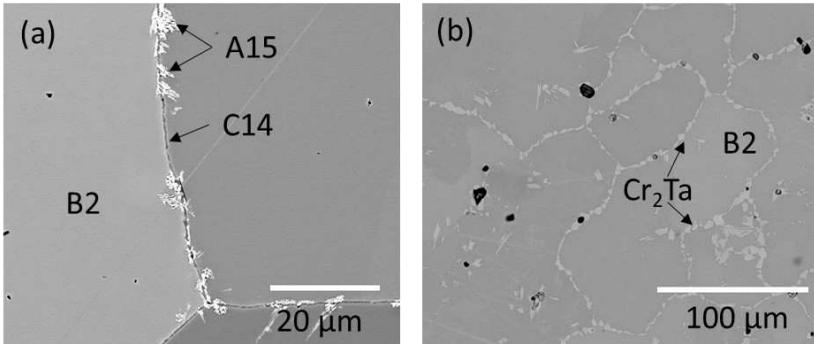


Abbildung 14: REM-Querschliffaufnahme von (a) NbMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6).

B2-Überstruktur und Bildung von Antiphasengrenzen

Bei allen hier untersuchten Al-haltigen Legierungen wurde eine geordnete B2-Struktur mit Antiphasengrenzen (APB) anhand von TEM-Untersuchungen nachgewiesen [110,111]. Bei der B2-Phase handelt es sich, wie in Abbildung 15 (a) dargestellt, um eine kubische Phase mit zwei Gitterplätzen, deren Besetzung von Atomen im Mischkristall nicht willkürlich, sondern geordnet vorliegt. Im Gegensatz dazu entspricht die willkürliche Besetzung der Atome auf beiden Gitterpositionen der A2-Struktur. Eine APB stellt einen Bruch in der Ordnungsstruktur zwischen zwei Domänen mit B2-Ordnung dar, wie in Abbildung 15 (a) beispielhaft dargestellt ist. In Abbildung 15 (a) ist eine TEM-Aufnahme von TaMoCrTiAl veranschaulicht, die den Verlauf von APB deutlich erkennen lässt. Die genaue Ordnungsstruktur konnte bisher nicht abschließend aufgeklärt werden, jedoch sei an dieser Stelle auf Abschnitt *Betrachtung relevanter binärer und ternärer Subsysteme und Aufbau der Datenbank* hingewiesen, wo es um die chemische Zusammensetzung der B2-Phase geht.

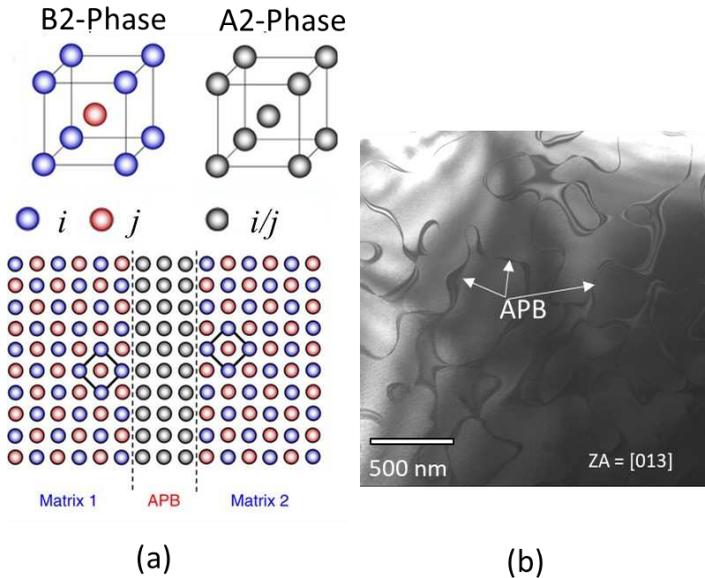


Abbildung 15: Schematische Darstellung der B2-Überstruktur im Vergleich zur ungeordneten A2-Struktur mit den Komponenten i und j . Darunter ist eine Antiphasengrenze (APB) dargestellt, die die verschiedenen Ordnungsdomänen – als Matrix 1 und Matrix 2 bezeichnet – voneinander trennt. In (b) ist eine Hellfeld TEM-Aufnahme von TaMoCrTiAl veranschaulicht, in der APB zu erkennen sind.

Mikrolegierungseffekt: Si-Zusatz

Durch das Mikrolegieren mit Si lässt sich der Oxidationswiderstand von Cr_2O_3 -bildenden Legierungen erhöhen. In dieser Studie wurde der Einfluss von Si auf das Oxidationsverhalten anhand der beiden quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl durch das Mikrolegieren mit 1 At. % Si untersucht.

Wie in Abbildung 16 (a) zu erkennen ist, führt bereits eine geringe Zugabe von 1 At. % Si zu NbMoCrTiAl bei unveränderter Herstellungsroutine zu einer deutlichen Konzentrationszunahme an den beiden intermetallischen Phasen Cr_2Nb und $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$. Die Mikrostrukturauswertung zeigt, dass der Flächenanteil der beiden Phasen Cr_2Nb und $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$ von ursprünglich jeweils 0,5 % auf 12,5 % (Cr_2Nb) bzw. 14,5 % [$\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$] signifikant zunimmt (vgl. Tabelle 6).

Auch bei TaMoCrTiAl lässt sich anhand der REM-Querschliffaufnahmen in Abbildung 16 (b) erkennen, dass der Flächenanteil sowie die Größe der Cr_2Ta -Laves-Phasen-Partikel durch Zugabe von 1 At. % Si von 20 % auf 42 % (vgl. Tabelle 6) deutlich zunehmen.

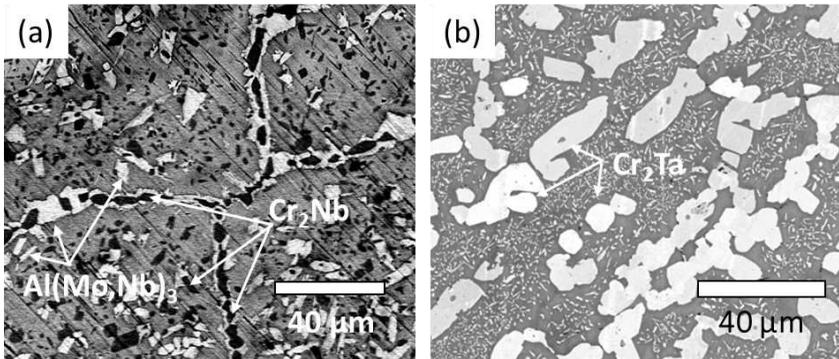


Abbildung 16: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von (a) NbMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl mit einem Si-Gehalt von jeweils 1 At. % im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6).

Mikrolegierungseffekt: Y-Zusatz

Zur quinären Legierung NbMoCrTiAl wurden 0,5 und 1 At. % Y zulegiert, um einen Einfluss von Y auf den Oxidationswiderstand zu untersuchen. In Abbildung 17 sind die zugehörigen REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) der (a) NbMoCrTiAl_{0,5}Y- bzw. (b) NbMoCrTiAl₁Y-Legierung nach unveränderter Herstellroutine dargestellt.

In beiden Legierungen wurde neben einer Matrix mit B2-Ordnung eine intermetallische Phase Al_2Y (C15-typ) mittels XRD- und EDS-Analysen (hier nicht dargestellt) identifiziert. Die Ausbildung der Al_2Y -Phase ist dabei überwiegend entlang der Korngrenzen zu beobachten (siehe Abbildung 17). Darüber hinaus wurden geringe Mengen der Cr_2Nb -Laves-Phase identifiziert, die sich ebenfalls an den Korngrenzen ausbildet. Die Bildung der Al_2Y -Phase wurde jedoch in keiner der beiden Legierungen nachgewiesen. Die Flächenanteile der auftretenden Phasen wurden durch den BSE-Bildkontrast und die Software ImageJ bestimmt und sind ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführt. Offensichtlich ist der Flächenanteil der Al_2Y -Phase in der Legierung mit 1 At. % Y deutlich größer (5,25 %) als in der Legierung mit 0,5 At. % Y (2,25 %).

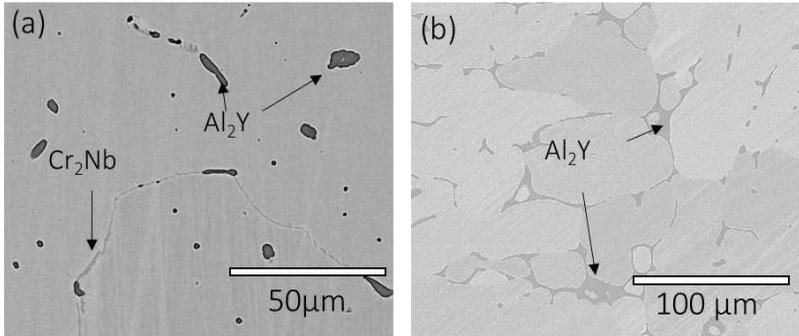


Abbildung 17: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von NbMoCrTiAl mit (a) 0,5 At. % und (b) 1 At. % Y-Zugabe im Ausgangsglühzustand (siehe Tabelle 6).

In Tabelle 6 ist ein zusammenfassender Überblick über die untersuchten Werkstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Herstellungsverfahren und Mikrostruktur gegeben. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Unterscheidung zwischen α -A2- und B2-Phase sowie A15-Phase in den Ti-freien Legierungssystemen (TaMoCrAl und NbMoCrAl) experimentell nicht vollständig möglich war und die Flächenanteile dieser Phasen in Tabelle 6 als Summe angegeben sind.

Tabelle 6: Aufgelistet sind die in dieser Arbeit untersuchten Legierungssysteme, ihre Wärmebehandlung (WB) und die identifizierte Phasen. Die Flächenanteile (%) der Phasen wurden entweder in Kombination aus EDS- und BSE-Kontrastmessungen (als * markiert) oder über EBSD-Messungen bestimmt (als † markiert).

Zusammensetzung (At. %)	Wärmebehandlung: (Temperatur, Zeit)	Identifizierte Phasen	Flächenanteil/ Methode
NbMoCrTiAl	1300 °C, 20 h	Matrix (B2)	99 % *
		Al(Mo,Nb) ₃ (A15)	0,5 % *
		Laves phase, Cr ₂ Nb (C14/C15)	0,5 % *
NbMoCrAl	1300 °C, 20 h	Matrix (B2)	60 % †
		+Al(Mo,Nb) ₃ (A15)Laves phase, Cr ₂ Nb (C14)	40 % †
TaMoCrTiAl	1400 °C, 20 h	Matrix (B2)	80 % *
		Laves phase, Cr ₂ Nb (C14/C15/C36)	20 % *
TaMoCrAl	1400 °C, 20 h	Matrix (B2)	65 % †
		+AlMo ₃ (A15) Laves phase Cr ₂ Nb (C14)	35 % †
30Ta20Mo50Ti	1500 °C/20 h	Einphasig (A2)	100 %
Zusatz von Y oder Si			
NbMoCrTiAl ₁₀ Y	1300 °C, 20h	Matrix(B2)	97,25 %
		Laves phase, Cr ₂ Nb (C14)	< 0,5 %
		Al ₂ Y (C15)	2,25 %
NbMoCrTiAl ₁₁ Y	1300 °C, 20h	Matrix (B2)	94,25 %
		Laves phase, Cr ₂ Nb (C14)	< 0,5 %
		Al ₂ Y (C15)	5,25 %
NbMoCrTiAl ₁₁ Si	1300 °C, 20h	Matrix (B2)	72 %*
		Al(Mo,Nb) ₃ (A15)	15 %*
		Laves phase, Cr ₂ Nb, (C14)	13 %*
TaMoCrTiAl ₁₁ Si	1300 °C, 20h	Matrix (B2)	58 %*
		Laves phase, Cr ₂ Ta, (C14)	42 %*

5.3 Experimentelle Untersuchungsmethoden

5.3.1 Probenpräparation

Die mittels VAR hergestellten Gussstücke sind mittels Drahterosion von der technischen Werkstatt der Universität Siegen zu rechtwinkligen Proben mit den Maßen $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ herausgetrennt worden. Durch die Drahterosion können im Gegensatz zu herkömmlichen mechanischen Trennverfahren auch sehr spröde und hochfeste Legierungssysteme verarbeitet werden. Die Oberflächenseiten der herausgetrennten Proben wurden mit SiC-Papier plan auf eine Oberflächenrauheit von P1200 geschliffen und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Probekanten wurden abgerundet, um mögliche Randeffekte, d. h. die entstehenden mechanischen Spannungen in den Oxidschichten an spitz zulaufenden Ecken, während der Oxidation zu minimieren.

Für thermogravimetrische Untersuchungen wurden die Proben anschließend mit einem Pt-Draht umwickelt, der an der Probenaufhängung der Thermowaage befestigt wurde.

Röntgendiffraktogramme wurden zum einen an rechteckigen Proben, an oxidierten Proben nach thermogravimetrischer Untersuchung sowie zum anderen an Pulvern durchgeführt. Die Proben sowie zum Teil abgekratzte Oxidationsdeckschichten konnten i. d. R. ohne große Mühen mit einem Hartmörser pulverisiert werden. Das Pulver wurde auf eine Körnung von unter $40 \mu\text{m}$ abwechselnd zerrieben und gefiltert.

Zur Herstellung von Querschliffen wurden alle Flächen der Proben zunächst zum Schutz der Oxidschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) bei einem Vakuum von 10^{-5} bar mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht besputtert und anschließend galvanisch verkupfert. Die so verkupferten Proben wurden mit Al-Folie umwickelt eingebettet und zunächst plan auf P4000 mit SiC-Papier geschliffen. Die geschliffenen Oberflächen wurden mit einer sauren SiO_2 -Suspension (Partikelgröße $< 0,05 \mu\text{m}$) für 3 h auf einem Vibrometer poliert. Anschließend wurden die Proben mechanisch ausgebettet und mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Metallische Proben, die für mikroskopische Untersuchungen poliert werden mussten, wurden nach der gleichen Prozessroutine, jedoch ohne eine galvanische Verkupferung, präpariert.

Für TEM-Untersuchungen wurden metallische Proben in einem Zweistufenprozess, bestehend aus dem mechanischen Vordünnen mittels Muldenschleifgerät (Dimpler) und anschließendem elektrolytischen Dünnen, hergestellt. Das mechanische Vordünnen erfolgte mit Kupfer-Schleifrädern und einer Diamantsuspension bis zu einer Restdicke von nur wenigen Mikrometern. Das elektrolytische Dünnen erfolgte am Gerät TenuPol-5 der Fa. Struers unter RT mit einer Spannung von 12 V. Als Elektrolyt wurde eine 20 Vol.-%-ige Schwefelsäure-Methanol-Lösung genutzt.

An oxidierten Proben wurden TEM-Lamellen mithilfe des FEI-Helios-Nanolab-600-Zweistrahlergeräts herauspräpariert. Die Funktionsweise dieses Geräts ist in Unterabschnitt *Rasterelektronenmikroskopie und Focused-Ion-Beam-Technologie* näher erläutert. Mithilfe eines Ga^+ -Ionenstrahls wurde zunächst in einem mehrstufigen Prozess eine vorgedünnte Lamelle mit einer Geometrie von $2 \times 10 \times 15 \mu\text{m}$ (B x H x T) geschnitten.

Die vorgedünnte Lamelle wurde im Anschluss mit einem Mikromanipulator und einer Mikronadel auf ein Kupfergrid transportiert. Die Lamelle wurde zuletzt auf eine Dicke von < 120 nm mit dem Ga^+ -Ionenstrahl gedünnt, wobei geringere Spannungen von bis zu 5 kV genutzt wurden, um die Schädigungswirkung auf die dünne Lamelle zu minimieren.

5.3.2 Thermogravimetrie

Eine der vielseitigsten und gebräuchlichsten Methoden zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens ist die Thermogravimetrie bzw. die thermogravimetrische Analyse. Hierbei wird die Gewichtsänderung *in situ* mit einer Mikrowaage während der Hochtemperaturoxidation über die Zeit gemessen. Die Gewichtsänderung resultiert dabei aus der Gasaufnahme oder der Verdampfung flüchtiger Reaktionsprodukte.

In Abbildung 18 sind der Aufbau des bei dieser Arbeit verwendeten TGA-Systems der Fa. TA Instruments (ehemals Rubotherm TM) und das Funktionsprinzip der Magnetschwebewaage schematisch dargestellt. Im Wesentlichen besteht die TGA aus einem Hochtemperaturofen, einer Magnetschwebewaage, Gas-Ein- und Auslass, verschiedenen Thermoelementen und einer Steuerungseinheit. Die Magnetschwebewaage und Probe sind räumlich voneinander getrennt, um die Kondensation flüchtiger, korrosiver Spezies auf dem Messsystem zu vermeiden und die Messung nicht zu verfälschen. Die Probe ist dabei über eine Aufhängung an einem Permanentmagneten befestigt, der über einem sich außerhalb befindenden Elektromagneten in Schwebe gehalten wird (siehe Abbildung 18). Die Gewichtsänderung infolge der Oxidation wird über die elektromagnetische Kompensation, d. h. die Leistungsänderung des Elektromagneten, gemessen, die notwendig ist, um die Probe bei Gewichtsänderung unverändert in Schwebe zu halten. Der Elektromagnet kann dabei stets einen lastfreien Nullpunktzustand, den sog. zero-point, anfahren, um so eine stetige Kalibrierung durchzuführen. Eine stetige Nullpunkt-Kalibrierung ist erforderlich, da im Laufe eines Versuchs über Tage und ggf. Wochen eine Drift aufgrund von Schwankungen in Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit möglich ist. Durch den stetigen Abgleich und die Magnetschwebewaageaufhängung sind Messgenauigkeiten von $1 \mu\text{g}$ auch bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 1500°C möglich.

Neben isothermen Versuchen sind an der TGA ferner thermozyklische Versuche möglich, indem die Probe zwischen der heißen Ofenzone und einer Kühlzone verfährt.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden die Proben, wie in Abschnitt *Probenpräparation* beschrieben, mit einem Platindraht, der zu einem Käfig um die Probe gewickelt wurde, vor dem Einbau mit Ultraschall in Ethanol gereinigt. Neben Luft wurden Versuche in verschiedenen Atmosphären durchgeführt, die über einen Mikrocontroller mit Magnetventil von Brooks (Typ 5850TR) gesteuert wurden. Bei allen Versuchsführungen wurde darauf geachtet, dass nach einer anfänglichen Aufheizphase eine Akklimatisierungsphase von 15 Min. eingehalten wurde, um anfängliche Fluktuationen zu minimieren und konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Nach Beenden der thermogravimetrischen Analysen wurden die oxidierten Proben mittels Röntgendiffraktometer untersucht, woraus im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

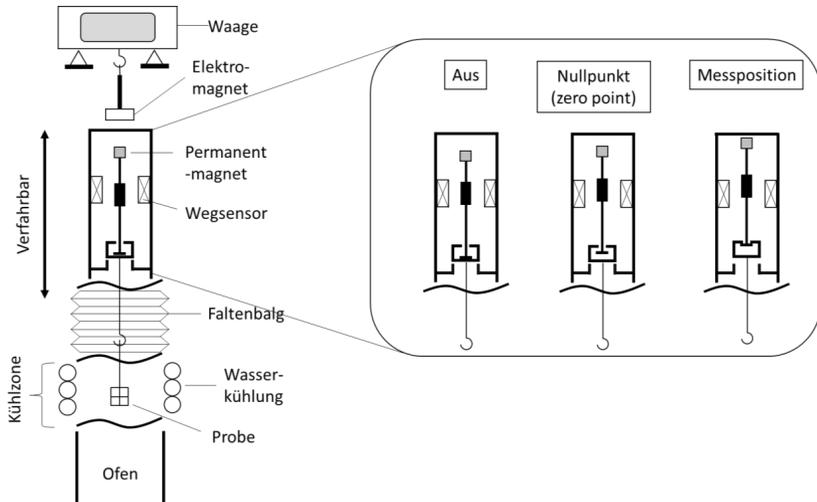


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Funktionsweise der TGA und der Magnetschwebewaage (Quelle: Eigene Darstellung)

5.3.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung einzelner Legierungen und der sich bildenden Korrosionsschichten wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie genutzt. Neben Messungen an Oberflächen wurden auch Messungen an pulverisierten metallischen oder oxidischen Proben durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde ein Philips-X'Pert-Pro-MPD-Vollschutz-Röntgendiffraktometer (Baureihe 3000 PTS) verwendet, das in Bragg-Brentano-Geometrie arbeitet und einen X'celerator-Halbleiterdetektor der Fa. Malvern Panalytical¹ (ehemals Pananalytical) besitzt, wodurch eine präzise, aber auch schnelle Messung durchführbar ist. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und einer Geschwindigkeit von 60 s je Grad gemessen. Des Weiteren wurden Divergenzblenden von $\frac{1}{2}^\circ$ und $\frac{1}{4}^\circ$ sowie ein Ni-Filter (Röhrenseitig) genutzt. Die Interpretation der Messungen erfolgte mithilfe der Software HighScore Pro von Malvern Panalytical anhand geprüfter und tabellierter Datenbanken von ICDD² (International Centre for Diffraction Data) sowie der ICSD³ (Inorganic Crystal Structure Database) des Karlsruher Fachinformationszentrums.

Die wesentlichen Komponenten des Röntgendiffraktometers sind Röntgenröhre, Detektor und Proben Tisch. Das Röntgendiffraktometer arbeitet in Bragg-Brentano-Geometrie, d. h. Röntgenröhre und Detektor sind jeweils im gleichen Winkel Θ zum Proben Tisch

¹ Malvern Panalytical, www.malvernpanalytical.com.

² ICDD Web, <https://icdd.com>.

³ ICSD Web, <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>.

zueinander ausgerichtet. Bei einer Messung fahren sowohl Röhre als auch Detektor im gleichen Winkel am Goniometerkreis entlang, während die Probe in ihrer Position fixiert bleibt. In der Röntgenröhre befindet sich eine Kathode, von der aus Elektronen mit einer Hochspannung zu einer metallischen Anode (je nach gewünschter Wellenlänge Cu, Cr, Mo) beschleunigt werden. Dabei wird elektromagnetische Strahlung freigesetzt, die neben der für die Messung notwendigen charakteristischen Röntgenstrahlung zudem noch Bremsstrahlung und die Lilienfeldstrahlung besitzt, die anschließend gefiltert wird [112]. Der Detektor misst während der Messung die Intensitätsänderung der an der Probenoberfläche gebeugten eintreffenden Röntgenstrahlung.

Die Röntgenstrahlung trifft als divergenter Strahl auf die kristalline Probenoberfläche, wo sie nach diskreten Beugungsbedingungen, die in vereinfachter Form als Bragg-Gleichung [Gl. (88)] bekannt sind, gebeugt und die Strahlungsintensität winkelabhängig gemessen wird.

Nach der Bragg-Gleichung interferieren die elektromagnetischen Wellen der Röntgenstrahlung, die auf benachbarte Netzebenen der Probenoberfläche treffen, dann konstruktiv miteinander, sobald die Weglängendifferenz der Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen (n') der Wellenlänge entspricht. Die Weglängendifferenz hängt dabei mit Netzebenenabstand d sowie dem Einfallswinkel θ trigonometrisch zusammen. Bei der eigentlichen Messung entstehen mithin Reflexe, die einer kristallinen Phase anhand der Position und Intensität zuordbar sind.

$$n'\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (88)$$

Aus dem Diffraktogramm sind neben der qualitativen Phasenzusammensetzung auch Volumenanteile der einzelnen Phasen sowie Gitterparameter und Kristallstrukturen berechenbar. Hierzu wird das experimentell gemessene Pulverdiffraktogramm mithilfe einer analytischen Funktion des Beugungswinkels angenähert. Die Funktion beinhaltet neben den erforderlichen kristallografischen Parametern der vorliegenden Phasen auch instrumentelle Parameter. Die Differenz aus experimenteller Intensität Y_{n0} gegenüber der theoretischen Intensität Y_{nc} wird mit einem Gewichtungsfaktor w_n über die mathematische Methode der kleinsten Quadrate [vgl. Gl. (89)] beschrieben.

$$S_Y = \sum w_n |Y_{n0} - Y_{nc}|^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad (89)$$

Eine ausführliche Erläuterung und weitere Messmethoden der XRD wie Eigenspannung, Korngrößen oder Texturen des Gefüges sind in einschlägiger Literatur [112] zu finden.

5.3.4 Elektronenmikroskopie

Mithilfe der Elektronenmikroskopie lassen sich Topografie, Morphologie und kristallografische und chemische Zusammensetzung von Materialien mit einer sehr hohen Auflösung und Tiefenschärfe untersuchen. Grundsätzlich wird zwischen folgenden Funktionsweisen von Elektronenmikroskopen unterschieden: REM, TEM sowie Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl.: Scanning Transmission Electron Microscopy). Alle haben gemeinsam, dass zur Abbildung und Analyse von Materialien statt

Licht Elektronen genutzt werden, die mittels Kathoden beschleunigt und über einem System aus Magnetlinsen und Aperturen fokussiert werden können. Dadurch werden eine deutlich höhere Auflösung und eine größere Schärfentiefe erreicht als mit klassischen Lichtmikroskopen. Dessen ungeachtet, ermöglicht die Interaktion der Primärelektronenstrahlen mit der Materie eine Reihe von spektroskopischen und analytischen Methoden, um Materialien orts aufgelöst zu charakterisieren. Im Folgenden werden die Funktionstypen der Elektronenmikroskope näher erläutert.

5.3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie und Focused-Ion-Beam-Technologie

Bei einem REM wird der konvergent fokussierte Elektronenstrahl über das Objekt nach einem bestimmten Muster gerastert und die aus den Wechselwirkungen von Primärelektronenstrahl und Objekt erzeugten Elektronen zur Abbildung oder Analyse genutzt. Hierbei wird zwischen zwei grundlegenden Abbildungscontrasten differenziert: Sekundärelektronen (SE)- und BSE-Kontrast; diese werden mit verschiedenen Detektoren abgebildet. Sekundärelektronen, die aufgrund ihrer geringen Energie unmittelbar aus der Probenoberfläche stammen, eignen sich zur Abbildung der Topografie. Dagegen besitzen die vom Primärstrahl elastisch zurückgestreuten Elektronen (BSE) eine größere Energie als die Sekundärelektronen und stammen aus tieferen Oberflächenbereichen. Die Energie der Rückstreuелеktronen entspricht dabei der mittleren Ordnungszahl des Materials und stellt damit einen chemischen Materialkontrast dar [113].

Des Weiteren können Rückstreuелеktronen, die durch eine Mehrfachbeugung ein sog. Kikuchi-Muster erzeugen, im REM bei Vorhandensein eines EBSD-Detektors zur Phasidentifizierung sowie zur Gefüge- und Texturanalyse etc. herangezogen werden. Sowohl im REM als auch im TEM können die aus den Wechselwirkungen zwischen Primärelektronenstrahl und Materie generierten Röntgenphotonen zur lokalen chemischen Analyse genutzt werden (EDS) [113].

Am Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen wurde ein Feldemissions-Zweistrahlergerät mit bis zu 30 kV und zusätzlicher Ionenquelle (FIB, engl.: Focused Ion Beam) der Baureihe Helios Nanolab 600 der Fa. Thermo Fisher⁴ (ehemals FEI) genutzt. Damit wurden neben den oben beschriebenen analytischen Methoden mittels Ga⁺-Ionenstrahl auch Zielpräparationen u. a. von TEM-Lamellen durchgeführt. Das Gerät besitzt ein Auflösungsvermögen von 0,9 nm bei 15 kV im SE-Modus und ermöglicht Zielpräparationen mit der Ionenstrahlquelle bei einer Auflösung von bis zu 5 nm. Für die chemische und kristallografische Phasenanalyse ist das Helios-Nanolab-600-Gerät mit einem EDS-Detektor (SD-Detektor, engl.: Silicon Drift Detector) sowie einem 3D-EBSD-Pegasus-XM-4-Detektor der Fa. EDAX⁵ ausgestattet, die einzeln oder simultan zur Phasidentifizierung und -quantifizierung genutzt wurden.

5.3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Anders als ein REM arbeitet ein TEM in Transmission, d. h., dass die Elektronen das zu untersuchende Material durchstrahlen. Dazu sind neben sehr hohen Energien

⁴ Thermo Fischer Scientific Inc., www.thermofisher.com.

⁵ EDAX Microanalysis, www.edax.com.

(Beschleunigungsspannungen von 200–300 kV) sehr dünne Proben (Lamellen) von Dicken unter 100 nm erforderlich, wodurch im TEM noch höhere Auflösungen als im REM bis in den atomaren Bereich möglich sind. Im TEM kann mittels eines parallelen Strahlengangs direkt oder über einem konvergent fokussierten Strahl, ähnlich wie am REM, gerastert abgebildet werden; dies wird als STEM (engl.: Scanning Transmission Electronmicroscopy) bezeichnet. Am Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen ist ein TEM der Fa. Thermo Fisher (ehemals FEI) vom Typ Talos F200 mit einer Schottky-X-FEG-Elektronenquelle vorhanden, das Untersuchungen bei einer Beschleunigungsspannung von 60–200 kV ermöglicht. Die CMOS-basierte CETA-16M-Kamera besitzt eine sehr hohe Auflösung von 4096 x 4096 Pixel (14 µm Pixel) bei schneller Bildgebungsrate. Das TEM ist mit einem Super-X-EDS-Detektorsystem, bestehend aus vier SD-Detektoren, ausgestattet, womit sich in Kombination mit der hocheffizienten X-FEG-Elektronenquelle sehr hohe Signalraten erzielen lassen sowie die Detektion sehr leichter Elemente wie O, N oder B ermöglicht wird.

5.3.5 Dilatometrie

Mittels Dilatometrie lässt sich das Ausdehnungs- und Schrumpfungsverhalten von Werkstoffen charakterisieren. Je nachdem, wie die Ausdehnung gemessen wird, werden verschiedene Typen und Messmethoden unterschieden. Zur Untersuchung von Werkstoffen wird oft ein Schubstangendilatometer genutzt. Hierbei wird eine stabförmige Probe in einen Probenhalter mit Führungsstempel und Wegaufnehmersystem fixiert und in einer inerten Atmosphäre einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Infolge der kontrollierten Temperaturänderung wird die materialabhängige Längenänderung durch das Wegaufnehmersystem detektiert.

In dieser Abhandlung wurde zur Charakterisierung des Ausdehnungsverhaltens von TaMoCrTiAl (siehe *Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl bei ultrahohen Temperaturen*) ein Schubstangendilatometer der Fa. Netzsch⁶ vom Typ DIL 402 E verwendet. Die Messung wurde in Ar-Atmosphäre unter Verwendung eines Zr-Getters mit einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Zur Messung sind quaderförmige Probenkörper mit Dimensionen von 12x3x3 mm³ (LxBxH) mittels Drahterosion gefertigt worden. Die Auflageflächen sind mit SiC-Papier plan auf eine Oberflächenrauheit von P1200 geschliffen worden.

⁶ Netzsch Gerätebau GmbH, <https://www.netzsch.com>.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Kapitel ‚*Ergebnisse und Diskussion*‘ ist nach den beiden Hauptthemengebieten dieser Arbeit gegliedert. Im ersten Unterkapitel 6.1 wird die Entwicklung der thermodynamischen Datenbank des Systems Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al beschrieben und anhand experimenteller Untersuchungen an Modelllegierungen validiert. Im zweiten Unterkapitel 6.2 wird das Hochtemperaturoxidationsverhalten einiger Modelllegierungen mit drei, vier oder fünf Basiselementen untersucht und ein Oxidationsmechanismus hergeleitet. Im Weiteren werden Mikrolegierungseffekte mit Si oder Y zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens untersucht und diskutiert.

6.1 Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank für das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al und deren Validierung

6.1.1 Betrachtung relevanter binärer und ternärer Subsysteme und Aufbau der Datenbank

Die thermodynamische Datenbank für das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al wurde anhand der CALPHAD-Methode (siehe Abschnitt *Thermodynamische Beschreibung von Lösungsphasen und Verbindungen*) in die kommerzielle Software FactSage über das Solution-Modul implementiert. Da bereits ein Datensatz für das quaternäre System Mo-Cr-Ti-Al der Firma GTT-Technologies (FRAN Datenbank) vorhanden war, musste dieser Datensatz zunächst überprüft und anschließend um die fehlenden Elemente Nb und Ta erweitert werden.

Die erworbene Datenbank beinhaltete alle relevanten binären und ternären Phasen des Systems Mo-Cr-Ti-Al, jedoch wurde ein Teil der bereits implementierten Daten verändert. Mit Blick auf das Ti-Al-System wurde die γ -TiAl-Phase, die in der erworbenen Datenbank als stöchiometrische Verbindung modelliert wurde, nach Daten von Witusiewicz et al. [114] verändert und als Lösungsphase nach dem Untergittermodell modelliert. Die thermodynamischen Parameter wurden von Witusiewicz et al. anhand eigener und fremder experimenteller Daten – im Wesentlich von Schuster und Palm [115] – entwickelt. Ebenso wurden die Endglieder und Interaktionsparameter für Ti-Al in den Phasen TiAl₂ und Ti₃Al angepasst. Die thermodynamischen Parameter, die zur Erweiterung der FRAN-Datenbank verwendet wurden, sind im Anhang aufgeführt.

Neue und relevante Daten für die B2-Phase bezüglich Ti-Al-Cr-Interaktionen waren notwendig, da mehrere Studien [116,117] die stabilisierende Rolle von Cr in der B2-Phase zeigten, die nicht in die erworbene Datenbank implementiert worden waren. Hierfür wurden thermodynamische Parameter von Witusiewicz et al. [118] übernommen, die eine verbesserte thermodynamische Beschreibung des gesamten Ti-Al-Cr-Systems auf der Grundlage ausgewerteter binärer Daten wie Ti-Al bzw. Cr-Ti [114,119] und eigener experimenteller Studien lieferten, die zur Verfeinerung des Al-Cr-Binärsystems führten.

Zur Erweiterung des quaternären Systems Mo-Cr-Ti-Al mit Nb und Ta sind Daten aus binären oder ternären Subsystemen erforderlich. Die Menge an möglichen binären und ternären Systemen lässt sich mit Gleichungen aus der Kombinatorik berechnen.

$$\text{Anzahl an Subsysteme} = \frac{N!}{r!(N-r)!} \quad (90)$$

Hierbei beschreibt N die Gesamtmenge an Basiselementen im System und r die Zahl ausgewählter Elemente bzw. die Art der Subsysteme; so gilt bspw. im Fall binärer Subsysteme $r = 2$. Für die Datenbank mit den sechs Basiselementen Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al sind demnach insgesamt 15 binäre und 20 ternäre Subsysteme zu berücksichtigen. Da die von GTT-Technologies erworbene Datenbank jedoch bereits Daten für das Mo-Cr-Ti-Al-System beinhaltet, reduziert sich die Anzahl der zu integrierenden Subsysteme. Tabelle 7 enthält eine Übersicht über die zur Erweiterung der thermodynamischen Datenbank mit Nb und Ta benötigten neun binären ($\frac{6N!}{2!(6-2)!} - \frac{4N!}{2!(4-2)!}$) und 16 ternären Subsysteme ($\frac{6N!}{3!(6-3)!} - \frac{4N!}{3!(4-3)!}$).

Tabelle 7: Auflistung der binären und ternären Subsysteme zur Erweiterung der Mo-Cr-Ti-Al-Datenbank mit Nb und Ta

Nb-Systeme	Kommentar	Ta-Systeme	Kommentar	Nb-Ta-Systeme	Kommentar
Binäre Subsysteme					
Nb-Mo	Daten vorhanden	Ta-Mo	Daten vorhanden	Nb-Ta	Daten vorhanden
Nb-Cr	Daten vorhanden	Ta-Cr	Daten vorhanden		
Nb-Ti	Daten vorhanden	Ta-Ti	Daten vorhanden		
Nb-Al	Daten vorhanden	Ta-Al	Daten vorhanden		
Ternäre Subsysteme					
Nb-Mo-Cr	Nicht vorhanden	Ta-Mo-Cr	Nicht vorhanden	Ta-Nb-Cr	Nicht vorhanden
Nb-Mo-Ti	Daten vorhanden	Ta-Mo-Ti	Daten vorhanden	Ta-Nb-Ti	Nicht vorhanden
Nb-Mo-Al	Nicht vorhanden	Ta-Mo-Al	Nicht vorhanden	Ta-Nb-Al	Nicht vorhanden
Nb-Cr-Ti	Nicht vorhanden	Ta-Cr-Ti	Nicht vorhanden	Ta-Nb-Mo	Daten vorhanden
Nb-Cr-Al	Daten vorhanden	Ta-Cr-Al	Eigener Datensatz		
Nb-Ti-Al	Daten vorhanden	Ta-Ti-Al	Daten vorhanden		

Wie in Tabelle 7 zu sehen ist, sind in der Literatur thermodynamische Daten für die notwendigen binären Nb- und Ta-haltigen Subsysteme vorhanden. Thermodynamische Daten zu ternären Subsystemen, vor allem mit Ta und Ta-Nb, sind unbekannt und können

nicht in die Datenbank aufgenommen werden. Aufgrund der ähnlichen Natur zwischen Ta und Nb sind Daten aus ternären Nb-Subsystemen, die für das Ta-System fehlten, in erster Näherung übernommen und zum Teil nachträglich verfeinert worden. Dies betrifft z.B. die ternären Wechselwirkungsparameter $L_{Al,Cr,Ta}^{krz,A2}$ der krz-A2-Phase für das Ta-Cr-Al-System wie in Tabelle 7 gekennzeichnet. Die Wechselwirkungsparameter wurden iterativ in dem sog. „Solution Modul“ vergrößert und die berechneten Phasenübergangstemperaturen mit jenen aus den experimentellen Untersuchungen, v.a. DSC (siehe *Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank*), verglichen. Thermodynamischen Parameter können alternativ in FactSage auch über das „OptiSage Modul“ bei Kenntnis eindeutiger experimenteller Messwerte ermittelt werden, jedoch hat sich dies als wenig zweckmäßig dargestellt. Beispielsweise muss vom Anwender selbst entschieden werden, welche Wechselwirkungsparameter an die Messwerte angepasst werden sollen, wodurch leicht ein „overfit“ falscher Wechselwirkungsenthalpien generiert werden kann. Alle genutzten oder selbst ermittelten thermodynamischen Parameter sind darüber hinaus im Anhang aufgelistet, da eine Auflistung an dieser Stelle aufgrund der Übersichtlichkeit nicht zweckmäßig ist. Im Folgenden sollen nun Berechnungen ausgewählter binärer und ternärer Phasendiagramme gezeigt und diskutiert werden. Die Reihenfolge hat den Sinn, ausgehend von einfachen Systemen mit guter Mischbarkeit hin zu ausgewählt komplexeren Systemen überzugehen, um die Zusammenhänge zwischen den Basiselementen und den auftretenden komplexen Phasen übersichtlich zu veranschaulichen.

Das Ta-Nb-Mo-Ti-System

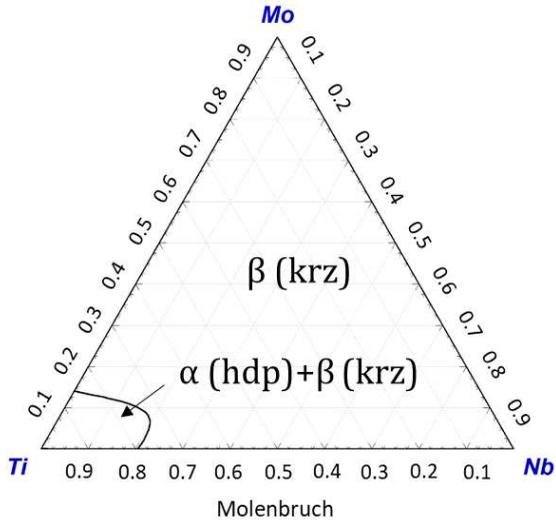
In den beiden ternären Systemen Nb-Mo-Ti und Ta-Mo-Ti sowie dem quaternären System Ta-Nb-Mo-Ti wurden eine vollständige Mischbarkeit der Schmelzphase und eine große Mischbarkeit in der festen krz-Phase berechnet (siehe Abbildung 19). Die Berechnungen deuten ebenfalls darauf hin, dass bei großen Ti-Konzentrationen und niedrigen Temperaturen unter 800 °C in beiden Systemen neben der krz-Phase auch die hdp-Phase thermodynamisch stabil ist.

Experimentelle Mikrostrukturuntersuchungen von Legierungen aus dem Nb-Mo-Ti-System sind nur wenige vorhanden. Einige ältere ternäre Phasendiagramme aus den 1950er- und 1960er-Jahren sind von Kornilov et al. sowie English [120,121] veröffentlicht. In den Veröffentlichungen wird bei 1100 °C von einer einphasigen krz-Mischphase in Nb-Mo-Ti berichtet. Bei niedrigeren Temperaturen (600 °C) wird von einem Zwei-Phasen-Gebiet aus hdp- und krz-Mischkristallen in der Ti-reichen Ecke berichtet, während die Ta- und Mo-reiche Seite bis in den äquimolaren Bereich weiterhin eine einphasige krz-Phase beinhaltet.

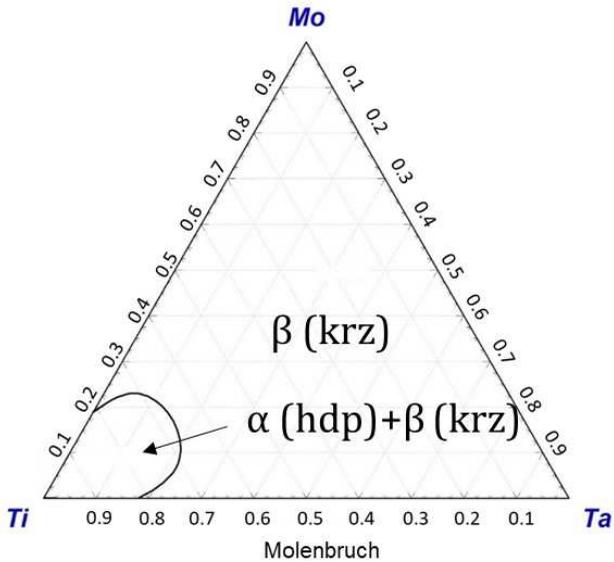
Almeida et al. [122] untersuchten zwei Ti-reiche Legierungen aus dem System Nb-Mo-Ti, d. h. Nb7,7Ti85,5Mo6,8 und Nb12,1Ti82Mo5,8, die bei 500 °C gegläht wurden. Bei beiden Systemen konnte, wie von Kornilov und English berichtet, eine zweiphasige Mikrostruktur aus krz- und hdp-Mischkristallen identifiziert werden. Insgesamt zeigen die Literaturquellen eine gute Übereinstimmung zu dem eigenen berechneten Nb-Mo-Ti-Phasendiagramm.

Zu Ta-Mo-Ti fehlen umfangreiche Phasendiagramme. Es existieren lediglich einige wenige experimentelle Mikrostrukturuntersuchungen Ti-reicher Ta-Mo-Ti-Legierungen. Gordin et al. [123] untersuchten eine Ti₁₂Mo₅Ta-Legierung (in At. %), die im Lichtbogenofen hergestellt wurde, und wiesen eine einphasige krz-Gitterstruktur nach. Delvat et al. untersuchten eine Reihe verschiedener Ta-Mo-Ti-Legierungen, die alle pulvermetallurgisch hergestellt wurden und über eine einphasige krz-Gitterstruktur verfügen [124]. Eigene experimentelle Untersuchungen zu einer Ta-Mo-Ti-Legierung mit annähernd äquimolarer Zusammensetzung, wie in Abschnitt 6.2.1. ausführlicher beschrieben, weisen in Übereinstimmung zu den berechneten Phasendiagrammen ebenfalls eine einphasige krz-Mikrostruktur auf.

Die sehr große Mischbarkeit dieser Elemente resultiert aus der zueinander ähnlichen Natur von Ta, Nb, Mo und in gewisser Weise Ti: Alle Metalle liegen in der krz-Phase vor (bis auf Ti) und verfügen über ähnliche Gitterparameter (siehe Tabelle 5) sowie Elektronegativitäten. Lediglich Ti als allotropes Metall besitzt erst oberhalb von 882 °C eine krz-Gitterstruktur und liegt unterhalb in der hcp-Gitterstruktur vor [125].



(a)



(b)

Abbildung 19: Berechnete ternäre Phasendiagramme von (a) Nb-Mo-Ti und (b) Ta-Mo-Ti bei 600 °C

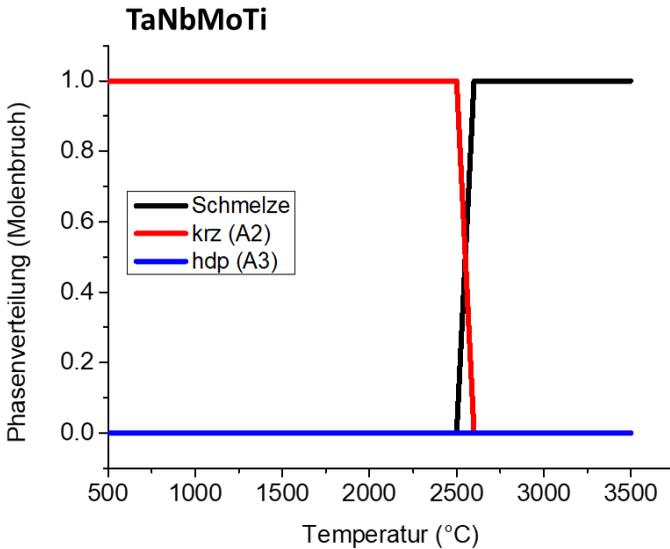


Abbildung 20: Berechnete Phasenverteilung von TaNbMoTi

Binäre Systeme der oben gezeigten Elemente mit Al offenbaren eine Reihe komplexer Aluminid-Verbindungen und nur geringe Löslichkeiten zwischen den Elementen in einfacheren kfz- oder krz-Gitterstrukturen. Ebenso finden sich in den relevanten binären Systemen mit Cr verschiedene komplexe intermetallische Phasen, die anhand ausgewählter Phasendiagramme dargestellt und diskutiert werden.

Nachstehend werden zunächst die berechneten binären Phasendiagramme Nb-Al bzw. Ta-Al vorgestellt.

Nb-Al- und Ta-Al-System

Für das Nb-Al-System sind in der Literatur einige Phasendiagramme sowie thermodynamische Datenbanken veröffentlicht, die sich zum Teil jedoch stark voneinander unterscheiden. Einige der ersten veröffentlichten Phasendiagramme, wie das von Lundin und Yamamoto [126], konnten auch in neueren Untersuchungen mit relativ großer Übereinstimmung validiert werden und dienen als Grundlage für einige thermodynamische Modellierungen [127,128]. Zur Erstellung der thermodynamischen Datenbank für das Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System wurden Parameter des Nb-Al-Subsystems von Witusiewicz et al. [129] übernommen, da diese auf fundamentalen experimentellen Untersuchungen basieren und ein erweitertes ternäres System für Nb-Al-Ti zur Verfügung steht [129], das ebenfalls genutzt werden kann. Andere Modelle, etwa von Servant und Ansara et al. [127], weisen einige Unstimmigkeiten auf, wie die Bildung einer geordneten B2-Phase bei niedrigen Temperaturen, die im binären Nb-Al-System bisher nicht nachgewiesen ist [128].

Das mit den Daten von Witusiewicz et al. [129] berechnete Nb-Al-Phasendiagramm ist in Abbildung 21 dargestellt.

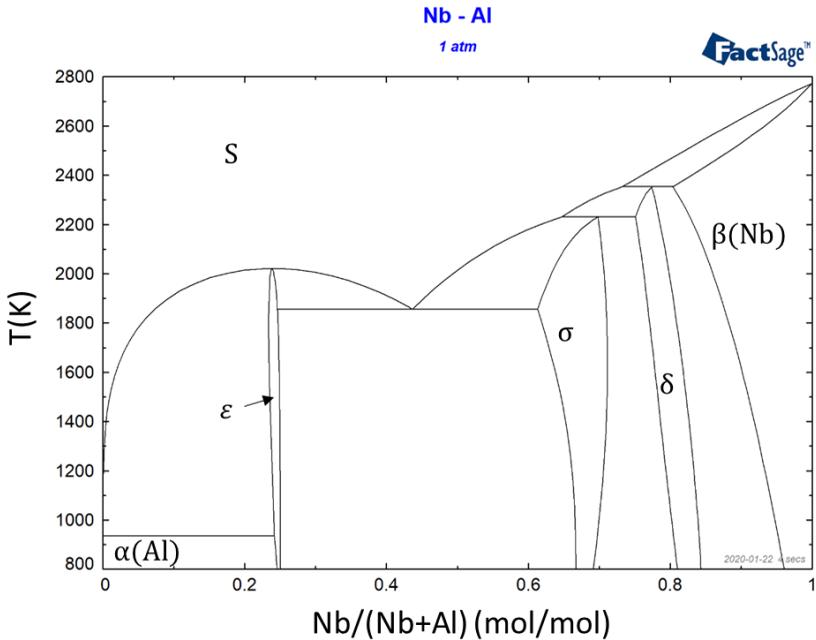


Abbildung 21: Mit Factsage berechnetes Nb-Al-Phasendiagramm nach den von Witusiewicz veröffentlichten Daten [129]

Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, wird die Bildung der intermetallischen Phasen Nb_3Al (δ), Nb_2Al (σ) und NbAl_3 (D0_{22}) (vgl. Tabelle 8) über peritektische bzw. eutektische Reaktionen (vgl. Tabelle 9) berechnet. Richards [130] berichtet darüber hinaus vom Auftreten zweier weiterer Hochtemperaturphasen – Nb_7Al_3 und $\text{Nb}_{17}\text{Al}_3$ –, jedoch fehlt ein eindeutiger und reproduzierbarer Nachweis dieser Phasen. Die kongruente Bildung von NbAl_3 bei etwa 1987 K ist in der Literatur allgemein akzeptiert, allerdings herrscht hinsichtlich der Art der Bildungsreaktion der anderen Phasen eine Diskrepanz. Beispielsweise wird berichtet, dass sich Nb_3Al entweder über eine peritektoidische [130,131] oder peritektische Reaktion [121,126,132] bildet. Bei der Bildung von Nb_2Al wird entweder eine kongruent [121,130] oder peritektische [131] Reaktion vermutet. Die Al-reiche Seite des Nb-Al-Systems ist durch ein degeneriertes Gleichgewicht gekennzeichnet, an dem die Schmelzphase, NbAl_3 und der kfz-Al-Mischkristall (Al) beteiligt sind (vgl. Abbildung 21). In Literaturquellen wird diese invariante Reaktion entweder als eutektisch [130,132] oder peritektisch [133,134] angenommen.

Tabelle 8: Phasen im Nb-Al-System

Phase	Prototyp	Pearson-Symbol	Strukturbericht
β (Nb)	W	C12	A2
α (Al)	Cu	cF4	A1
δ -Nb ₃ Al	Cr ₃ Si	cP8	A15
σ -Nb ₂ Al	σ -CrFe	tP30	D8 _b
ε -NbAl ₃	TiAl ₃	tI8	D0 ₂₂

Im Vergleich zu anderen publizierten Daten, z. B. von Servant und Ansara [127], wurden diese Parameter anhand experimenteller Messwerte wie den Bildungsenthalpien für die Phasen δ -Nb₃Al, σ -Nb₂Al sowie ε -NbAl₃ errechnet. Die zugrunde liegenden experimentellen Daten stammen von Witusiewicz [129] selbst oder sind von George et al. [135] sowie Mahdouk et al. [136] übernommen worden.

Tabelle 9: Reaktionstypen im Nb-Al-System nach den Daten von Witusiewicz et al. [129]

Reaktionstyp	Reaktion	Temperatur (K)
Peritektisch	$S + \beta \rightleftharpoons \delta$	2335
Peritektisch	$S + \delta \rightleftharpoons \sigma$	2213
Kongruent	$S \rightleftharpoons \varepsilon$	1987
Eutektisch	$S \rightleftharpoons \sigma + \varepsilon$	1844
Eutektisch	$S \rightleftharpoons \alpha(\text{Al}) + \varepsilon$	933
Peritektisch	$S + \varepsilon \rightleftharpoons \alpha(\text{Al})$	934,5

Zum binären Ta-Al-System existiert eine Reihe kontroverser thermodynamischer Beschreibungen, die sich zum Teil deutlich voneinander unterscheiden [137–143]. Gründe für die Diskrepanzen sind der Menge an intermetallischen Verbindungen, ihre hohe strukturelle Komplexität, ihre ähnliche chemische Zusammensetzung und die Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Herstellung aufgrund der Aluminiumverdampfung geschuldet. In Bezug auf das Ta-Al-System finden sich in der Literatur einige thermodynamische Modellierungen, wohingegen die Modellierung von Du und Schmid-Fetzer [144] auf einer umfangreichen Anzahl an Literaturdaten, vor allem von Mahne et al. [141–143], beruht und allgemeine Akzeptanz besitzt. Die von Du und Schmid-Fetzer [144] veröffentlichten thermodynamischen Daten weisen indes noch einige Schwächen auf, als dass einige Feststoffphasen bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur zerfallen und die berechneten Standard-Bildungsenthalpien den experimentellen kalorimetrischen Daten von Schuster [139] widersprechen. Des Weiteren ist die von Du und Schmid-Fetzer modellierte h.t.-Ta₂Al₃-Phase keine neue orthorhombische [144] bzw. hexagonale Phase [145], sondern die Ta₃₉Al₆₉-Phase mit kfz-Kristallstruktur [142,146].

Basierend auf den Daten von Du und Schmid-Fetzer [144], wurde von Witusiewicz et al. [146] eine erweiterte thermodynamische Beschreibung für das Ta-Al-System bereitgestellt, die in dieser Arbeit für das Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System herangezogen wurde. Neben der

fundierten experimentellen Basis dieser Ta-Al-Datenbank bestand ein weiterer Vorteil darin, dass von Witusiewicz et al. [147] auch eine ternäre Datenbank für Ta-Al-Ti als Erweiterung des Ta-Al-Systems veröffentlicht ist und übernommen werden konnte. Das mit den Daten von Witusiewicz et al. berechnete Phasendiagramm von Ta-Al ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Auflistung der im Ta-Al-System auftretenden intermetallischen Phasen sowie die zugrundeliegenden Bildungsreaktionen sind Tabelle 10 und Tabelle 11 zu entnehmen. Die berechneten ternären Phasendiagramme von Ta-Al-Ti sind aus Platzgründen im Anhang zu finden.

In Übereinstimmung mit dem Nb-Al-System (vgl. Tabelle 8) sind in Ta-Al die intermetallischen Verbindungen δ -Ta₃Al, σ -Ta₂Al sowie ε -TaAl₃ zu beobachten. Daneben sind im System zwei weitere binäre intermetallische Phasen, nämlich die Ta₃₉Al₆₉-Phase, die aufgrund ihrer annähernd äquimolaren Stöchiometrie in einigen Quellen als TaAl-Phase bezeichnet wird, sowie die ϕ -Phase zu finden (vgl. Abbildung 22). Die Ta₃₉Al₆₉-Phase wurde dabei in mehreren Arbeiten experimentell nachgewiesen [140,141,148]. Über die Bildung wurde von Subramanian et al. [140] eine peritektische Reaktion bei 2043 K vorgeschlagen, jedoch konnte diese Phase in Gusslegierungen bisher nicht belegt werden [141]. Aufgrund der hohen Lösungstemperatur von Ta₃₉Al₆₉ [141] wird von anderen Autoren eine peritektische Bildungsreaktion vorgeschlagen [143,146].

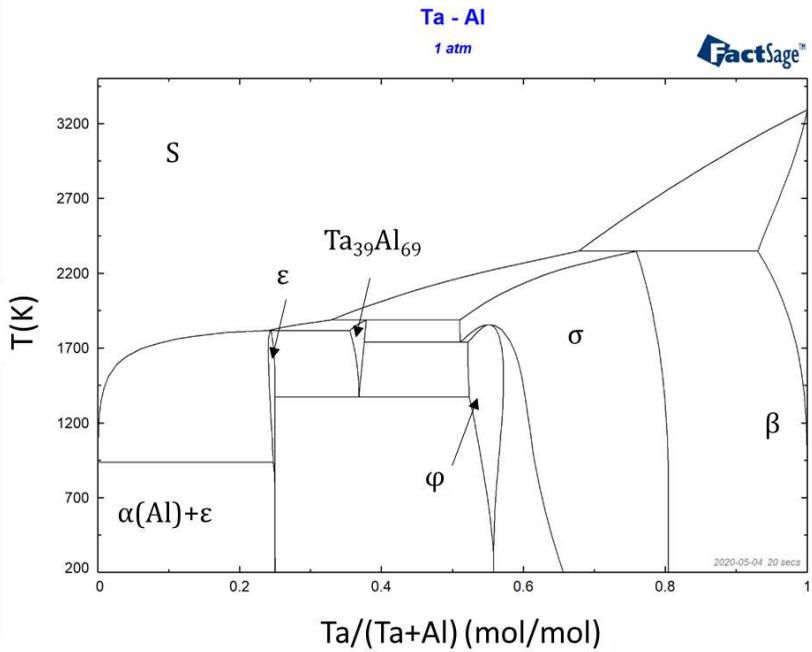


Abbildung 22: Mit Factsage berechnetes Phasendiagramm von Ta-Al nach den Daten von Witusiewicz et al. [146]

Tabelle 10: Phasen im Ta-Al-System nach den Daten von Witusiewicz et al.

Phase	Prototyp	Pearson-Symbol	Strukturbericht
β (Ta)	W	cI2	A2
α (Al)	Cu	cF4	A1
$\delta - \text{Ta}_3\text{Al}$	Cr_3Si	cP8	A15
$\sigma - \text{Ta}_2\text{Al}$	$\sigma\text{-CrFe}$	tP30	D8 _b
$\epsilon - \text{TaAl}_3$	TiAl_3	tI8	D0 ₂₂
TaAl ($\text{Ta}_{39}\text{Al}_{69}$)	$\text{Pt}_3\text{Zn}_{10}$	cF~400	
$\varphi, \text{Ta}_{48}\text{Al}_{38}$ (b)		mP86	

Tabelle 11: Reaktionen im Ta-Al-System nach Witusiewicz et al. [146]

Reaktionstyp	Reaktion	Temperatur (K)
Peritektisch	$L + \beta \rightleftharpoons \sigma$	2347
Peritektisch	$L + \sigma \rightleftharpoons \text{Ta}_{39}\text{Al}_{69}$	1885
Kongruent	$\sigma \rightleftharpoons \varphi$	1854
Peritektisch	$L + \text{Ta}_{39}\text{Al}_{69} \rightleftharpoons \varepsilon$	1814
Eutektoid	$\sigma \rightleftharpoons \text{Ta}_{39}\text{Al}_{69} + \varphi$	1737
Eutoektoid	$\text{Ta}_{39}\text{Al}_{69} \rightleftharpoons \varepsilon + \varphi$	1371
Peritektisch	$L + \varepsilon \rightleftharpoons \alpha(\text{Al})$	933,7

Nb-Cr- und Ta-Cr-System

Das Nb-Cr- sowie das Ta-Cr-System besitzen durchaus technologische Relevanz, da diese Elemente vornehmlich in Hochtemperaturwerkstoffen wie Nickelbasislegierungen (Allvac 718Plus, Hastelloy S) [6] oder temperaturbeständigen Stählen (Crofer 22H) [149] auftreten und die Kenntnis der Phasengleichgewichte und Phasenstabilitäten großen Einfluss auf die mechanischen und korrosiven Eigenschaften besitzt.

Obwohl das Nb-Cr-System aufgrund der Relevanz bereits über Jahrzehnte untersucht wurde, finden sich in Literaturquellen immer noch Unklarheiten und Diskrepanzen bezüglich der Phasenstabilitäten [150]. Allgemein handelt es sich beim Nb-Cr-System um ein doppelt eutektisches System mit den beiden krz-Phasen vom Nb- bzw. Cr-Typ. Darüber hinaus bildet sich in einem weiten Konzentrationsbereich die Cr₂Nb-Laves-Phase aus. Allerdings ist bisweilen unklar, ob die Laves-Phase in lediglich einer Modifikation (C15) [151–153] oder sogar in bis zu drei Modifikationen (C14-, C15- und C36-Typ) auftritt [154–158]. Neue Ergebnisse zeigen, dass die Phasen C14 und C36 experimentell im binären Nb-Cr-System nicht nachweisbar sind [151,153,159], sondern nur in Systemen höherer Ordnung oder in Gusswerkstoffen zu finden sind [153]. Aus diesem Grund wurde für die Entwicklung der thermodynamischen Datenbank des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems die thermodynamische Modellierung von Schmetterer et al. [151] für das Nb-Cr-System übernommen, da diese Modellierung den experimentellen Beobachtungen am nächsten kommt und lediglich die Laves-Phase mit der C15-Modifikation berücksichtigt. Während für die C36-Modifikation der Laves-Phase keine Literaturdaten veröffentlicht sind, konnten thermodynamische Parameter für die im Nb-Cr-Al-System auftretende C14-Modifikation integriert werden (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

Das mit den Daten von Schmetterer et al. [151] berechnete Cr-Nb-Phasendiagramm ist in Abbildung 23 dargestellt; die auftretenden Phasen mit den zugrunde liegenden kristallografischen Daten sind Tabelle 12 zu entnehmen. Wie in dem berechneten Phasendiagramm zu sehen ist, ist die Löslichkeit von Nb bzw. Cr in dem jeweils anderen Element [10 At. % Nb in $\beta(\text{Cr})$ bzw. 20 At. % Cr in $\beta(\text{Nb})$] bei hohen Temperaturen relativ groß, nimmt jedoch vor allem bei der Cr-reichen Seite mit sinkender Temperatur deutlich ab.

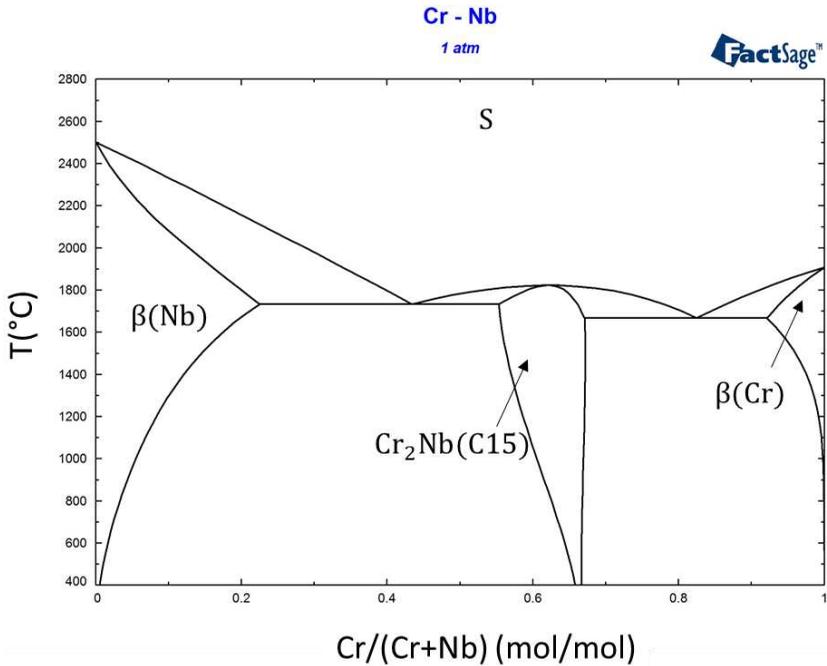


Abbildung 23: Mit Fractsage berechnetes Phasendiagramm von Cr-Nb nach den Daten von Schmetterer et al. [151]

Tabelle 12: Phasen im Nb-Cr-System

Phase	Pearson-Symbol	Strukturbericht	Prototyp
β (Cr)	cI2	A2	W
β (Nb)	cI2	A2	W
$\gamma - \text{Cr}_2\text{Nb}$	hP12	C14	MgZn_2
$\alpha - \text{Cr}_2\text{Nb}$	cF24	C15	MgCu_2

Für das Ta-Cr-Subsystem wurden die thermodynamischen Daten von Dupin und Ansara [160] genutzt. Die Modellierung basiert dabei auf einer Vielzahl experimenteller Untersuchungen, vor allem von Kubaschewski und Speidel, die bereits in den 1940er-Jahren Daten zu diesem System veröffentlichten [161], Feschotte und Kubaschewski [162] sowie neueren Daten von Kaufman [163]. Das mit den Daten von Dupin und Ansara berechnete binäre Ta-Cr-Phasendiagramm ist in Abbildung 24 veranschaulicht. Vergleichbar mit dem Nb-Cr-System (Abbildung 23), handelt es sich beim Ta-Cr-System ebenfalls um ein doppelt eutektisches System. Im Gegensatz zum Nb-Cr-System herrscht bezüglich der stabilen Cr_2Ta -Laves-Phase Akzeptanz über das Auftreten der hexagonalen C14- und kubischen

C15-Modifikation im binären System (vgl. Tabelle 13). Neuere experimentelle Untersuchungen konnten unabhängig voneinander beide Modifikationen nachweisen [164].

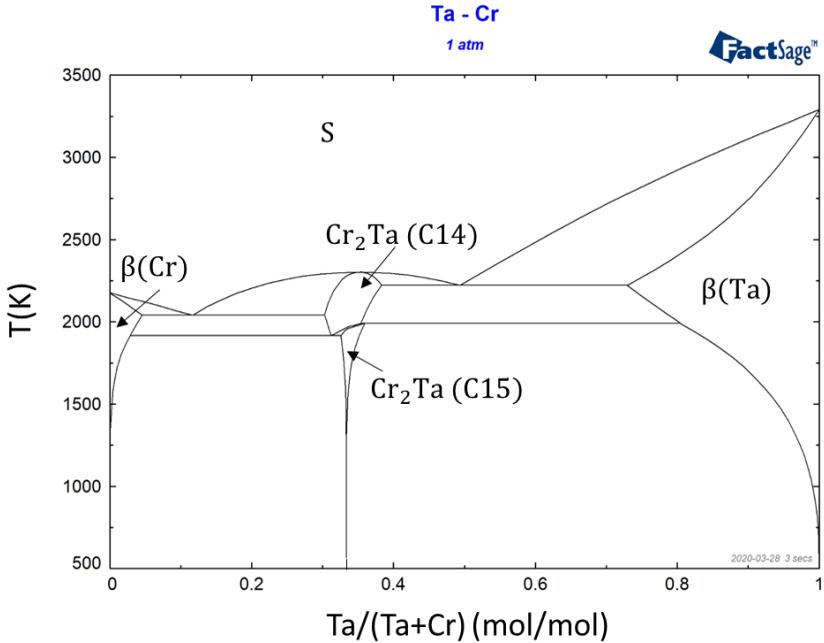


Abbildung 24: Berechnetes Phasendiagramm von Cr-Ta nach den Parametern von Dupin et al. [160]

Tabelle 13: Phasen im Ta-Cr-System

Phase	Pearson-Symbol	Strukturbericht	Prototyp
$\beta(\text{Cr})$	cI2	A2	W
$\beta(\text{Ta})$	cI2	A2	W
$\gamma - \text{Cr}_2\text{Ta}$	hP12	C14	MgZn_2
$\alpha - \text{Cr}_2\text{Ta}$	cF24	C15	MgCu_2

Nb-Cr-Al-System:

Basierend auf den vorgestellten binären Nb-Al- und Nb-Cr-Systemen soll nachfolgend auf die Modellierung und Berechnung des ternären Nb-Cr-Al-Systems eingegangen werden. Beim Nb-Cr-Al-System handelt es sich um ein komplexes ternäres System, da mehrere intermetallische Phasen auftreten und im Gleichgewicht zueinander stehen. Obwohl zu den binären Subsystemen von Nb-Cr-Al umfassende experimentelle und theoretische Studien

zur Verfügung stehen (siehe vorheriges Kapitel zu Nb-Al und Nb-Cr), sind nur wenige experimentelle Studien zum ternären System bekannt [165,166]. Svechnikov et al. [131] untersuchten Nb-reiche Legierungen aus dem ternären Nb-Cr₂Nb-NbAl₃-Phasengebiet bei 1200 °C und 1500 °C. Einige weitere Studien fokussieren sich auf das Phasengleichgewicht bei 1000 °C [167–169]. Dabei unterscheiden sich diese Studien in der Ausprägung der relevanten Phasengebiete. So bestehen untereinander deutliche Abweichungen in der Löslichkeit von Al und Nb in der C15-Laves-Phase, der Löslichkeit von Al und Cr in der β(Nb)-Phase sowie Cr in Nb₃Al, Nb₂Al und NbAl₃. Die berechneten isothermen Phasendiagramme von Nb-Cr-Al bei 1000 °C und 1300 °C (siehe Abbildung 25) basieren auf den beiden binären Subsystemen Nb-Al und Nb-Cr, die in den vorherigen Kapiteln vorgestellt wurden, sowie auf dem Al-Cr-System aus der kommerziell erworbenen FRAN-Datenbank von GTT-Technologies. Hierbei sind die meisten intermetallischen Cr-Al-Verbindungen, vor allem in der Cr-reichen Ecke, als stöchiometrische Phasen modelliert. Wie aus Abbildung 25 hervorgeht, ist die Löslichkeit von Al in der Laves-Phase [170] besonders groß (40 % bei 1000 °C in C14) und führt laut Studien von Stein et al. zur Besetzung der Cr-Gitterplätze in der Laves-Phase sowie zur Stabilisierung der C14-Modifikation, die im binären Nb-Cr-System lediglich metastabil ist [171]. Die C14-Laves-Phase wurde, wie im ternären System Nb-Cr-Al von Stein und He [172] berichtet, modelliert, da hierbei die Stabilisierung der C14-Modifikation durch die Al-Zugaben berücksichtigt ist.

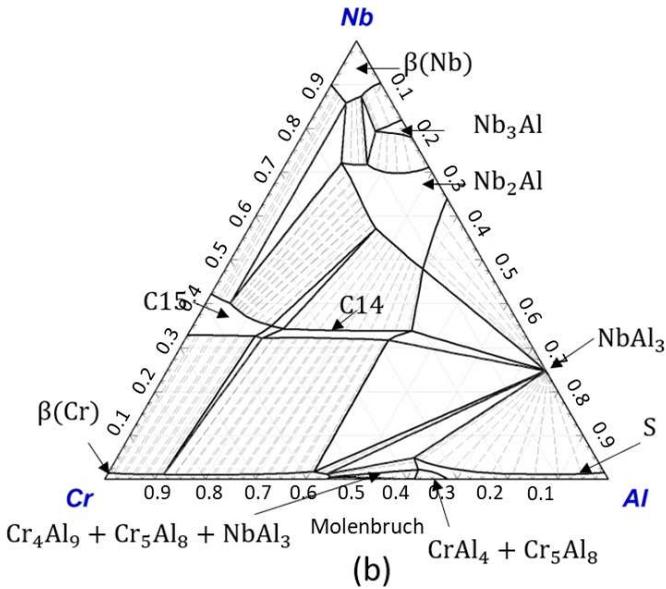
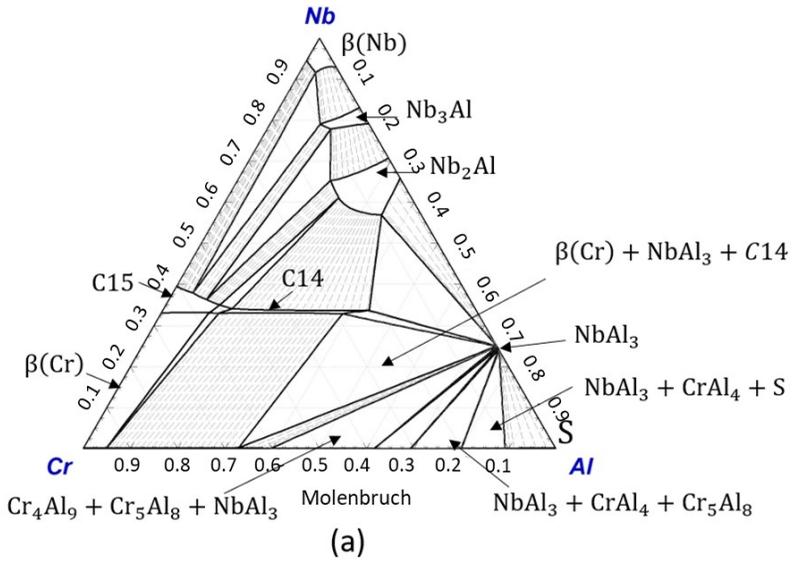


Abbildung 25: Mit Factsage berechnetes isothermes Phasendiagramm von Nb-Cr-Al bei 1000 °C (a) und 1300 °C (b).

Thermodynamische Datenbank für das Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System

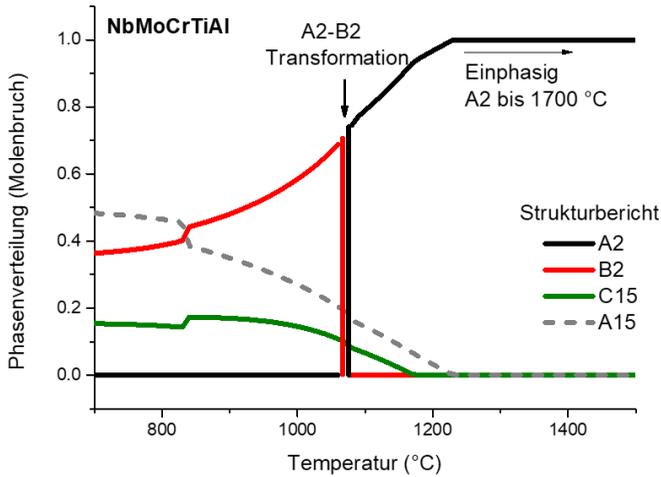
Aus den binären und ternären Systemen sind die thermodynamischen Parameter der auftretenden Phasen in das jeweilige Untergittermodell aufgenommen worden. Die übernommenen Phasen samt ihrer kristallografischen Bezeichnung sowie das Modell sind in Tabelle 14 aufgelistet. Als Grundlage für die thermodynamische Datenbank dient, wie in Unterkapitel *CALPHAD-Modellierung* erläutert, der Compound Energy Formalismus (CEF), der es für die Gesamtheit an unterschiedlichen Phasen erlaubt, eine gemeinsame mathematische Beschreibung in der Form von Untergittern zu ermöglichen. In Tabelle 14 repräsentieren die runden Klammern mit den stöchiometrischen Koeffizienten die jeweiligen Untergitter. Lösungsphasen wie die Schmelze (S) spiegeln den einfachsten Fall von willkürlicher Mischung wider und werden nach dem Modell der regulären Lösung mit nur einem Untergitter sowie binären und ternären Wechselwirkungen in der Form von Redlich-Kister-Muggianu-Polynomen beschrieben (siehe auch Unterabschnitt *Ungeordnete feste Lösungen*). Im Fall ungeordneter Mischphasen wie hdp, kfz und krz werden zusätzlich Leerstellen (*Va*) als zweites Untergitter aufgenommen, die je nach Kristallstruktur in verschiedenen Konzentrationen bzw. unterschiedlicher Stöchiometrie vorliegen. Die geordneten intermetallischen Phasen werden in Anlehnung an die Kristallstruktur über zwei oder drei Untergitter und Stöchiometrien abgebildet. Einen Sonderfall stellt die geordnete B2-Phase dar, die als Ordnungsphase der A2-Struktur mit drei Untergittern modelliert wird. Rein stöchiometrische Phasen sind in der Notation daran zu erkennen, dass jedes Untergitter nur mit dem Basiselement besetzt ist und keine Lösung zwischen den Basiselementen vorliegt.

Tabelle 14: Inhalt und Aufbau der thermodynamischen Datenbank für das Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System

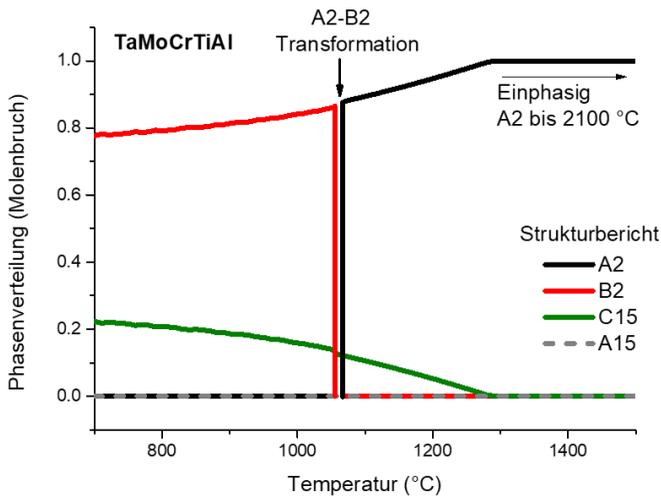
Phase	Strukturbericht	Prototyp	Untergitter
S, Schmelze			[(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al)]
α (Al), kfz	A1	Cu	[(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) ₁ :(Va) ₁]
α (Ti), hdp	A3	Mg	[(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) ₁ :(Va) _{0,5}]
α , Cr ₂ Nb/Cr ₂ Ta (Laves-Phase)	C15	MgCu ₂	[(Ta, Nb, Cr, Ti, Al) ₂ :(Ta, Nb, Cr, Ti, Al) ₁]
α_2 , Ti ₃ Al	D019	Ni ₃ Sn	[(Nb, Mo, Ti, Al) ₃ :(Nb, Mo, Ti, Al) ₁]
β , krz	A2	W	[(Ta, Nb, Mo, Cr, Al, Ti) ₁ :(Va) ₃]
β_0 , B2	B2	CsCl	[(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) _{0,5} :(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) _{0,5} (Va) ₆]
γ , TiAl	L10	AuCu	[(Nb, Mo, Ti, Al) ₂ :(Nb, Mo, Ti, Al)]
γ , Cr ₂ Nb/Cr ₂ Ta (Laves-Phase)	C14	MgZn ₂	[(Ta, Nb, Cr, Ti, Al) ₂ :(Ta, Nb, Cr, Ti, Al)]
δ , AlMo ₃	A15	Cr ₃ Si	[(Nb, Mo, Ti, Al) ₃ :(Nb, Cr, Al) ₁]
η , TiAl ₂	-	HfGa ₂	[(Nb, Ti, Al, Ta) ₂ :(Nb, Ti, Al, Ta)]
ζ , Ti ₂ Al ₅	-	Cu ₃ Pd	[(Al, Nb, Ta, Cr, Ti) ₂ :(Al, Nb, Ta, Cr, Ti) ₅]
Ti ₃ Al ₅	-	Ti ₃ Al ₅	[(Ti, Nb, Ta) ₃ :(Al) ₅]
ϵ , TiAl ₃ (h)	D022	TiAl ₃ (h)	[(Nb, Mo, Ti, Cr, Al) _{0,75} :(Nb, Mo, Ti, Cr, Al, Ta) _{0,25}]
ϵ , TiAl ₃ (l)	-	TiAl ₃ (l)	[(Nb, Ta, Mo, Ti, Cr, Al) _{0,75} :(Nb, Ta, Mo, Ti, Cr, Al) _{0,25}]
σ , Nb ₃ Al	D8b	σ CrFe	[(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) _{0,533} :(Ta, Nb, Ti) _{0,134} :(Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, Al) _{0,333}]
τ , Ti ₄ NbAl ₃	B82	Ni ₂ In	[(Al) ₃ (Nb) ₁ (Ti) ₄]
O1 (h) Ti ₂ NbAl	-	NaHg	[(Al, Nb, Ta, Ti) _{0,75} :(Al, Nb, Ta, Ti) _{0,25}]
O2 (r) Ti ₂ NbAl	-	NaHg	[(Al, Nb, Ti) _{0,50} :(Al, Nb, Ti) _{0,25} :(Al, Nb, Ti) _{0,25}]
Ta₃₉Al₆₉		Ta ₃₉ Al ₆₉	[(Al, Ta) _{0,6389} :(Al, Ta) _{0,3611}]
ϕ, Ta₄₈Al₃₈ (b)		Ta ₄₈ Al ₃₈	[(Al, Ta) _{0,8837} :(Al, Ta) _{1,1163}]
TiAl ₂		ZrGa ₂	[(TiAl ₂)]
Ti ₈ Al ₁₇			[(Ti ₈ Al ₁₇)]
CrAl ₄		Mn ₅₅ Al _{226,58}	[(CrAl ₄)]
Cr ₂ Al		AlCr ₂ -MoSi ₂	[(Cr ₂ Al)]
Cr ₂ Al ₁₁			[(Cr ₂ Al ₁₁)]
Cr ₂ Al ₁₃		Al ₄₅ V ₇	[(Cr ₂ Al ₁₃)]
Cr ₄ Al ₉		Cr ₄ Al ₉	[(Cr ₄ Al ₉)]
Cr ₅ Al ₈ (s1)			[(Cr ₅ Al ₈ (s1))]
Cr ₅ Al ₈ (s2)		Cu ₅ Zn ₈	[(Cr ₅ Al ₈ (s2))]
MoAl ₄		Al ₄ Mo	[(MoAl ₄)]
MoAl ₅		MoAl ₅	[(MoAl ₅)]
MoAl ₁₂		Al ₁₂ W	[(MoAl ₁₂)]
Mo ₃ Al ₈		Mo ₃ Al ₈	[(Mo ₃ Al ₈)]
Mo ₃₇ Al ₆₃			[(Mo ₃₇ Al ₆₃)]
MoCr ₂			[(MoCr ₂)]
NbAl ₄			[(NbAl ₄)]
NbAl ₅			[(NbAl ₅)]
NbAl ₁₂			[(NbAl ₁₂)]
Nb ₃ Al ₇			[(Nb ₃ Al ₇)]
Nb ₂₃ Al ₇₇			[(Nb ₂₃ Al ₇₇)]

Um die Natur der in den beiden quinären RHEAs: NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl gebildeten intermetallischen und geordneten Phasen zu verstehen, wurden thermodynamische Berechnungen mit der kommerziellen Software FactSage durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten mit der selbst entwickelten Datenbank (Details siehe Tabelle 14). In Abbildung 26 sind die stabilen Phasen in den Legierungen NbMoCrTiAl [Abbildung 26 (a)] und TaMoCrTiAl [Abbildung 26 (b)] zwischen 700 °C und 1500 °C dargestellt.

Aus den Berechnungen wird deutlich, dass bei beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl oberhalb von 1300 °C bzw. 1400 °C lediglich die A2-Phase (krz), bei niedrigeren Temperaturen jedoch auch komplexe intermetallische Phasen thermodynamisch stabil sind. So ist z. B. die Laves-Phase (C15-Typ) eine der stabilen intermetallischen Phasen, die in beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl auftritt, wobei die Lösungstemperatur in TaMoCrTiAl (1300 °C) deutlich höher ist als in der Nb-haltigen Legierung (1170 °C). Im Gegensatz dazu ist die A15-Phase nur in der NbMoCrTiAl-Legierung stabil und weist eine Lösungstemperatur von etwa 1200 °C auf. Darüber hinaus weisen die Berechnungen bei 1060 °C in beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl auf eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung von A2 zu B2 hin [siehe Abbildung 26 (a) und (b)]. Untersuchungen mittels einer dynamischen Differenzkalorimetrie von Chen et al. [110] konnten zeigen, dass eine A2-zu-B2-Transformation bei 1030 °C und 1109 °C für NbMoCrTiAl bzw. TaMoCrTiAl stattfindet. Die experimentell bestimmten A2-zu-B2-Übergangstemperaturen (T_{Trans}^{A2-B2}) stimmen gut mit den berechneten Temperaturen überein (siehe Abbildung 26).



(a)



(b)

Abbildung 26: Berechnete Gleichgewichtsphasenverteilung in Abhängigkeit zur Temperatur für (a) NbMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl. Die Berechnungen wurden mit der entwickelten thermodynamischen Datenbank (Tabelle 14) in Temperaturschritten von 10 °C bei einem Gesamtdruck von 1 atm durchgeführt.

6.1.2 Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank

Um die Phasenstabilität bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen zu validieren, wurden Proben der beiden Legierungen NbMoCrTiAl bzw. TaMoCrTiAl in einem Rohrofen in Ar-Atmosphäre bei 700 °C für 800 h, 800 °C für 300 h und 1000 °C für 100 h gegläht und anschließend mit Wasser abgeschreckt. An den so wärmebehandelten Proben wurden detaillierte Mikrostrukturuntersuchungen durchgeführt, die nachfolgend im Einzelnen vorgestellt und anschließend diskutiert werden.

NbMoCrTiAl

Nach den verschiedenen Wärmebehandlungen wurden Probenstückchen mithilfe eines Mörsers pulverisiert und anschließend mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht (siehe Abbildung 27). Die XRD-Analyse der Legierung im Ausgangszustand (Glühen bei 1300 °C für 20 h und Abkühlen im Ofen) zeigt Bragg-Reflexe, die auf eine geordnete B2-Kristallstruktur (CsCl-Prototyp) hinweisen [siehe Abbildung 27 (a)]. Nach der Wärmebehandlung bei 700 °C für 800 h zeigt das Röntgendiffraktogramm [siehe Abbildung 27 (b)] einen kleinen Reflex, der der Cr₂Nb-Laves-Phase (C14, hexagonal) zugeordnet werden kann. Bei höheren Glühtemperaturen, d. h. bei 800 °C und 1000 °C, ist in den Röntgendiffraktogrammen die Bildung einer A15-Al(Mo,Nb)₃-Phase und zweier Laves-Phasen (kubisch C15 und hexagonal C14) nachweisbar [siehe Abbildung 27 (c) und (d)].

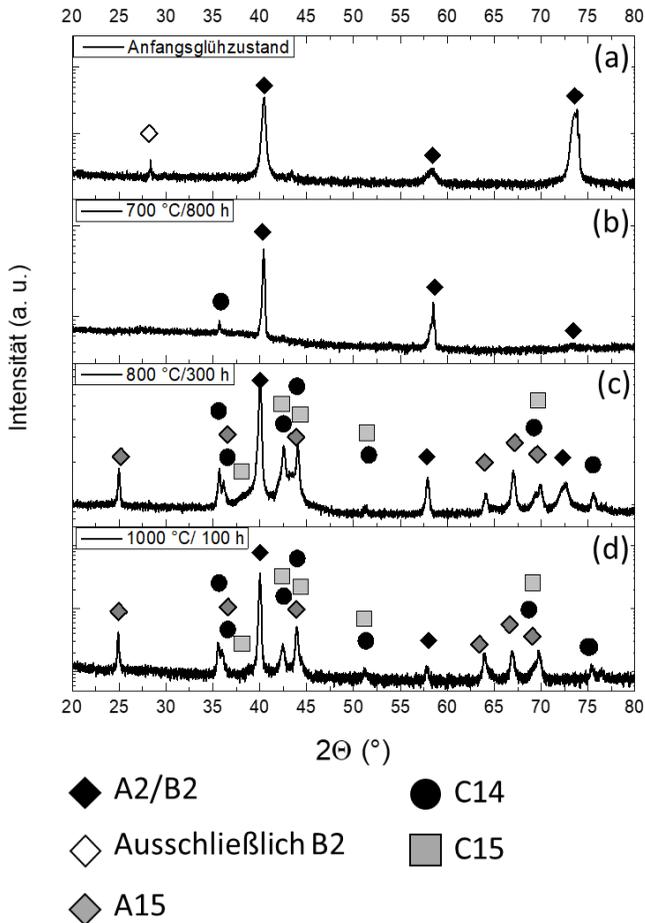


Abbildung 27: XRD-Messung von NbMoCrTiAl nach verschiedenen Glühbedingungen: (a) Ausgangsbedingung, (b) 700 °C für 800 h, (c) 800 °C für 300 h und (d) 1000 °C für 100 h

Um die Mikrostrukturen nach den verschiedenen Wärmebehandlungen zu charakterisieren, erfolgten REM-Untersuchungen. Wie in Abbildung 28 erkennbar, weist die Legierung NbMoCrTiAl im Ausgangszustand ein nahezu einphasiges Gefüge auf (siehe Abbildung 28). Lediglich eine geringe Menge an Cr_2Nb -Laves-Phase (dunkler Kontrast) und $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3\text{A15}$ -Phase (heller Kontrast) kann an den Korngrenzen beobachtet werden. Beide Phasen sind aufgrund ihres geringen Flächenanteils von deutlich weniger als 1% in

den XRD-Untersuchungen nicht nachweisbar [siehe Abbildung 28 (a)]. Die Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 700 °C/800 h [Abbildung 28 (b)] ähnelt der Mikrostruktur des Ausgangszustands. Während sich nach der Wärmebehandlung bei 700 °C/800 h der Phasenanteil (Flächenanteil) der A15-Phase nicht signifikant verändert hat, scheint der Flächenanteil der Laves-Phase angestiegen zu sein [siehe Abbildung 28 (b)]. Im Gegensatz dazu zeigen die Mikrostrukturuntersuchungen nach der Wärmebehandlung bei 800 °C/300 h deutlich, dass die Flächenanteile der Cr₂Nb-Laves-Phase und der A15-Phase zunehmen. In Abbildung 28 (c) sind zahlreiche Ausscheidungen, insbesondere kugelförmige A15-Partikel (heller Kontrast), sowohl an den Korngrenzen als auch in den Körnern zu erkennen. Nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C/100 h zeigt die Mikrostruktur signifikante Unterschiede zur Mikrostruktur im Ausgangszustand [vgl. Abbildung 28 (a) mit (d)]. Auf den REM-Aufnahmen ist die Bildung nadelförmiger Ausscheidungen, die dicht beieinanderliegen, an der A15-Phase (heller Kontrast) zu sehen. Die B2-Phase, die im Ausgangszustand die Matrix der Legierung bildet (mittelgrauer Kontrast), ist aufgrund der vielen feinen Ausscheidungen der A15-Phase nach der Wärmebehandlung vergleichsweise schwierig erkennbar.

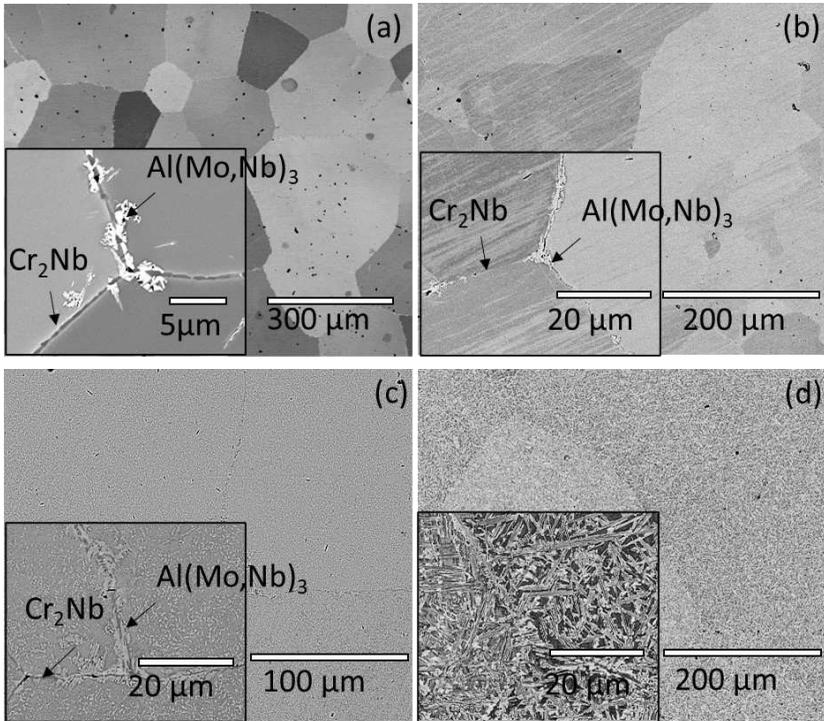


Abbildung 28: SEM-BSE-Aufnahmen von NbMoCrTiAl: (a) Anfangsglühzustand, (b) nach dem Glühen bei 700 °C/800 h, (c) nach dem Glühen bei 800 °C/300 h und (d) nach dem Glühen bei 1000 °C/100 h. Die Phase mit dem hellsten Kontrast ist Al (Mo, Nb)₃, während der dunkelste Kontrast Cr₂Nb zeigt. Die restlichen mittelgrauen Bereiche stellen die B2-Matrixphase dar.

Um die komplexe Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C/100 h eindeutig zu charakterisieren und die sich ausbildenden Phasen zu identifizieren, wurden EBSD-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 29). Die EBSD-Analyse an der Legierung NbMoCrTiAl nach dem Glühen bei 1000 °C für 100 h bestätigt das Ergebnis der Röntgendiffraktometrie [vgl. Abbildung 27 (d)] und offenbart deutlich Ausscheidungen der A15- und Laves-Phasen. Konkret können Laves-Phasen-Ausscheidungen mit der kubischen C15- sowie der hexagonalen C14-Modifikation identifiziert werden, während der Nachweis der dihexagonalen Modifikation zweifelhaft ist. Ferner ist, wie bereits in den REM-Aufnahmen zu erkennen war, der A15-Flächenanteil größer (27 %) als der Anteil der Laves-Phase (22 %).

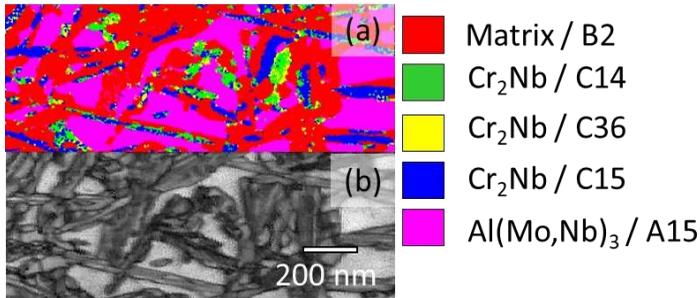


Abbildung 29: Ergebnisse der EBSD-Messungen an NbMoCrTiAl nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C für 100 h. (a) Phasenkarte mit Farbcode auf der rechten Seite und (b) EBSD-Bildaufnahme (IQ-Bild) des in (a) dargestellten Phasenkartenbereichs.

TaMoCrTiAl

Ähnlich wie bei NbMoCrTiAl erfolgten nach den verschiedenen Wärmebehandlungen XRD-Untersuchungen an der äquimolaren TaMoCrTiAl-Legierung, um die auftretenden Phasen zu identifizieren. In Abbildung 30 sind die entsprechenden Röntgendiffraktogramme von TaMoCrTiAl (a) im Ausgangszustand und nach den verschiedenen Wärmebehandlungen, d. h. bei (b) 700 °C/800 h, bei (c) 800 °C/300 h und bei (d) 1000 °C/100 h, veranschaulicht. In allen Röntgendiffraktogrammen lassen sich Bragg-Reflexe einer geordneten B2-Kristallstruktur (CsCl-Prototyp) nachweisen. Darüber hinaus kann die Cr_2Ta Laves-Phase mit hexagonaler C14-, kubischer C15- und dihexonaler C36-Modifikation identifiziert werden. Im Gegensatz zur NbMoCrTiAl-Legierung ist bei TaMoCrTiAl die Ausbildung einer äquivalenten A15-Phase, d. h. $\text{Al}(\text{Mo}, \text{Ta})_3$, nicht nachzuweisen.

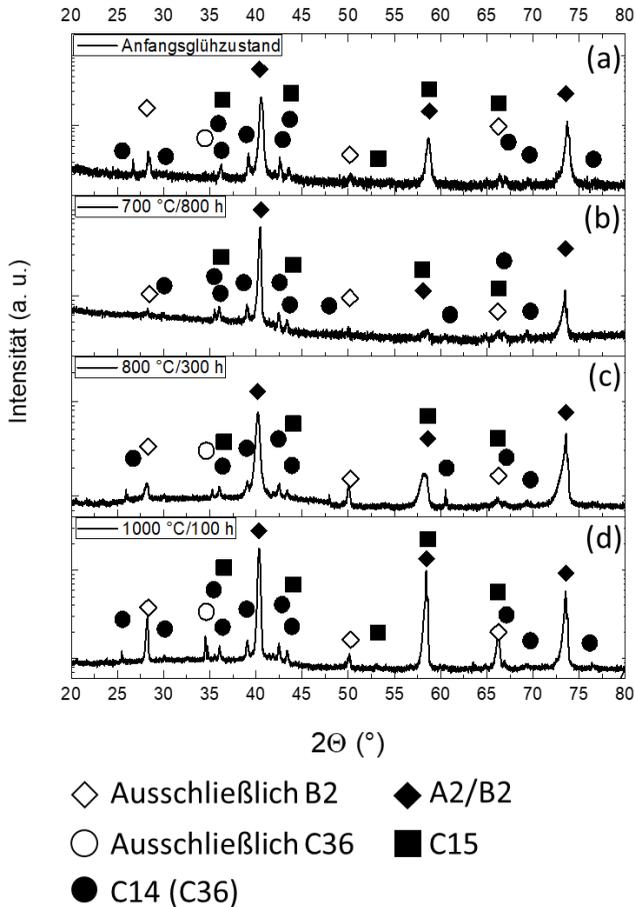


Abbildung 30: XRD-Messung von TaMoCrTiAl nach verschiedenen Glühbedingungen: (a) Ausgangsbedingung, (b) 700 °C/800 h, (c) 800 °C/300 h und (d) 1000 °C/100 h

In Abbildung 31 sind REM-Aufnahmen der Mikrostruktur von TaMoCrTiAl im (a) Ausgangszustand sowie nach den einzelnen Wärmebehandlungen, d. h. (a) bei 700 °C/800 h, (b) 800 °C/300 h und (c) 1000 °C/100 h dargestellt. Im Ausgangszustand ist neben der Matrix-Phase mit B2-Ordnung (mittelgrauer Kontrast) auch eine weitere Phase (heller Kontrast) erkennbar, die sich überwiegend an den Korngrenzen bildet. Aus den EDS-, EBSD- (hier nicht gezeigt) und XRD-Untersuchungen (siehe Abbildung 30) kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der Sekundärphase an den Korngrenzen um die

Cr_2Ta -Laves-Phase handelt, die sowohl mit C14- als auch C15-Modifikation auftritt. Die Mikrostruktur bleibt nach dem anschließenden Glühen bei $700\text{ °C}/800\text{ h}$ [siehe Abb. 6(b)] praktisch unverändert zum Ausgangszustand erhalten. Dies offenbart sich zum einen durch dem Flächenanteil der Laves-Phasen, der unverändert bleibt, zum anderen belegen die XRD-Messungen (vgl. Abbildung 30) und EDS-Untersuchungen (hier nicht gezeigt), dass sich nach der Wärmebehandlung bei $700\text{ °C}/800\text{ h}$ keine weiteren Phasen ausbilden. Bei höheren Wärmebehandlungstemperaturen, d. h. $800\text{ °C}/300\text{ h}$ und $1000\text{ °C}/100\text{ h}$, ist zu beobachten, dass zunehmend Laves-Phasen-Partikel im Korninneren der B2-Matrix ausgeschieden werden [vgl. Abbildung 31(c) und (d)]. Das Auftreten der drei Laves-Phasen-Modifikationen (C14, C15 und C36) wurde mittels XRD (Abbildung 30) und auch EBSD verifiziert (siehe Abbildung 32).

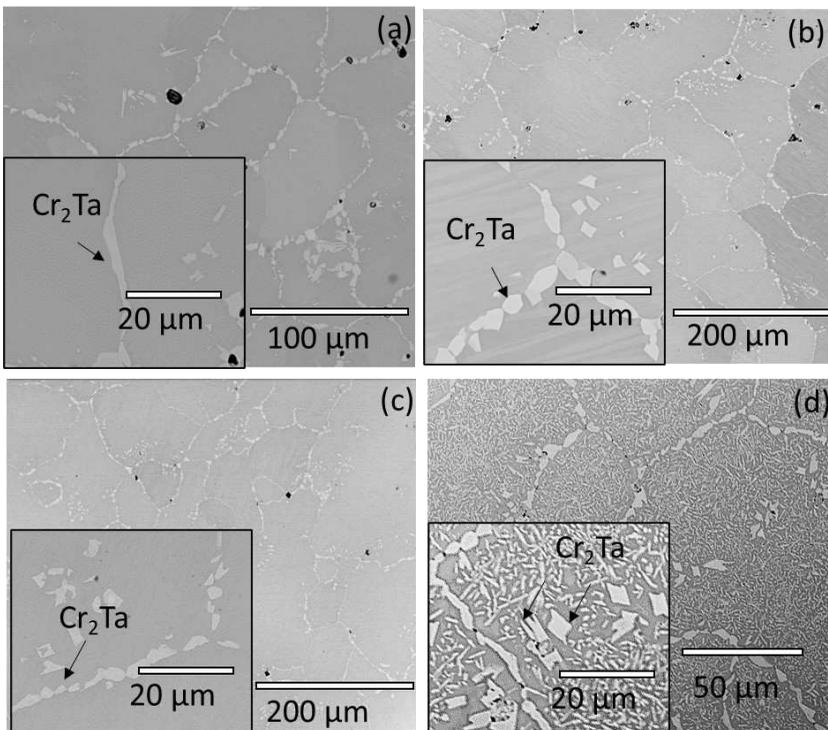


Abbildung 31: REM-Aufnahmen (BSE-Modus) von TaMoCrTiAl: (a) im Anfangsglühzustand, (b) nach dem Glühen bei $700\text{ °C}/800\text{ h}$, (c) nach dem Glühen bei $800\text{ °C}/300\text{ h}$ und (d) nach dem Glühen bei $1000\text{ °C}/100\text{ h}$

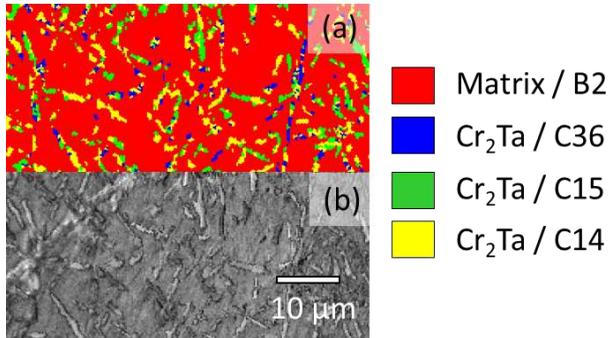


Abbildung 32: Ergebnisse der EBSD-Analyse an der Legierung TaMoCrTiAl nach dem Glühen bei 1000 °C für 100 h. (a) Phasenkarte mit dem entsprechenden Farbcode auf der rechten Seite und (b) Abbildung der EBSD-Bildgüte (IQ-Bild) des in (a) dargestellten Phasenkartenbereichs

Phasenbildung in NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl

Die experimentellen Ergebnisse legen dar, dass die Wärmebehandlung im Bereich moderater Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C dazu führt, dass sich in der Matrix und an den Korngrenzen bei beiden Legierungen TaMoCrTiAl und NbMoCrTiAl intermetallische Phasen ausbilden und sich die Mikrostruktur signifikant verändert. Die Berechnung der Gleichgewichtsphasenverteilungen in NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl mittels FactSage und der eigens entwickelten thermodynamischen Datenbank (vgl. Abbildung 26) befindet sich in guter Übereinstimmung mit den vorgestellten Mikrostrukturstudien für den Temperaturbereich von 700–1000 °C.

Für mögliche Anwendungen ist das Wissen über die Phasengleichgewichte in einem weiten Temperaturbereich unerlässlich, da die Bildung zusätzlicher, oft unerwünschter Phasen dramatische Ausfälle von technischen Komponenten bedingen kann. Thermodynamische Berechnungen erlauben es, die Phasenstabilitäten effizient in einem weiten Temperaturbereich zu berechnen und bei noch unerforschten Legierungssystemen eventuell notwendige Veränderungen an der chemischen Zusammensetzung im Voraus zu berechnen.

Die chemische Natur der intermetallischen Phasen, insbesondere die Elementteilung in diesen Phasen bei verschiedenen Temperaturen, wird in diesem Abschnitt diskutiert. Basierend auf diesen Informationen werden Schlussfolgerungen gezogen, die eine zuverlässige Unterdrückung der komplexen geordneten Phasen in den untersuchten RHEAs ermöglichen.

A15-Phase

Thermodynamische Berechnungen sollen zum Verständnis beitragen, welche Elemente eine stabilisierende Wirkung auf die A15-Phase haben.

Die chemische Zusammensetzung der A15-Phase (AlMo_3) ist für die Legierung $\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ mit variierendem Nb-Gehalt (mit $x = 0\text{--}20$ At. % Nb) in Abbildung 33 (a) dargestellt. Mit steigendem nominalen Nb-Gehalt nimmt der Nb-Anteil in der A15-Phase auf Kosten von Mo zu, während die Konzentrationen der restlichen Elemente unbeeinflusst bleiben. Mithin ist davon auszugehen, dass Nb Mo in der A15-Phase ersetzt. Des Weiteren zeigen die Berechnungen des A15-Phasenanteils gegenüber dem Nb-Gehalt in Abbildung 33(b), dass mit steigender Nb-Konzentration im Legierungssystem $\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ auch der A15-Phasenanteil zunimmt, was darauf hindeutet, dass Nb als starker Stabilisator dieser Phase fungiert. In mehreren Studien zum ternären Nb-Mo-Al-System, bspw. von Hunt et al. [167], wurde über die Lösung von Nb auf die Mo-Gitterplätze (Wyckoff-Position 6c) in der A15-Phase berichtet und geschlossen, dass Nb zu einer Stabilisierung dieser Phase führt. Laut den Berechnungen sowie EDS-Messungen (hier nicht gezeigt) ist der Cr-Gehalt in der A15-Phase sehr gering, und Cr scheint sich offenbar hauptsächlich in der Laves- oder B2-Phase zu lösen.

Die Ausbildung einiger Nb- und Mo-reicher A15-Phasen wie AlNb_3 oder Mo_3Si sollte bei Hochtemperaturlegierungen generell vermieden werden, da diese über schlechte mechanische Eigenschaften, d. h. eine hohe Sprödigkeit und hohe Spröd-Duktil-Übergangstemperatur [173,174] sowie geringe Oxidationsbeständigkeiten [173,175] verfügen. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich schlussfolgern, dass der Nb-Gehalt zur Unterdrückung der A15-Phase in dem Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al System entscheidend ist und im quinären System NbMoCrTiAl auf unter 10 At. % reduziert werden sollte. Bei Bedarf kann eine weitere Abnahme des A15-Phasenanteils durch eine gleichzeitige Reduktion der Al-, Mo- und Nb-Konzentrationen erreicht werden. Ferner kann Ta als effektiver Ersatz für Nb dienen, da in der Legierung TaMoCrTiAl keine A15-Phase beobachtet wurde.

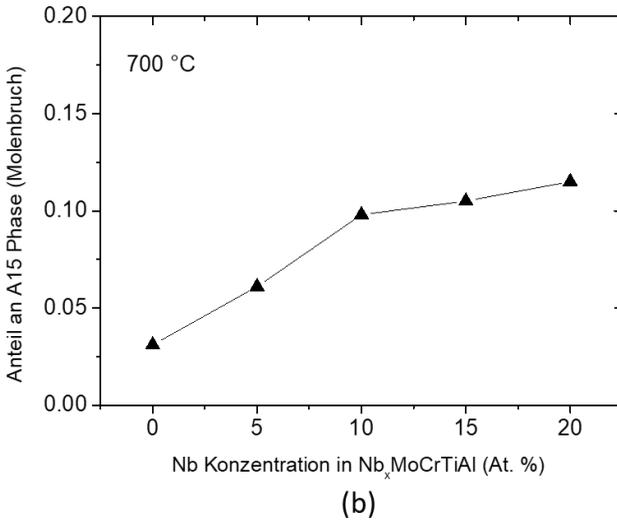
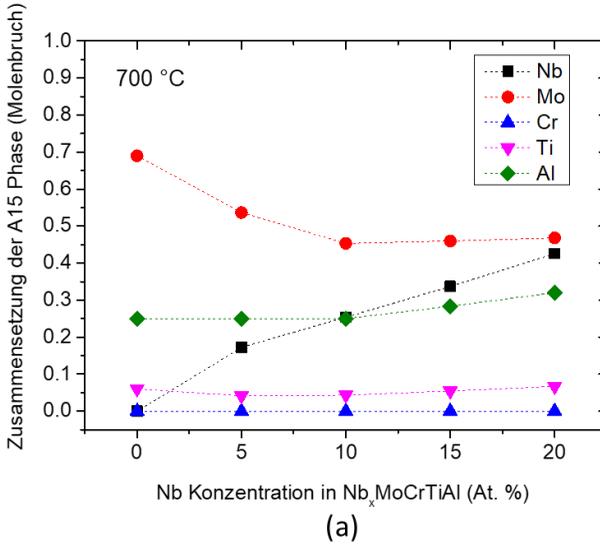


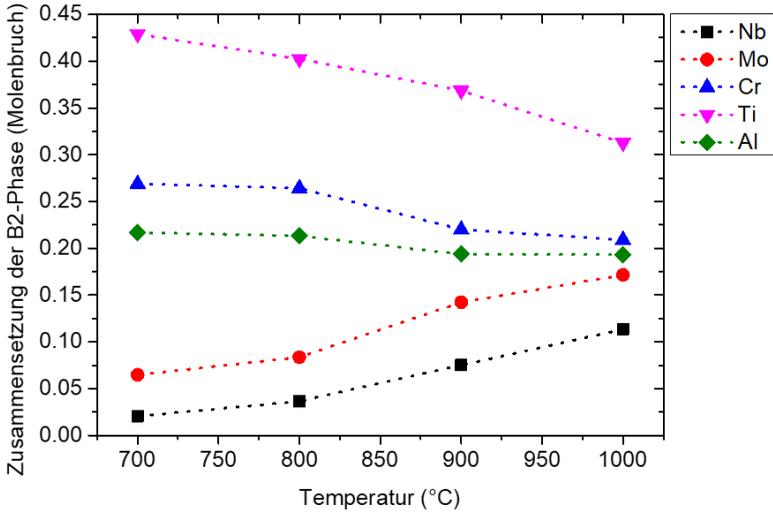
Abbildung 33: Einfluss von Nb auf die Bildung der A15-Phase: (a) Zusammensetzung der A15-Phase in den Legierungen $Nb_xMoCrTiAl$ mit $x = 0,5, 10, 15$ und 20 At. % bei 700 °C, (b) Molanteile der A15-Phase abhängig von der Nb-Konzentration im $Nb_xMoCrTiAl$ -System bei 700 °C. Beide Berechnungen gehen von einem äquimolaren Verhältnis zwischen Mo, Cr, Ti und Al aus.

B2-Phase

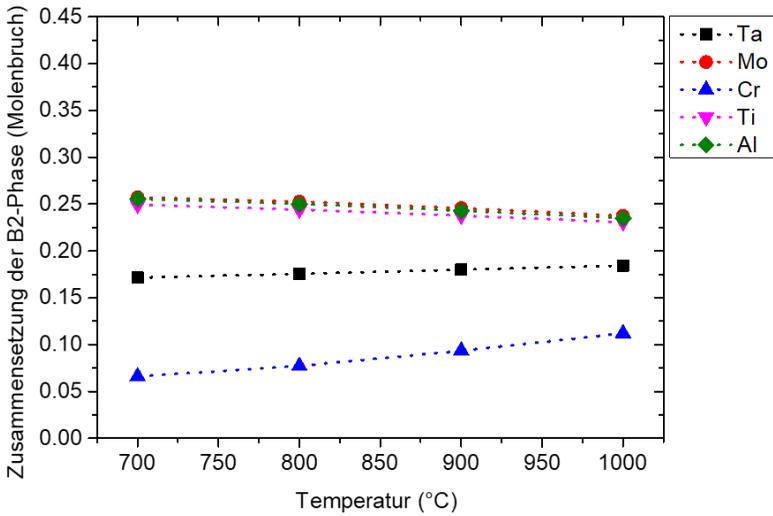
Legierungen, die eine Matrix aus geordneten B2-Phasen ausbilden, verfügen über eine sehr geringe Raumtemperaturduktilität, was auf die Inaktivität der $\langle 111 \rangle$ Gleitebenen oder die Bildung von Antiphasengrenzen zu begründen ist [176–178]. Über die geringe Duktilität der B2-Phase wurde bereits bei den verschiedensten Legierungen berichtet, z. B. TiAl-Basislegierungen [179], NiAl-Basislegierungen [176] und $\text{Al}_{0,5}\text{NbTa}_{0,8}\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Zr}$ [67]. In einer Studie von Chen et al. wurde das Ordnungsverhalten der B2-Phase verschiedener Legierungen aus dem Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System untersucht und aus den Ergebnissen geschlossen, dass die geringe Duktilität höchstwahrscheinlich auf das Vorhandensein einer Matrix mit B2-Ordnung zurückzuführen ist [110].

Um die Duktilität der Legierungen zu verbessern, benötigt es offensichtlich eine duktile Matrix mit einer ungeordneten $\text{krz}(A2)$ -Struktur. Zu diesem Zweck könnte bspw. die A2-zu-B2-Übergangstemperatur unter die möglichen Anwendungstemperaturen gesenkt werden. Thermodynamische Berechnungen ermöglichen es, die Zusammensetzung der B2-Phase zu verstehen und mögliche stabilisierende Elemente aufzuzeigen, woraus sich neue Legierungszusammensetzungen ableiten lassen.

Die berechneten chemischen Zusammensetzungen der B2-Phase in NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl zwischen 700 °C und 1000 °C wurden mit FactSage und der hier vorgestellten thermodynamischen Datenbank berechnet [siehe Abbildung 34 (a) und (b)]. Wie die thermodynamischen Berechnungen zeigen, sind die Ti- und Al-Konzentrationen der B2-Phase in beiden Legierungen – NbMoCrTiAl [Abbildung 34 (a)] und TaMoCrTiAl [Abbildung 34 (b)] – im Temperaturbereich von 700–1000 °C besonders hoch. Zudem ist der Anteil an Cr (27 At. %) in der B2-Phase in NbMoCrTiAl viel größer als in TaMoCrTiAl (7 At. %), während der Mo-Gehalt in TaMoCrTiAl höher ist. Die Ausbildung der intermetallischen Verbindungen mit abnehmenden Temperaturen (von 1000 °C bis auf 700 °C), d. h. $\text{Al}(\text{Mo}, \text{Nb})_3\text{-A15}$ -Phase und Cr_2Nb -Laves-Phase in NbMoCrTiAl bzw. Cr_2Ta -Laves-Phase in TaMoCrTiAl [siehe Abbildung 26 (a) und (b)], begründen die berechnete Reduktion des Nb- und Mo- [vgl. Abbildung 34 (a)] oder Ta- und Cr-Gehalts [vgl. Abbildung 34 (b)] innerhalb der B2-Phasen.



(a)



(b)

Abbildung 34: Zusammensetzung der B2-Phase im Temperaturbereich 700–1000 °C von (a) NbMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl

Um den Einfluss der einzelnen Elemente im System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al auf die Stabilität der B2-Phase zu bewerten, wurden die freien Bildungsenthalpien (theoretischer) binärer Verbindungen ($\Delta G_{i,j}^{B2}$) mit FactSage und der thermodynamischen Datenbank berechnet. Es ist zu beachten, dass die freie Bildungsenthalpie von gleichwertigen Verbindungen, d. h. $\Delta G_{i,j}^{B2}$ und $\Delta G_{j,i}^{B2}$, identisch ist und in Tabelle 15 nicht aufgeführt ist. Offensichtlich sind die freien Bildungsenthalpien der Al-haltigen binären Verbindungen aus dem Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System mit der B2-Phase mit am geringsten, was bedeutet, dass die thermodynamische Stabilität und damit die Bindungskräfte zwischen Al und den anderen Elementen mit am stärksten sind. Insbesondere die Verbindungen Ti:Al, Ta:Al und Nb:Al weisen (in dieser Reihenfolge) die höchsten thermodynamischen Stabilitäten auf. Im Gegensatz dazu sind die freien Bildungsenthalpien der verbleibenden Verbindungen entweder positiv oder nahe null, was bedeutet, dass diese Verbindungen nur eine geringe (z. B. Ta:Mo, Nb:Mo oder Ti:Mo) oder keine Stabilität (Ta:Cr, Nb:Cr) aufweisen und die Bindungskräfte sogar repulsiver Natur sind.

Tabelle 15: Freie Standardbildungsenthalpien (in kJ/Mol) für binäre Verbindungen i und j im Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System mit B2-Struktur ($\Delta G_{i,j}^{B2}$). Es ist zu beachten, dass $\Delta G_{i,j}^{B2}$ und $\Delta G_{j,i}^{B2}$ gleichwertig sind und daher nur Erstere unten aufgeführt sind. Die Berechnungen wurden mit FactSage unter Verwendung der in Tabelle 14 dargestellten, selbst entwickelten Datenbank durchgeführt.

Element (i)	Element (j)					
	Ta	Nb	Mo	Cr	Ti	Al
Al	-41.50	-39.47	-28.56	-20.74	-50.72	0
Ti	7.13	5.58	-0.37	10.60	0	
Cr	18.26	24.10	9.82	0		
Mo	-3.30	-3.43	0			
Nb	-3.43	0				
Ta	0					

Die Berechnung der Phasenverteilung von Al-reduzierten Varianten, d. h. TaMoCrTiAl_x und NbMoCrTiAl_x ($x = 0-20$ At. %) (hier nicht dargestellt), deutet ferner darauf hin, dass eine Reduktion von Al einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität der B2-Phase sowie auf die Übergangstemperaturen A2 zu B2 hat. Für TaMoCrTiAl₁₀ zeigen die Berechnungen bspw., dass die A2-zu-B2-Übergangstemperatur ($T_{Trans}^{A2-B2} = 700$ °C) deutlich niedriger ist als bei der äquimolare TaMoCrTiAl-Legierung [$T_{Trans}^{A2-B2} = 1060$ °C, siehe Abbildung 26 (b)]. Dessen ungeachtet offenbaren die thermodynamischen Berechnungen in TaMoCrTiAl₁₀ und NbMoCrTiAl₁₀ das Auftreten eines A2-/B2-Zwei-Phasen-Feldes anstelle eines einzelnen B2-Phasenfeldes.

Im Allgemeinen stimmen die Ergebnisse und die daraus entwickelten Schlussfolgerungen mit Erkenntnissen einiger experimenteller und theoretischer Studien zur B2-Phasenbildung

verschiedener Legierungssysteme überein. Die Bildung einer B2-geordneten Phase ist im binären Al-Ti-System nicht zweifelsfrei bekannt [180], jedoch haben zahlreiche Studien in ternären Systemen mit Ti und Al, z. B. Ti-Al-Cr und Ti-Al-Fe [181,182], die Existenz einer B2-Ordnung nachweisen können. Auch in vielen RHEAs, die Al, Ti, Zr und Nb enthalten, bilden sich Phasen mit B2-Ordnung aus [17]. In Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr [67,183] wurde bspw. die chemische Zusammensetzung der B2-Phase mittels Atomsonden-Tomografie (engl.: Atom Probe Tomographie, kurz: APT) untersucht. Die Ergebnisse konnten im Vergleich mit den anderen Legierungselementen deutlich höhere Konzentrationen von Al, Ti und Zr in der B2-Phase nachweisen. Aus diesen Erkenntnissen sowie der Tatsache, dass Ti und Zr zur gleichen chemischen Gruppe gehören (IV) und ihre chemische Natur miteinander vergleichbar ist, wurde geschlussfolgert, dass die B2-Ordnung wahrscheinlich auf die starken Bindungskräfte zwischen Al und Ti bzw. Zr zurückzuführen ist [67,183]. Basierend auf den in der Literatur berichteten experimentellen Untersuchungen sowie den vorgestellten thermodynamischen Berechnungen kann der Schluss gezogen werden, dass zur Senkung der A2-zu-B2-Übergangstemperatur eine Reduktion der Al-Konzentration im Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Legierungssystem sinnvoll ist und (möglicherweise) die Duktilität der untersuchten Legierungen, vor allem bei niedrigeren Temperaturen, verbessert.

Laves-Phase

Laves-Phasen besitzen bei Raumtemperatur lediglich eine sehr geringe Verformbarkeit, und ihre Bildung kann die Duktilität von Legierungen deutlich reduzieren [184,185]. Wie in Unterkapitel *Untersuchte Legierungssysteme* und zu Beginn von Abschnitt *Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank* bereits beschrieben wurde, konnte die Bildung der Laves-Phasen Cr₂Nb und Cr₂Ta überwiegend an den Korngrenzen in NbMoCrTiAl bzw. TaMoCrTiAl nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 31). Allgemein ist die Ausbildung spröder Phasen an den Korngrenzen bezogen auf die Zähigkeit von Legierungen besonders nachteilig, da bei mechanischer Belastung ein interkristalliner Bruch entlang der spröden Phasen möglich ist.

Um die Bruchzähigkeit der beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl zu erhöhen und die Anfälligkeit von interkristallinen Brüchen zu reduzieren, sollte demnach der Volumengehalt der Laves-Phase in beiden Legierungen generell reduziert werden. Thermodynamische Berechnungen können in diesem Zusammenhang Aufschluss über Laves-Phasen-bildende Elemente im System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al und deren kritischen Konzentrationen, die zur Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Laves-Phase erforderlich sind, geben.

Laves-Phasen treten, abhängig von den vorherrschenden physikalischen Bedingungen, in verschiedenen Modifikationen auf, die allgemein in den hexagonalen Hochtemperatur(C14)-, den kubischen Niedertemperatur(C15)- und den metastabilen dihexagonalen(C36)-Typ untergliedert werden können. Wie in Abschnitt *Betrachtung relevanter binärer und ternärer Subsysteme und Aufbau der Datenbank* erörtert, herrscht über die thermodynamische Stabilität der einzelnen Modifikationen in bestimmten Legierungssystemen noch Unklarheit [152–158]. Jüngste Veröffentlichungen zeigen, dass

die Phasen C14 und C36 im binären Cr-Nb-System nach dem Glühen nicht stabil sind, sondern nur als metastabile Phasen in Gusswerkstoffen [159] oder in Systemen höherer Ordnung vorliegen [151]. Für das Cr-Ta-System finden sich nur wenige Studien, die allerdings über das Auftreten beider Modifikationen C15 und C14 – je nach Temperatur – berichten [160,186].

Wie in den experimentellen Ergebnissen weiter oben dargestellt, lassen sich in beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl beide Laves-Phasen-Modifikationen (C14 und C15) belegen; die metastabile Modifikation C36 ist allerdings nur in TaMoCrTiAl nachweisbar (vgl. Abbildung 32). Aus den in Abbildung 26 (a) und (b) veranschaulichten Berechnungen geht indes hervor, dass im thermodynamischen Gleichgewicht lediglich der C15-Typ bei beiden Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl die stabile Modifikation im betrachteten Temperaturbereich repräsentiert. Vermutlich handelt es sich bei den anderen Modifikationen C14 und C36 um metastabile Phasen, die sich während des Abkühlvorgangs ausbilden. Zur vollständigen Umwandlung in den thermodynamisch stabilen C15-Typ sind vermutlich noch längere Glühzeiten, vor allem im niedrigeren Temperaturbereich von 700–800 °C, erforderlich.

Zur effektiven Reduktion des Cr₂Nb- bzw. Cr₂Ta-Laves-Phasen-Volumengehalts oder sogar zur vollständigen Unterdrückung ihrer Bildung erscheint die Reduktion des Cr-Gehalts aufgrund der Stöchiometrie am wirkungsvollsten. Mithilfe der thermodynamischen Datenbank kann der kritische Cr-Gehalt, der zur Ausbildung der Laves-Phase führt, für beide Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl berechnet werden. In Abbildung 35 (a) und (b) sind die Phasenteile von Cr₂Nb und Cr₂Ta (beide C15-Typ) in Abhängigkeit von der nominalen Cr-Konzentration in NbMoCr_xTiAl bzw. TaMoCr_xTiAl bei 700 °C dargestellt. Nach den Gleichgewichtsberechnungen ist die Bildung der Laves-Phase beim Legierungssystem NbMoCrTiAl bereits bei geringen Cr-Konzentrationen von 5 At. % thermodynamisch möglich, während im Legierungssystem TaMoCrTiAl etwas größere Cr-Konzentrationen von über 5 At. % zur Bildung vonnöten sind. Weitere Berechnungen (hier nicht dargestellt) zeigen, dass die Reduzierung der Ta- und Nb-Konzentration (zusätzlich zu Cr) die Menge der Laves-Phase weiter verringern kann.

Aus den Berechnungen lässt sich schlussfolgern, dass zur effektiven Reduktion der Laves-Phase die Konzentrationen von Cr und/oder Ta/Nb reduziert werden sollten. Wie nachstehend noch veranschaulicht werden wird, ist eine Reduktion dieser Elemente in Hinblick auf andere Werkstoffeigenschaften, z. B. auf die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit durch Bildung einer schützenden CrTaO₄-Deckschicht [93,101], zu diskutieren.

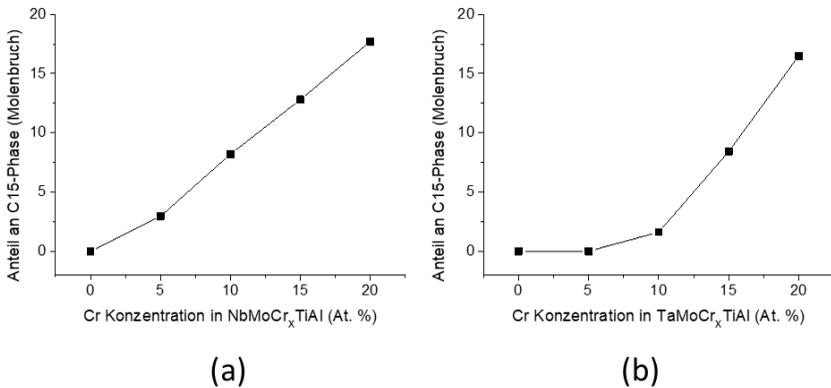


Abbildung 35: Einfluss von Cr auf die Stabilität der Laves-Phase bei 700 °C: (a) Phasenanteil von C15-Cr₂Nb in NbMoCrTiAl und von (b) C15-Cr₂Ta in TaMoCrTiAl. Es wurden äquimolare Konzentrationen von NbMoTiAl und TaMoTiAl angenommen.

6.2 Hochtemperaturkorrosionsverhalten refraktärer Mehrkomponentenlegierungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse zum Hochtemperaturoxidationsverhalten verschiedener ternärer, quaternärer und quinärer refraktärer Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al beschrieben. Die Mikrostrukturen wurden in Kapitel *Werkstoffe und experimentelle Methoden* beleuchtet. Das Ziel dieser Experimente besteht darin, das zugrundeliegende Oxidationsverhalten an Luft bei 900–1100 °C zu untersuchen. Studien bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C wurden vor allem bei TaMoCrTiAl durchgeführt, um die Oxidationsbeständigkeit mit einer Nickelbasissuperlegierung CMSX-4 zu vergleichen (siehe *Unterkapitel Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl bei ultrahohen Temperaturen*).

Im ersten Abschnitt *Oxidationsverhalten der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti* werden die Ergebnisse zu der einphasigen ternären 30Ta20Mo50Ti-Legierung bei 900–1100 °C an Luft präsentiert. In den darauffolgenden Abschnitten *Hochtemperaturkorrosion der quaternären Legierungen MoCrTiAl, TaMoCrAl und NbMoCrAl* und *Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl* wird auf die mehrphasigen quaternären und quinären Legierungen eingegangen. Im letzten Abschnitt *Effekt des Mikrolegierens mit Y sowie/oder Si auf das Oxidationsverhalten der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl* werden die Effekte einer Si- und Y-Zugabe zu den quinären Legierungen vorgestellt, mit dem Ziel, das Hochtemperaturoxidationsverhalten dieser Systeme zu verbessern.

6.2.1 Oxidationsverhalten der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti

Die Massenänderungen von 30Ta20Mo50Ti über die Zeit während einer Oxidation in Luft bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C sind in Abbildung 36 in (a) linearer und in (b) doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Die aus der (b) doppelt-logarithmischen Darstellung erhaltenen kinetischen Kenngrößen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Offensichtlich nimmt die Massenänderung mit zunehmender Oxidationstemperatur deutlich zu: So beträgt diese nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C lediglich 5 mg/cm², während bei 1000 °C und 1100 °C jeweils 35 mg/cm² und 65 mg/cm² zu beobachten sind. Auch die jeweiligen Verläufe der Massenänderungskurven unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 900 °C Oxidation weist die Legierung durchweg eine Massenänderungskinetik nach einem parabolischen Zeitgesetz auf ($u = 1,82$). Bei 1000 °C hingegen folgt die Massenänderung lediglich in den ersten 14,5 h einem parabolischen Zeitgesetz, allerdings mit einem geringeren Oxidationsexponent als bei 900 °C ($u = 1,52$). Im Anschluss wechselt die Oxidationskinetik von einem parabolischen hin zu einem linearen Zeitgesetz ($u = 0,82$). Bei 1100 °C wird in den ersten 8 h eine lineare Oxidationskinetik ($u = 1,05$) beobachtet, wobei die Kurve am Ende dieser Zeitperiode einen plötzlichen Massenverlust aufzeigt (vgl. Abbildung 36). Der Massenverlust lässt sich nur durch ein teilweises Abplatzen der Deckschicht erklären. Im Anschluss an diesen plötzlichen Massenverlust wird eine unetstetige Massenzunahme beobachtet, die nach 10 h Oxidation erneut einen plötzlichen Massenverlust aufzeigt. Nach 20 h Oxidation bleibt die Massenänderung indes konstant, was sich allein mit einer vollständigen Oxidation des Probenstücks erklären lässt. Aus den TG-Analysen lässt sich folgern, dass die Schutzwirkung der sich ausbildenden Deckschichten deutlich oberhalb von 900 °C abnimmt. Obwohl bei 1000 °C vermutlich anfangs noch schützende Deckschichten vorliegen, nimmt die Schutzwirkung nach 14,5 h merklich ab. Bei 1100 °C ist die Schutzwirkung der Deckschichten am geringsten, was sich durch die anfängliche lineare Oxidationskinetik und die mehrfachen plötzlichen Massenverluste schlussfolgern lässt.

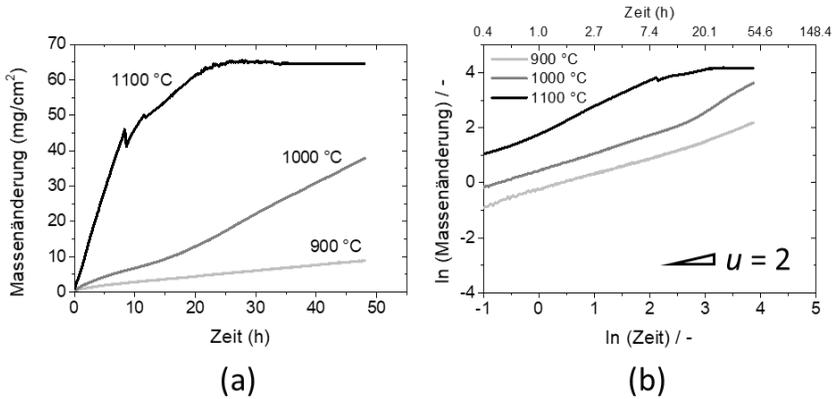


Abbildung 36: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von 30Ta20Mo50Ti, oxidiert bei Temperaturen von 900 °C, 1000 ° und 1100 °C in Luft. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurven aus (a) abgebildet.

Tabelle 16: Oxidationsraten-Exponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und Oxidationskonstanten (k_u), berechnet aus der in Abbildung 36 dargestellten Kurven für 30Ta20Mo50Ti

T (°C)	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u}\cdot\text{h}}$)
900	1,50	48,00	1,82	0,99	$6,59 \cdot 10^{-01}$
1000	1,60	14,45	1,56	0,99	1,91
	14,45	48,00	0,82	0,99	$7,60 \cdot 10^{-01}$
1100	1,50	8,00	1,05	0,99	6,68

In Abbildung 37 sind makroskopische Aufnahmen der Probenstücke nach den 48-stündigen Oxidationsversuchen bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (v. l. n. r.) in Luft dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind bei 900 °C und 1000 °C die oxidierten Proben noch intakt, während bei 1100 °C das Probenstück bereits vollständig durchoxidiert und aufgebrochen ist. Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich die Farbe der Oxidschicht von Gelb (innen) nach Braun-Orange (außen), wie in Abbildung 37 (r.) deutlich zu erkennen ist.

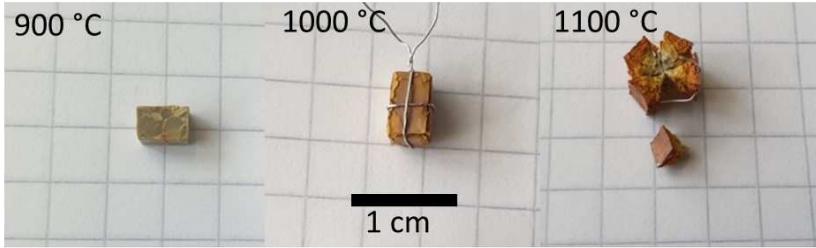


Abbildung 37: Makroskopische Aufnahmen der Probenstücke von 30Ta20Mo50Ti nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (v. l. n. r) in Luft.

Aus den Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie an den bei 900–1100 °C für 48 h in Luft oxidierten Proben (siehe Abbildung 38) geht hervor, dass die Deckschicht aus zwei oxidischen Phasen besteht, die der Kristallstruktur TiO_2 (Rutil) sowie Ta_2O_5 (orthorhombisch) entsprechen. Dessen ungeachtet sind Reste von MoO_3 identifizierbar, die als verbliebene lose Partikel auf der Oxidschicht zu finden sind.

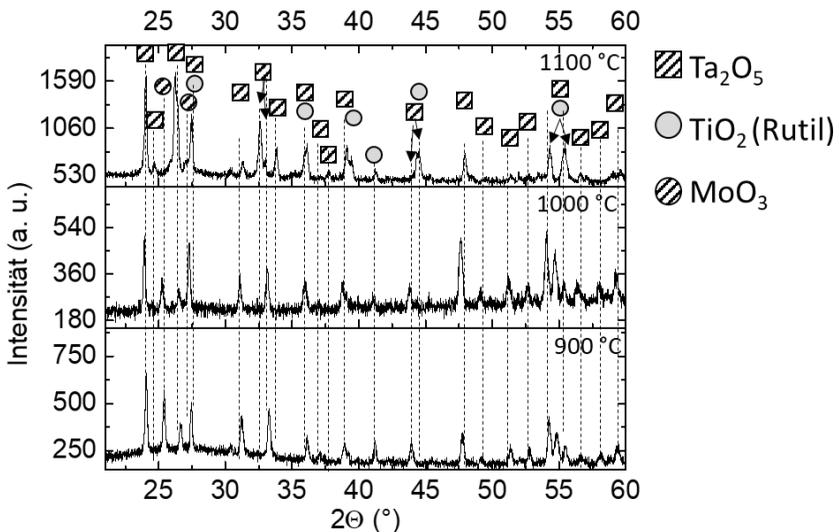


Abbildung 38: Röntgenpulverdiffraktogramm der Legierung TaMoTi oxidiert bei 900–1100 °C für 48 h in Luft.

In Abbildung 39 sind REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von 30Ta20Mo50Ti nach 48-stündiger Oxidation bei (a) 900 °C und bei (b) 1000 °C in Luft zu sehen. Die sich bei 900 °C ausbildenden Deckschichten sind im Vergleich zu den Deckschichten bei 1000 °C

Oxidation deutlich dünner und weisen weniger Risse auf, besitzen ansonsten jedoch eine vergleichbare Morphologie und Zusammensetzung. Wie in Abbildung 39 (c) erkennbar, verfügt die Deckschicht über eine feinkörnige Struktur von 50–500 nm, bestehend aus TiO_2 (Rutil) sowie Ta_2O_5 (orthorhombisch). Die EDS-Untersuchungen der beiden oxidischen Phasen offenbarten, dass es sich bei beiden Phasen um Mischoxide handelt, wobei die Ta_2O_5 -Phase einen Ta- und Ti-Gehalt von 17,98 At. % bzw. 12,01 At. % aufweist. Die TiO_2 -Phase besitzt hingegen nur geringe Mengen an Ta (4,49 At %) und deutlich größere Mengen an Ti (27,35 At. %). Der Mo-Gehalt in beiden Phasen ist mit weniger als 1 At. % stark reduziert.

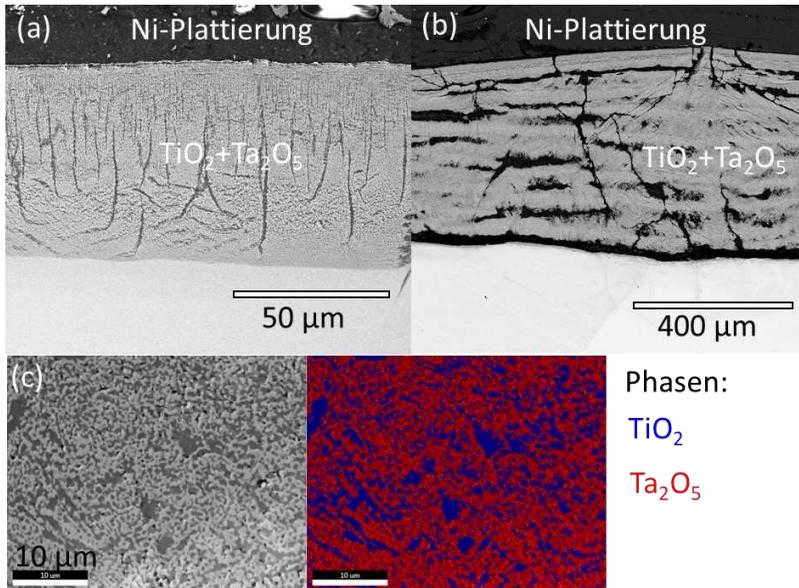


Abbildung 39: REM-Querschliffaufnahme (BSE-Modus) von 30Ta20Mo50Ti nach 48-stündiger Oxidation bei (a) 900 °C und bei (b) 1000 °C in Luft. In (c) sind eine Nahaufnahme der Oxidschicht sowie ein Phasen-Mapping nach 48-stündiger Oxidation bei 1000 °C dargestellt.

Die Morphologie und die Zusammensetzung der sich ausbildenden Deckschichten bei der Oxidation bei 1100 °C sind grundsätzlich vergleichbar mit den in Abbildung 39 gezeigten Querschliffaufnahmen, wobei das gesamte Probenstück durchoxidierte (vgl. Abbildung 37).

Zur weiteren Interpretation der Ergebnisse soll zunächst kurz auf das Oxidationsverhalten der reinen Elemente, d. h. Ta, Mo und Ti, eingegangen und schließlich die denkbaren Mechanismen der 30Ta20Mo50Ti-Legierung diskutiert werden. Bei den Elementen der IV(Ti, Zr, Hf)- und V(V, Nb, Ta)-Gruppe spielt die Löslichkeit der reaktiven Gase im

metallischen Substrat eine entscheidende Rolle in Bezug auf das Oxidationsverhalten [35]. Im Gegensatz zu den Elementen aus der VI-Gruppe (Cr, Mo, W) ist die Sauerstofflöslichkeit der Elemente der IV- und V-Hauptgruppe deutlich größer (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17: O-Löslichkeit bei 1000 °C in ausgewählten Metallen der IV-, V- und VI-Gruppe. Sauerstoff stabilisiert bei Konzentrationen oberhalb von 3 At. % die hdp-Kristallstruktur (α). Die O-Löslichkeit in den anderen Metallen ist bezogen auf die krz-Kristallstruktur (β).

Element/Gruppe	β -Ti/IV	α -Ti/IV	β -Ta/V	β -Mo/VI
O-Löslichkeit/At. %	3,0 [187]	33,2 [187]	2,85 [188]	0,03 [189]

In Abbildung 40 sind die linearen Massenänderungskurven bei der Oxidation von 30Ta20Mo50Ti im Vergleich zu den reinen Elementen Ta, Mo und Ti sowie zweier binärer Legierungen Ti-Ta und Ti-Mo bei 1000 °C in Luft veranschaulicht. Offensichtlich weist Ta im Vergleich zu den anderen Metallen und Legierungen die größten Massenzunahmen bei 900 °C und 1000 °C auf. Ta oxidiert in einem Temperaturbereich zwischen 800–1100 °C in O₂ bei 1 atm Druck anfangs kurzzeitig nach einer parabolischen, nachfolgend dann aber nach einer linearen Gesetzmäßigkeit. Zu Beginn der Oxidation ist zunächst die Sauerstoffaufnahme in der Randschicht geschwindigkeitsbestimmend und führt anschließend zur Bildung einer geschlossenen und schützenden Deckschicht aus Ta₂O₅. Aufgrund des großen molaren Volumens von Ta₂O₅ bewirken Wachstumsspannungen Rissbildung und ein Ablösen der Deckschicht, wodurch die Sauerstoffadsorption auf das metallische Substrat sehr stark zunimmt und die Oxidation nach einem linearen Zeitgesetz mit deutlich größeren Oxidationsraten voranschreitet [35].

Die Oxidation von Mo bedingt die Bildung von MoO₃, das oberhalb von 795 °C bei 1 atm Druck flüchtig ist und verdampft. Bei Mo-haltiger Ti-Legierung (8,1 At. % Mo-Anteil) ließ sich zeigen, dass oberhalb der Verdampfungstemperatur von MoO₃ deutlich größere Oxidationsraten messbar sind [190]. Des Weiteren besitzt Mo, wie auch die anderen Elemente der VI-Gruppe, extrem geringe Sauerstofflöslichkeiten und reduziert in Ti-Mo-Legierungen die Sauerstofflöslichkeit.

Ti weist ein ähnliches Oxidationsverhalten wie Ta auf. Ebenfalls wird bei einer Oxidation zwischen 900 °C und 1000 °C in Sauerstoff bei 1 atm Druck in den ersten Stunden eine parabolische Oxidationskinetik beobachtet, die im Laufe der Oxidation jedoch in eine lineare Oxidationskinetik übergeht. In den ersten Minuten der Oxidation sind zunächst die Sauerstoffaufnahme in der metallischen Randschicht und anschließend die Bildung einer TiO₂-Deckschicht mit Rutilstruktur auf der Oberfläche zu beobachten [191]. Die Diffusionsprozesse durch die TiO₂-Deckschicht werden bei Temperaturen unter 900 °C durch die Auswärtsdiffusion der Sauerstoffleerstellen bestimmt, während bei höheren Temperaturen vermutlich die Kationendiffusion dominiert [35,192]. Die Bildung kritischer Wachstumsspannungen führt im Laufe der Oxidation in der Deckschicht zur Rissbildung oder Delamination und schließlich zu einer Durchbruchoxidation mit linearer Oxidationskinetik (vgl. Abbildung 40) [193].

Ta scheint das Oxidationsverhalten von Ti-Legierungen deutlich zu verbessern. Wie in Abbildung 40 ersichtlich, oxidieren die Ta-haltigen Legierungen nach einem parabolischen Zeitgesetz und weisen mit wachsendem Ta-Gehalt (von 1,5 At. %, 5 At. % und 30 At. %) abnehmende Massenzuwächse auf, die deutlich geringer sind als von reinem Ti. Der Einfluss von Ta auf das Oxidationsverhalten kann in zwei wesentliche Effekte unterteilt werden: Zum einen haben mehrere Untersuchungen ergeben, dass die O_2 -Löslichkeit mit wachsendem Ta-Gehalt abnimmt, was vor allem mit der Stabilisierung der krz-Phase durch Ta begründet ist [194,195]. Ohne Ta wird in reinem Ti auch bei 1000 °C durch Sauerstofflösung die hdp-Phase stabilisiert, die allgemein eine deutlich größere O_2 -Löslichkeit besitzt als die krz-Kristallstruktur (vgl. Tabelle 17). Ein weiterer Effekt, der als Wagner-Hauffe-Mechanismus [196] bekannt ist, begründet die abnehmende Oxidationsgeschwindigkeit der Ta-haltigen Legierungen mit der abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit durch die mit Ta-dotierte Oxiddeckschicht [197]. Die Dotierung von Ta^{+5} führt, wie in Gl. (93) beschrieben, zu einer Reduktion der Sauerstoffleerstellen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff abnimmt.

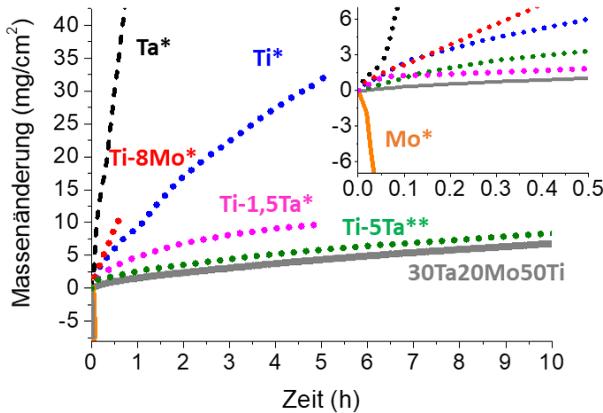
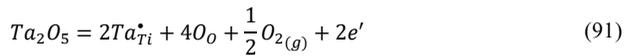


Abbildung 40: Lineare Massenänderungskurven der Legierung 30Ta20Mo50Ti (grau) im Vergleich zu Ta (schwarz) [198], Mo (orange) [199], Ti (blau) [197,200], einer Ti-Mo Legierung mit 8 At. % Mo (rot) [190] sowie zweier Ti-Ta-Legierungen mit 1,5 At. % Ta (magenta) [197] und 5 % Ta (oliv) [194] bei 1000 °C Oxidation in Luft bzw. (*) O_2 oder (**) Ar-20% O_2 bei 1 atm. Druck.



In Anlehnung an das Oxidationsverhalten der reinen Elemente und der binären Legierungen Ta-Ti und Ta-Mo lässt sich das Oxidationsverhalten von 30Ta20Mo50Ti, wie in Abbildung 41 veranschaulicht, interpretieren. Zu Beginn der Oxidation bilden sich die ersten Oxidkeime von TiO_2 und Ta_2O_5 aus, während Mo zu MoO_3 oxidiert und verdampft. Im weiteren Verlauf der Oxidation wachsen die Oxidkeime zu einer zweiphasigen Deckschicht zusammen. Die beiden oxidischen Phasen besitzen jeweils relativ große Anteile an Ti bzw. Ta, was aufgrund der großen Löslichkeit in beiden Oxiden [201] nachvollziehbar ist.

Die anfängliche Zeitperiode mit parabolischer Oxidationskinetik umfasst dabei die Lösung von Sauerstoff in der Legierung sowie nach Ausbildung der Deckschicht auch den Diffusionsvorgang durch die Deckschicht. Die Sauerstofflöslichkeit in der Legierung ist durch die große Konzentration an Mo (20 At. %) vermutlich geringer als in reinem Ti oder Ta (vgl. Tabelle 17), was die geringeren Oxidationsraten erklären könnte.

Im Laufe der Oxidation und mit Zunahme der Schichtdicke nehmen die Wachstumsspannungen in der Randschicht Metall/Oxid zu und führen letztendlich zur Rissbildung bzw. zum teilweisen Ablösen der Deckschicht. Ein vergleichbares Verhalten wird für Ti und Ta sowie ihre Legierungen beobachtet, allerdings tritt die Durchbruchoxidation bei 30Ta20Mo50Ti deutlich später und bei größeren Massenzuwächsen auf (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 40). In der Literatur ist bekannt, dass allgemein die plastische Verformbarkeit von Oxideckschichten bei hohen Temperaturen mit abnehmender Korngröße (Nabarro-Herring-Kriechen) zunimmt [202]. Der feinkörnige Aufbau der Deckschicht auf 30Ta20Mo50Ti könnte demnach eine größere plastische Verformbarkeit demonstrieren als die Deckschichten auf den reinen Metallen und den auftretenden Wachstumsspannungen länger standhalten, ohne aufzureißen. Höhere Oxidationstemperaturen führen zu einem schnelleren Deckschichtwachstum und zum schnelleren Erreichen der kritischen Wachstumsspannungen, die eine Durchbruchoxidation bewirkt.

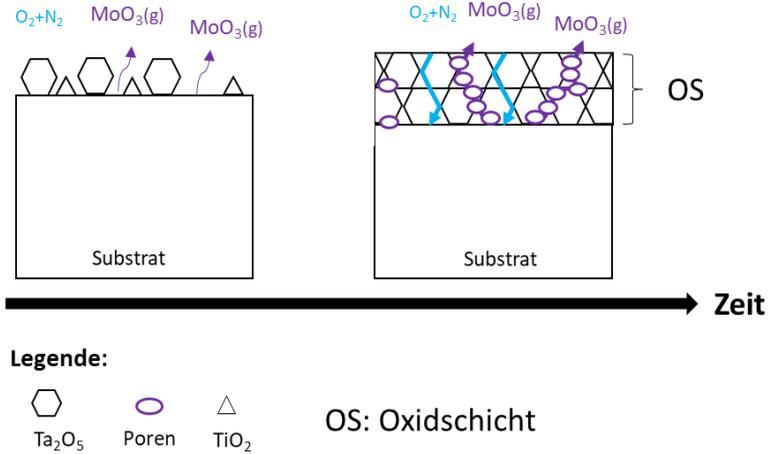


Abbildung 41: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens von 30Ta20Mo50Ti bei 900–1100 °C in Luft

Aus den Untersuchungen lassen sich die folgenden Aspekte schlussfolgern:

- Die 30Ta20Mo50Ti-Legierung oxidiert bei Temperaturen 900 °C durchweg mit einer parabolischen Oxidationskinetik. Bei höheren Temperaturen und längeren Oxidationszeiten nimmt die Oxidationskinetik deutlich zu und führt zur Bildung sehr dicker und nichthaftender Deckschichten.
- Die sich ausbildenden Deckschichten besitzen eine feinkörnige Mikrostruktur bestehend aus TiO_2 (Rutil) sowie Ta_2O_5 (orthorhombisch). Die TiO_2 -Phase weist Ta-Konzentrationen von im Schnitt knapp 5 At. % auf, während in Ta_2O_5 12 At. % Ti nachweisbar sind.
- Die im Vergleich zu den reinen Elementen geringeren Oxidationsraten der ternären Legierung lassen sich zum einen vermutlich anhand der verminderten O-Löslichkeit in der krz-Matrix durch den hohen Mo-Anteil (20 At. %) erläutern. Zum anderen könnte in der TiO_2 -Phase die Dotierung mit Ta für eine Reduktion der Sauerstoffleerstellen führen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch die Deckschicht vermindert wird.
- Der Übergang zu einer linearen Oxidationskinetik resultiert aus der Bildung von Rissen durch auftretende Wachstumsspannungen. Die Zeitperiode mit parabolischer Oxidationskinetik ist bei 900 °C und 1000 °C deutlich länger als bei reinem Ti oder Ta. Die besonders feinkörnige Mikrostruktur der Deckschicht kann sich bei auftretenden Wachstumsspannungen besser plastisch verformen als die hochporösen Deckschichten, die sich auf den Reinetallen ausbilden, erlaubt jedoch auch schnelle Diffusionswege für Sauerstoff.

In den nachfolgenden Abschnitten wird das Oxidationsverhalten von drei quaternären Legierungen des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems bei 1000 °C und 1100 °C in Luft vorgestellt.

6.2.2 Hochtemperaturkorrosion der quaternären Legierungen MoCrTiAl, TaMoCrAl und NbMoCrAl

Zu Beginn des Abschnitts werden die jeweiligen Oxidationskinetiken der drei Legierungen gegenübergestellt und miteinander verglichen. Darauf folgend werden die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der sich bildenden Deckschichten anhand ausgewählter Ergebnisse präsentiert und der zugrundeliegende Oxidationsmechanismus diskutiert.

6.2.2.1 Oxidationskinetik bei 1000 °C und 1100 °C in Luft

In Abbildung 42 ist die lineare Auftragung der Massenänderung über die Zeit der Legierungen MoCrTiAl, NbMoCrAl und TaMoCrAl bei isothermer Oxidation an Luft bei (a) 1000 °C und bei (b) 1100 °C veranschaulicht. Wie in den Gleichungen (80)–(82) in Abschnitt *Oxidationsmechanismen und Zeitgesetze* näher erläutert, lässt sich anhand einer doppelt-logarithmische Darstellung der Massenänderung über die Zeit die Exponentialrate (u) und die Oxidationskonstante (k_u) herleiten; diese sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Die thermogravimetrischen Analysen der Legierung MoCrTiAl bei 1000 °C in Luft (Abbildung 42) zeigen Perioden mit drei unterschiedlichen Trends: (i) anfänglicher Massengewinn gemäß linearer Oxidationskinetik bis 13,5 h, (ii) eine Periode mit starkem Massenverlust ($t_1-t_2=13,5\text{ h} - 24,5\text{ h}$), gefolgt von einer erneuten (iii) Massenzunahme mit komplexer Oxidationskinetik. Bei 1100 °C [Abbildung 42 (b)] kann in den ersten zwei Stunden eine starke Massenzunahme beobachtet werden. Darauf folgt eine Periode mit einer Massenabnahme und anschließend einer erneuten Massenzunahme. Im weiteren Verlauf der Oxidation von MoCrTiAl bei 1100 °C sind sowohl ein stetiger als auch mehrmals ein plötzlicher, abrupter Massenverlust zu erkennen. Während der stetige Massenverlust aus der Verdampfung von flüchtigem MoO₃ stammt, sind die sprunghaften Massenverluste nur durch ein teilweises Abplatzen der Deckschichten zu erklären. Eine aussagekräftige Oxidationskinetik lässt sich für MoCrTiAl aufgrund des komplexen Verlaufs der Massenänderung bei 1100 °C nicht ermitteln.

Bei NbMoCrAl ist die Massenzunahme bei 1000 °C bis etwa 7,6 h deutlich geringer als von MoCrTiAl (vgl. Tabelle 18). Darüber hinaus erfolgt die Massenänderung im Intervall $t_1 - t_2 = 0,4\text{ h} - 7,6\text{ h}$ nach einer parabolischen Gesetzmäßigkeit ($u = 2,08$), die im Allgemeinen ein Indiz für eine geschlossene und schützende Oxideckschicht ist. Nach 7,6 h Oxidation steigen allerdings die Massenänderung und die Oxidationsrate deutlich an und übertreffen die von MoCrTiAl, wie in Abbildung 42 (a) zu sehen ist. Nach 24 h Oxidation wird nur noch ein stetiger Massenverlust beobachtet. Bei 1100 °C ist ein lineares Oxidationsverhalten bis zu 35 h zu erkennen. Nach 35 h kann ein plötzlicher Massenverlust beobachtet werden, der auf ein Abplatzen von Deckschichten hinweist. Im Anschluss erfolgt eine weitere Massenzunahme mit linearer Oxidationskinetik.

Interessanterweise zeigt TaMoCrAl im Vergleich zu den anderen Legierungen einen deutlich höheren Oxidationswiderstand bei 1000 °C in Luft. Während der ersten 48 h

Oxidation können sehr geringe Massenänderungen beobachtet werden. Die Massenänderung lässt sich dabei zunächst mit einer quaternären ($u = 4,35$) und anschließend nach 3,5 h mit einer parabolischen Gesetzmäßigkeit ($u = 2,08$) beschreiben. Nach 48 h Oxidation ist ein abrupter Anstieg der Massenänderung und der Oxidationsrate bis 72 h zu beobachten. Im Anschluss daran ist eine stetige Massenabnahme bis Versuchsende zu erkennen. Nach Versuchsende wurde festgestellt, dass das metallische Substrat von TaMoCrAl vollständig durchoxidierte. Bei 1100 °C Oxidation in Luft ist bis zu 48 h ebenfalls ein deutlich geringerer Massenzuwachs als bei den anderen beiden Legierungen zu beobachten [vgl. Abbildung 42 (b)]. Die Oxidation folgt bis zu 14,5 h einem parabolischen Zeitgesetz ($u = 2,05$) mit höheren Oxidationsraten ($k_{u=2} = 1,34 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mg}^2}{\text{cm}^4 \cdot \text{h}^2}$) als bei 1000 °C ($k_{u=2} = 7,96 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}^2}{\text{cm}^4 \cdot \text{h}^2}$). Nach 14,5 h Oxidation – deutlich früher als bei 1000 °C – werden ein Wechsel der Oxidationskinetik von einer parabolischen Gesetzmäßigkeit hin zu einer linearen Gesetzmäßigkeit sowie ein Anstieg der Massenänderungsgeschwindigkeit beobachtet; dies deutet auf ein Versagen der Schutzwirkung der Deckschicht nach 14,5 h hin.

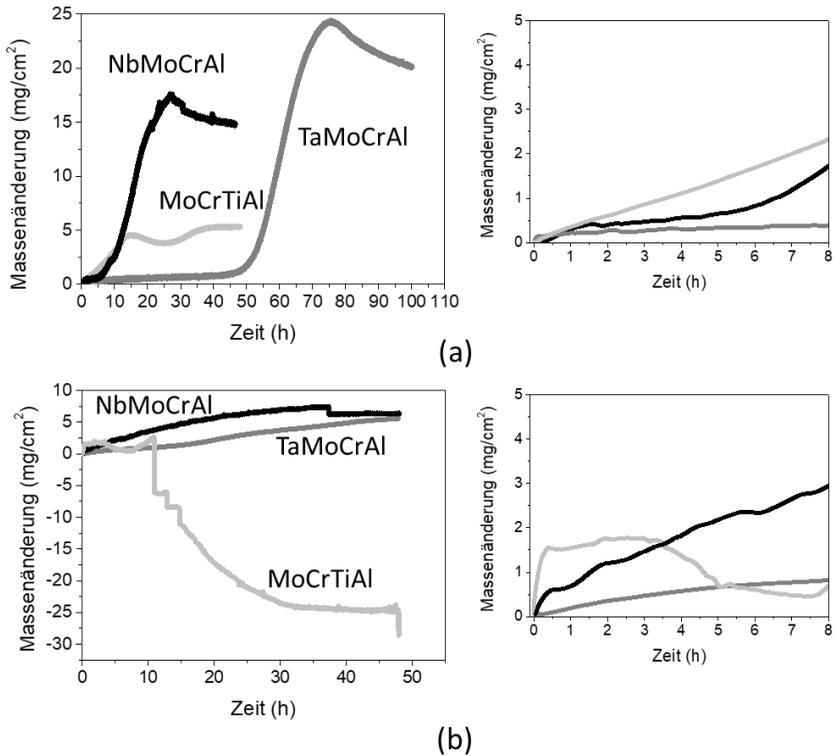


Abbildung 42: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von MoCrTiAl, NbMoCrAl und TaMoCrAl, oxidiert bei (a) 1000 °C und bei (b) 1100 °C in Luft. In den Abbildungen rechts ist jeweils eine Ausschnittsvergrößerung der ersten 8 h der Oxidation dargestellt.

Tabelle 18: Oxidationsraten-Exponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und Oxidationskonstanten (k_u), berechnet aus den in Abbildung 42 dargestellten Kurven.

Legierung	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u}\cdot\text{h}}$)
$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$					
MoCrTiAl	0,11	13,50	1,05	0,99	$3,14 \cdot 10^{-01}$
NbMoCrAl	0,40	7,60	2,08	0,95	$6,95 \cdot 10^{-02}$
	7,60	24,00	0,30	0,99	$1,12 \cdot 10^{-01}$
TaMoCrAl	0,40	3,00	4,35	0,96	$1,91 \cdot 10^{-04}$
	3,00	48,00	2,08	0,99	$7,96 \cdot 10^{-03}$
$T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$					
MoCrTiAl	-	-	-	-	-
NbMoCrAl	1,50	23,00	1,42	0,99	$8,90 \cdot 10^{-01}$
	2,00	14,50	2,05	0,99	$8,70 \cdot 10^{-02}$
TaMoCrAl	14,50	48,00	1,07	0,99	$1,34 \cdot 10^{-01}$

6.2.2.2 Mikrostruktur und Chemie der Oxideckschichten

Zur Identifizierung der sich bildenden Korrosionsprodukte wurden neben Röntgendiffraktogrammen auch Mikrostrukturuntersuchungen am REM mit EDS-Analysen durchgeführt. In Abbildung 43 sind die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie von (a) TaMoCrAl, (b) NbMoCrAl und (c) MoCrTiAl nach 48-stündiger Oxidation in Luft bei 1000 °C veranschaulicht.

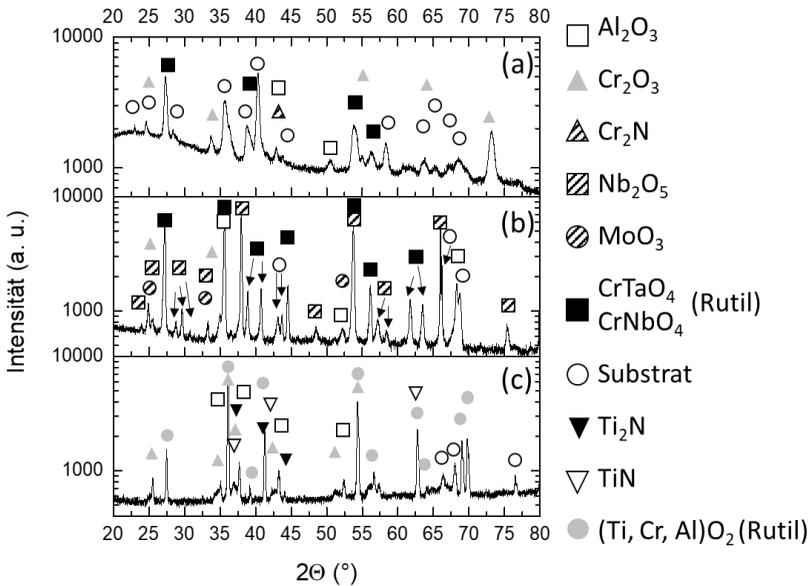


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramm von (a) TaMoCrAl, (b) NbMoCrAl und (c) MoCrTiAl nach 24 h Oxidation bei 1000 °C in Luft

Aus der Kombination von mikroskopischen Analysen am REM (siehe Abbildung 44) und der Röntgendiffraktometrie wurde festgestellt, dass sich bei 1000 °C in Luft eine komplexe mehrphasige Deckschicht auf MoCrTiAl ausbildet. Wie in Abbildung 44 zu erkennen ist, besteht der äußere Teil der Oxidschicht im Allgemeinen aus TiO_2 , Cr_2O_3 und Al_2O_3 . Neben reinem TiO_2 ist zudem ein Mischoxid $[(\text{Ti, Cr, Al})\text{O}_2]$ identifiziert worden, das ebenfalls in einer Rutilstruktur aufwächst. EDS-Punktanalysen (hier nicht dargestellt) zeigten, dass Ti mit etwa 30 At. % den Hauptanteil dieser Phase ausmacht, wohingegen Cr und Al in etwa äquimolar mit 7 At. % vorliegen und der Mo-Gehalt stark reduziert ist (unter 3 At. %). Mo-Anreicherungen sind indes deutlicher an der Oxid-Metall-Grenzfläche nachweisbar. Darüber hinaus wurden MoO_3 -Partikel im Ofen nachgewiesen, die durch die Sublimation während der thermogravimetrischen Analyse im Ofen an kühleren Stellen kondensierten.

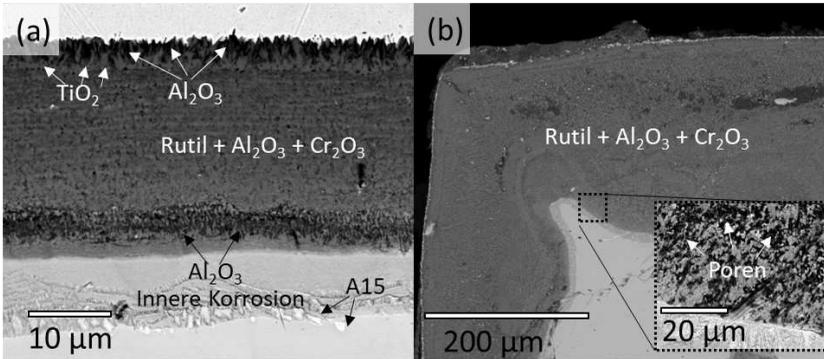


Abbildung 44: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von MoCrTiAl nach (a) 3 h und (b) 24 h Oxidation in Luft bei 1000 °C

Die Oxiddeckschichten, die sich während der Oxidation bei 1100 °C bilden (Abbildung 45), sind deutlich dicker als bei Oxidation bei 1000 °C, allerdings von vergleichbarer chemischer Zusammensetzung. In den EDS-Elementverteilungsbildern ist der mehrphasige Aufbau, bestehend aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und Mischoxiden, zu erkennen. Die Mischoxide besitzen ebenfalls eine Kristallstruktur vom Rutil-Typ und neben Ti auch größere Mengen an Cr und Al (7,5 At. % bzw. 6,2 At. %). Der Mo-Gehalt ist mit etwa 3 At. % in der Deckschicht kaum nachweisbar.

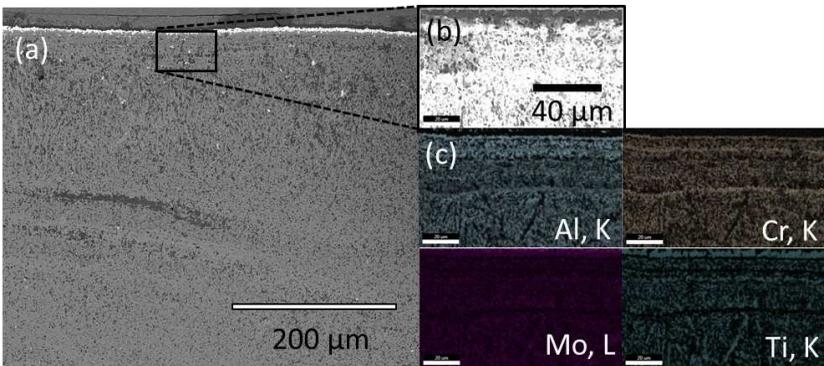
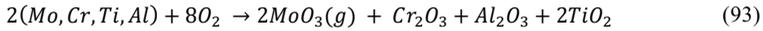


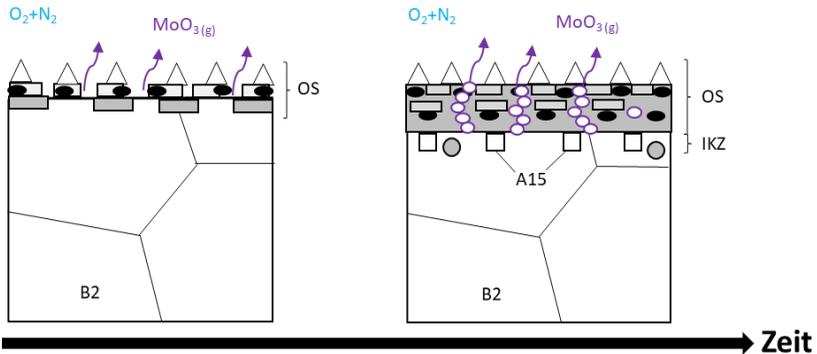
Abbildung 45: REM-Querschliffaufnahme (a) BSE-Modus und (b) Nahaufnahme im SE-Modus von MoCrTiAl nach 48 h Oxidation bei 1100 °C in Luft. In (c) sind EDS-Elementverteilungsbilder aus dem Bereich (b) zu sehen.

Das Oxidationsverhalten von MoCrTiAl bei 1000 °C und 1100 °C in Luft lässt sich, wie in Abbildung 46 dargestellt, interpretieren. Zu Beginn der Oxidation bilden sich auf der metallischen Oberfläche zunächst diverse Oxide von den jeweiligen Legierungselementen

[vgl. Gl. (93)]. Das flüchtige MoO_3 , das bei $790\text{ }^\circ\text{C}$ bereits verdampft [82], behindert das Zusammenwachsen der Oxidkeime zu geschlossenen Deckschichten und sorgt für eine allgemein große Porosität der Oxidschicht.



Im weiteren Verlauf der Oxidation bildet sich unterhalb der ersten äußeren Schicht eine Mischoxidschicht mit einer Rutilstruktur, vor allem bestehend aus Ti und in geringeren Mengen aus Cr bzw. Al, aus. Die Bildung schützender, geschlossener Al_2O_3 - oder Cr_2O_3 -Deckschichten wurde nicht beobachtet, obwohl die Konzentration mit jeweils 25 At. % vergleichsweise groß ist. Stattdessen lassen sich in der Mischoxidschicht kleinere Körner (50–100 nm) von Cr_2O_3 und Al_2O_3 identifizieren. Die große Dominanz dieses Mischoxids sowie die Löslichkeit von Cr und Al in diesem Oxid scheinen die Ausbildung geschlossener Al_2O_3 - oder Cr_2O_3 -Deckschichten zu behindern. Ein ähnliches Verhalten ist bei TiAl-Legierungen zu beobachten, bei denen sich ebenfalls eine mehrphasige Deckschicht aus TiO_2 (Rutil-Typ)- sowie Al_2O_3 -Ausscheidungen ausbildet [203]. Die Ausbildung einer schützenden Al_2O_3 -Schicht erfordert bei diesen Legierungssystemen große Mengen an Al, da sich ansonsten aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit von TiO_2 keine geschlossene Al_2O_3 -Schicht auszubilden vermag. Unterhalb der Oxidschicht, in der Inneren Korrosionszone, lassen sich neben TiN / Ti_2N auch einzelne Partikel der AlMo_3 A15-Phase finden. Diese Ausbildung der A15-Phase resultiert vermutlich infolge der starken Auswärtsdiffusion von Ti und Cr aus dem Randbereich der B2 Mischkristallmatrix, wodurch die Konzentration von Al und Mo ansteigt und ein verändertes Phasengleichgewicht mit B2- und A15-Phase vorliegt.



Legende:

					
Rutil-Mk: (Ti, Cr, Al) O ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Poren	TiN/Ti ₂ N	TiO ₂

IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 46: Oxidationsverhalten von MoCrTiAl bei 1000 °C und 1100 °C in Luft

In Abbildung 47 sind die REM-Querschliffaufnahmen von NbMoCrAl nach (a) 3 h und (b) 24 h Oxidation bei 1000 °C in Luft veranschaulicht. Nach 3 h Oxidation besteht die ca. 4,6 µm dicke mehrphasige Oxidschicht im Wesentlichen aus Mischoxiden des Rutil-Typs (CrNbO₄) und Nb₂O₅ sowie Cr₂O₃. In der Deckschicht sind ferner feine Ausscheidungen von Al₂O₃ erkennbar, die keine geschlossene Schicht ausbilden [siehe Abbildung 47 (a)]. Unterhalb der Oxiddeckschicht wurden darüber hinaus Ausscheidungen von Al₂O₃ und Cr₂N identifiziert, die sich im Allgemeinen an den Phasengrenzen und innerhalb der Körner der Cr₂Nb-Laves-Phase befinden [siehe Abbildung 47 (a)]. Nach 24-stündiger Oxidation [siehe Abbildung 47(b)] hat die Schichtdicke deutlich zugenommen und weist an mehreren Stellen, u. a. an der Oxid-Metall-Grenzfläche, deutliche Risse auf. Die Deckschicht besitzt eine mehrlagige Struktur, bestehend aus den Mischoxiden des Rutil-Typs, Cr₂O₃ und Nb₂O₅ sowie in den Zwischenlagen Al₂O₃, das als dunkler Kontrast in Abbildung 47 (b) gut zu erkennen ist. Nach 48-stündiger Oxidation im Anschluss an die TG-Analyse (vgl. Abbildung 42) tritt zutage, dass die gesamte Probe von NbMoCrAl durchoxidiert ist und kein Restmetall erhalten blieb.

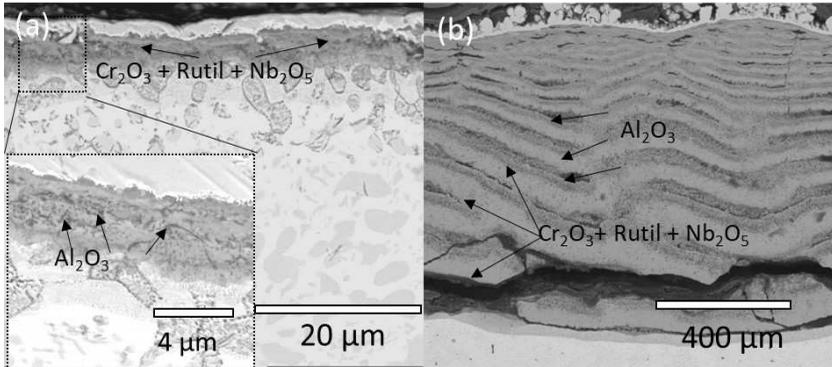


Abbildung 47: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von NbMoCrAl nach (a) 3 h und (b) 24 h Oxidation in Luft bei 1000 °C

Die Oxideckschichten, die sich während der Oxidation von NbMoCrAl bei 1100 °C bilden (Abbildung 48), sind deutlich dicker als bei Oxidation bei 1000 °C, jedoch von vergleichbarer chemischer Zusammensetzung. Wie in den EDS-Elementverteilungsbildern zu erkennen ist, können entlang der Risspfade in der Deckschicht Nb-Oxide nachgewiesen werden.

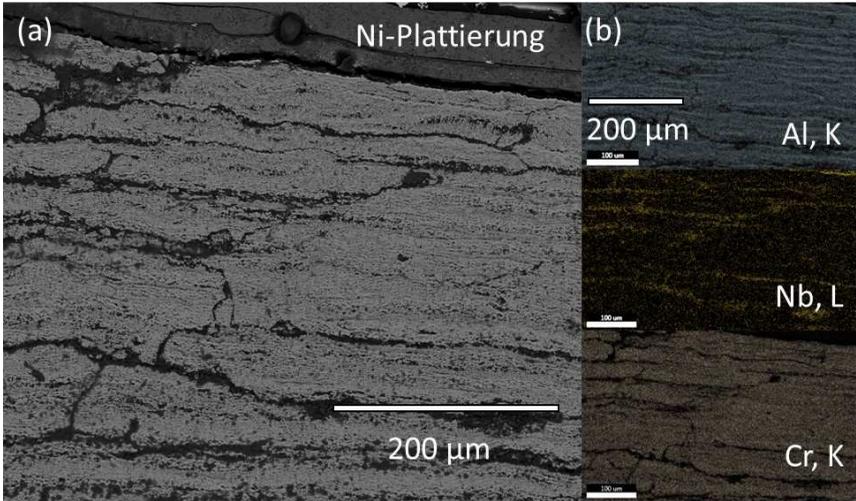
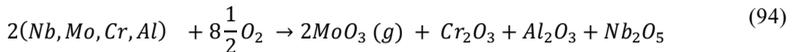


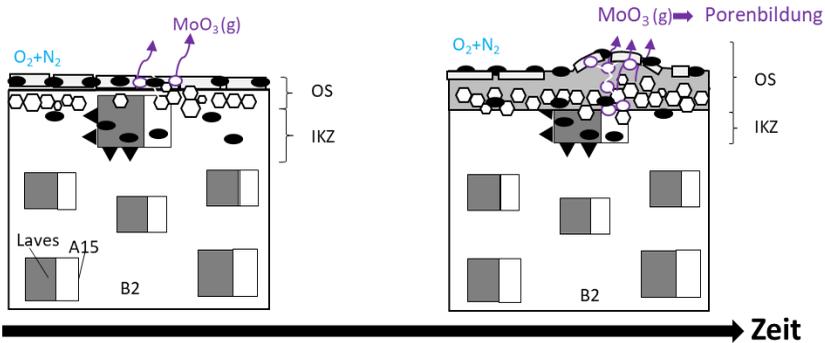
Abbildung 48: (a) REM-Querschliffaufnahme von NbMoCrAl (SE-Modus) und (b) dazugehöriges EDS-Elementverteilungsbild nach 48 h Oxidation bei 1100 °C in Luft. Das Elementverteilungsbild von Mo ist aufgrund der geringen Konzentrationen und des geringen Intensitäts-Rausch-Verhältnis nicht dargestellt.

NbMoCrAl zeigte in den ersten 8 h eine nahezu parabolische Oxidationskinetik (vgl. Tabelle 18), was auf die anfängliche Bildung von schützenden Oxidschichten wie Cr_2O_3 und Al_2O_3 zurückzuführen ist, wie sie nach Gl.(94) allgemein zu erwarten ist.

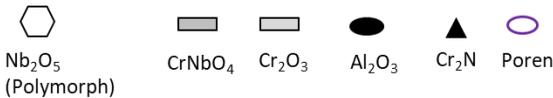


Ein darauffolgender starker Anstieg der Oxidationsraten und ein hoher Massenzuwachs (vgl. Abbildung 42) deuten indes auf den Verlust der Schutzwirkung dieser Deckschicht hin. Grund ist die Bildung von Rissen und Poren in der Oxidschicht, die einen ungehinderten Sauerstoffangriff auf das metallische Substrat ermöglichen. Diese ist vermutlich auf die Bildung von Nb_2O_5 zurückzuführen, das aufgrund seines großen molaren Volumens zu Wachstumsspannungen in der Oxidschicht führt, die im Laufe der Oxidation zur Rissbildung führen. Die EDS-Untersuchungen können entlang der Risspfade Nb-Anreicherungen nachweisen (vgl. Abbildung 48). Bei Temperaturen unter 1100 °C sind mindestens sieben monokline und orthorhombische polymorphe Formen von Nb_2O_5 bekannt, die sich bei Temperaturen über 1100 °C schnell in die stabile monokline Hochtemperaturform $\text{h-Nb}_2\text{O}_5$ umwandeln [204,205]. Bei der Oxidation von NbMoCrAl wurden mindestens zwei polymorphe Formen von Nb_2O_5 , nämlich $\text{h-Nb}_2\text{O}_5$ und $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (in der Literatur gelegentlich auch als $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ bezeichnet), identifiziert. Unter den verschiedenen Formen von Nb_2O_5 besitzt $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dabei die größte Volumenausdehnung

[206–210] und trägt zu großen Wachstumsspannungen in der Oxidschicht bei. Bei Untersuchungen des Oxidationsverhaltens von Nb-Cr-Si-Al Legierungen bei 900 °C in Luft wurde berichtet, dass eine katastrophale Oxidation mit der Bildung voluminöser β -Nb₂O₅-Oxidschichten zu beobachten ist [211]. Der Oxidationswiderstand dieser Legierungen lässt sich allerdings durch Steigerung des Cr-Gehalts erhöhen, da so der CrNbO₄-Anteil in der sich ausbildenden Deckschicht zu- und der Nb₂O₅-Anteil abnimmt [211].



Legende:



IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 49: Oxidationsverhalten von NbMoCrAl bei 1000 °C und 1100 °C in Luft

Der Einfluss der intermetallischen Phasen auf das Oxidationsverhalten muss aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung betrachtet werden. Mit Blick auf die Cr₂Nb-Laves-Phase haben die REM-Querschliffuntersuchungen [vgl. Abbildung 47 (a)] gezeigt, dass die auf der Laves-Phase gebildete Oxidschicht eine ähnlich (dünne) Schichtdicke und Morphologie wie die restliche Deckschicht aufweist. Der Einfluss der Laves-Phase auf die innere Korrosion ist gleichwohl signifikanter: Der relativ große Anteil an Cr, aber auch an Al (bis 14 At. %, vgl. Unterkapitel *Untersuchte Legierungssysteme*) in der Laves-Phase ermöglicht die Ausbildung von Al₂O₃- und Cr₂N-Ausscheidungen innerhalb der Laves-Phase sowie an den Phasengrenzen (vgl. Abbildung 49). Der Oxidationswiderstand der zweiten intermetallischen Phase vom A15-Typ in der Legierung ist aufgrund des großen Mo-Gehalts gering. Wie in Gl. (95) dargestellt, führt die Oxidation der A15-Phase zur Ausbildung von (i) Nb₂O₅, das – wie oben beschrieben – starke

Wachstumsspannungen verursacht, und (ii) zur Ausbildung des flüchtigen Oxids MoO_3 , das ein Aufplatzen von Deckschichten verursachen oder/und zur Porenbildung in der Deckschicht führen kann. Untersuchungen an einer Mo-reichen artverwandten A15-Phase (Mo_3Si) konnten belegen, dass die Oxidation aufgrund der starken Verdampfung des MoO_3 das Wachstum einer stark porösen SiO_2 -Deckschicht zur Folge hat [212].

Daher ist es wenig verwunderlich, dass nach längeren Oxidationszeiten bei 1000–1100 °C in Luft sehr dicke, poröse und schlecht haftende Oxiddeckschichten bei NbMoCrAl beobachtet werden können [siehe Abbildung 47 (b)].



In Abbildung 50 sind die BSE-Querschnittsbilder von TaMoCrAl nach (a) 3 h und (b) 48 h Oxidation bei 1000 °C dargestellt. Im Vergleich zu MoCrTiAl und NbMoCrAl sind die Oxidschichten nach 3 h Oxidation wesentlich dünner (2,1 μm) und verfügen über eine gute Haftung. Die Deckschichten bestehen nach 3 h Oxidation aus einer äußeren Mischoxidschicht aus Cr_2O_3 und Al_2O_3 sowie einer dickeren inneren Oxidschicht aus CrTaO_4 [siehe Abbildung 50 (a)].

Im Gegensatz dazu kann nach 48-stündiger Oxidation eine wesentlich dickere (durchschnittlich 28,5 μm) und poröse Oxidschicht im REM-Querschliffbild beobachtet werden [siehe Abbildung 50 (b)]. Die äußerste Schicht (im Bild als dunkler Kontrast zu erkennen) besteht wie nach dreistündiger Oxidation aus dünnen Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -Oxiden [siehe Abbildung 50 (b)]. Darunter zeigt sich eine mehrphasige Schicht, die überwiegend aus CrTaO_4 und Ta_2O_5 besteht. In dieser Deckschicht sind zudem Ausscheidungen von Cr_2O_3 und Al_2O_3 zu finden, die als dunkler Kontrast in Abbildung 50 (b) zu erkennen sind und keine geschlossene, kontinuierliche Oxidschicht ausbilden. Unterhalb der dicken Oxidschicht wurde eine ausgeprägte innere Korrosionszone beobachtet, in der vor allem an den Korn- und Phasengrenzen von Matrix und der Laves-Phase Ausscheidungen von Al_2O_3 - und Cr_2N -Partikeln zu finden sind.

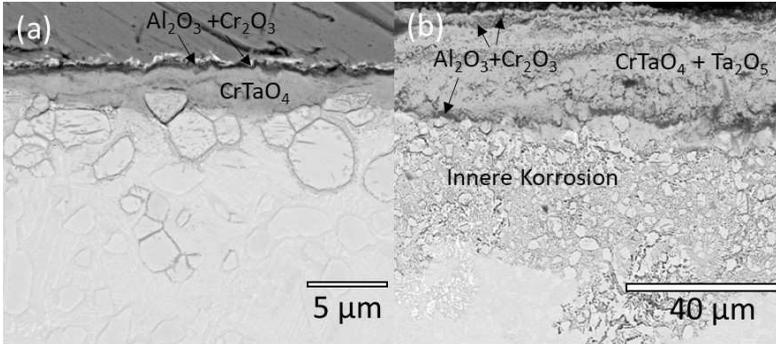


Abbildung 50: REM-Querschliffbilder (BSE-Kontrast) von TaMoCrAl nach (a) 3 h und (b) 48 h Auslagerung in Luft bei 1000 °C

Die Oxideckschichten, die sich während der Oxidation von TaMoCrAl bei 1100 °C bilden (siehe Abbildung 51), sind deutlich dicker und weisen mehr Poren auf als bei Oxidation bei 1000 °C. Der Aufbau und die chemische Zusammensetzung der Deckschicht [siehe Abbildung 51 (b)] sind jedoch vergleichbarer mit derjenigen, die nach 48-stündiger Oxidation bei 1000 °C zu finden ist.

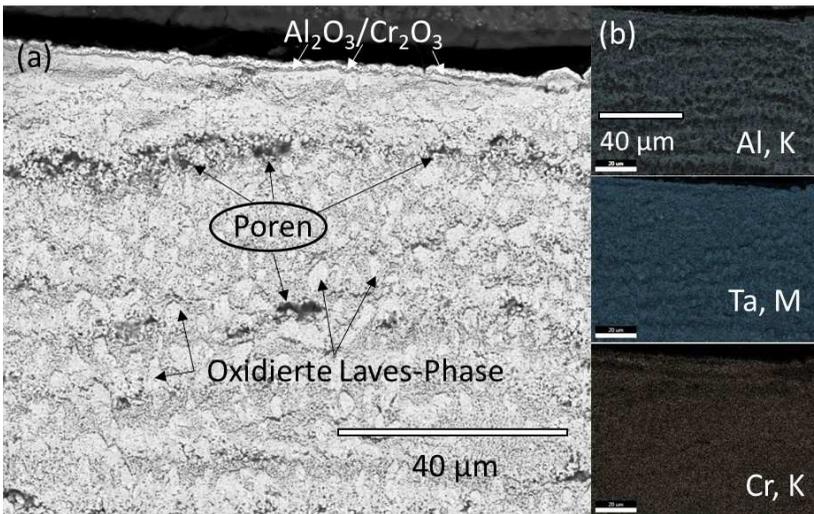
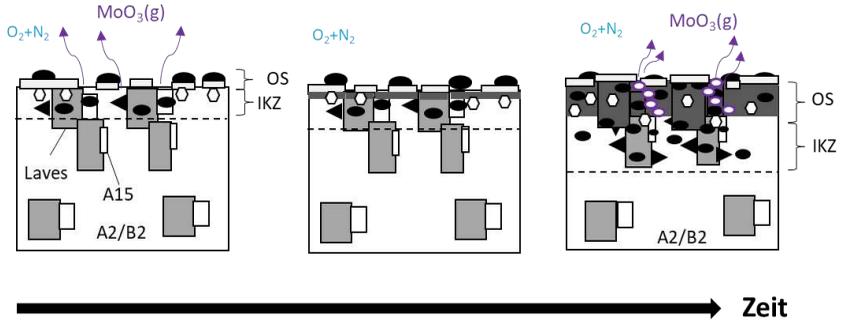
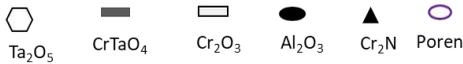


Abbildung 51: (a) REM-Querschliffaufnahme von TaMoCrAl nach 48 h Oxidation bei 1100 °C in Luft. In (b) sind EDS-Elementverteilungsbilder dargestellt. Das Elementverteilungsbild von Mo ist aufgrund der geringen Konzentrationen und dem geringen Intensitäts-Rausch-Verhältnis nicht abgebildet.

Für den temporären hohen Oxidationswiderstand von TaMoCrAl an Luft ist, wie in Abbildung 52 dargestellt, die Ausbildung einer mehrphasigen schützenden Oxiddeckschicht, bestehend aus vor allem Cr_2O_3 und CrTaO_4 , verantwortlich.



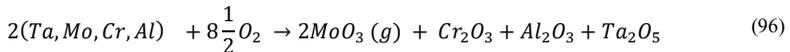
Legende:



IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 52: Oxidationsverhalten von TaMoCrAl bei 1000 °C und 1100 °C in Luft

Aus der chemischen Zusammensetzung der Legierung lässt sich allgemein die Bildung der einzelnen Oxide wie folgt erklären:



Die Bildung einer durchgängig geschlossenen Al_2O_3 -Deckschicht, die zum Oxidationswiderstand beitragen würde, ist nicht zu beobachten. Stattdessen bildet sich während der transienten Oxidation eine Deckschicht aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 , die als dünne dunkle Schicht in den BSE-Aufnahmen zu erkennen ist (siehe Abbildung 50 oder Abbildung 51). Die Bildung von CrTaO_4 , das ebenfalls eine Rutilstruktur besitzt, erfolgt nach Bildung der primären Oxidationsprodukten Cr_2O_3 und Ta_2O_5 [siehe Gl. (97)] [213,214].



Über den hohen Oxidationswiderstand von CrTaO_4 sind einige Studien an verschiedensten Legierungen veröffentlicht worden. Ren et al. [101] berichteten bspw., dass sich die Oxidationsgeschwindigkeit von Ta-reicheren Nickelbasisuperlegierungen durch die Bildung einer CrTaO_4 -Deckschicht unterhalb einer Cr_2O_3 -Deckschicht weiter reduziert. In Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Ergebnissen offenbarten Vergleichsstudien zwischen Cr-Ta- und Cr-Nb-Legierungen ferner ebenfalls eine deutlich höhere Oxidationsbeständigkeit der Cr-Ta-Varianten bei 1000 °C und 1100 °C an Luft [215,216].

Zum Vergleich der thermodynamischen Stabilität hier relevanter Oxide wurden mittels FactSage die freien Standardbildungsenthalpien bei 1000 °C und pro mol O₂ berechnet. Die Berechnung von ΔG^0 von CrTaO₄ und CrNbO₄ erfolgte entsprechend der Gleichungen (98) und (99):

$$\frac{1}{2}\Delta G_{Cr_2O_3}^0 + \frac{1}{2}\Delta G_{Ta_2O_5}^0 = \Delta G_{CrTaO_4}^0 \quad (98)$$

$$\frac{1}{2}\Delta G_{Cr_2O_3}^0 + \frac{1}{2}\Delta G_{Nb_2O_5}^0 = \Delta G_{CrNbO_4}^0 \quad (99)$$

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 53 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die thermodynamischen Stabilitäten von CrNbO₄, Cr₂O₃ und Nb₂O₅ annähernd gleich groß sind, sodass die Triebkraft zur Bildung einphasiger Deckschichten aus CrNbO₄ gering und das Auftreten heterogener mehrphasiger Deckschichten wahrscheinlich ist. Im Gegensatz dazu ist die Bildung einer CrTaO₄-Deckschicht unterhalb der Cr₂O₃-Deckschicht thermodynamisch günstiger. Des Weiteren ist die Stabilität von Al₂O₃ im Vergleich zu den anderen Oxiden am größten. Die thermodynamische Stabilität und demnach die Triebkraft der Oxidation von Al zu Al₂O₃ ist demnach besonders groß und bewirkt die Bildung zahlreicher äußerer Al₂O₃-Körner, die allerdings keine vollständig geschlossene Deckschicht ausbilden.

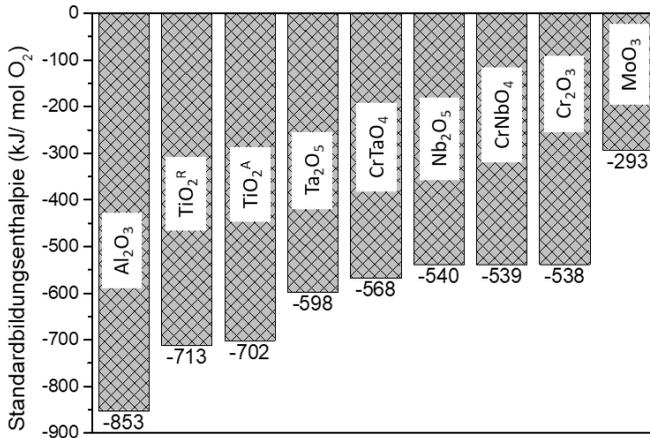


Abbildung 53: Freie Standardbildungsenthalpie (pro mol O₂) relevanter Oxide bei 1000 °C. Im Fall von TiO₂ bezeichnet R den Rutil-Typ, während A den Anatas-Typ bezeichnet. Die Standard-Bildungsenthalpien von CrTaO₄ und CrNbO₄ wurden anhand Gl. (98) und (99) berechnet.

Unterhalb der mehrphasigen Oxideckschicht findet eine deutliche innere Korrosion (in Abbildung 52 als IKZ gekennzeichnet) in Form von Al₂O₃- und Cr₂N-Ausscheidungen statt, die aufzeigt, dass unterhalb der Deckschicht (in Abbildung 52 als OS bezeichnet) offenbar ein ausreichend hoher Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck zur Ausbildung dieser Produkte vorliegt. Im Gegensatz zu Al₂O₃-Deckschichten ist die Schutzwirkung von Cr₂O₃-Deckschichten gegenüber einer Stickstoffkorrosion gering [217,218].

In Analogie zur Betrachtung der thermodynamischen Stabilität der Oxide wurden ebenfalls mithilfe von FactSage Berechnungen der freien Standardbildungsenthalpie einiger relevanter Nitride bei 1000 °C und 1 mol N₂ durchgeführt (siehe Abbildung 54). Offensichtlich besitzen Ti₂N und TiN die größten Standardbildungsenthalpien und damit die größte Stabilität. Innerhalb der inneren Korrosionszone von MoCrTiAl konnten vornehmlich Ti₂N und TiN nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden unterhalb der Deckschichten bei allen quaternären Legierungen auch Cr₂N-Partikel beobachtet. Interessanterweise ist die Stabilität dieses Nitrids annähernd am geringsten (siehe Abbildung 54). Trotz der größeren Stabilität der anderen Nitride wie AlN oder den Nb- und Ta-Nitriden sind diese experimentell nicht identifiziert worden. Stattdessen kann, wie im Falle von Al und Nb, die Bildung des entsprechenden Oxids (Al₂O₃, Nb₂O₅) beobachtet werden. Die Ursache dafür liegt in der höheren thermodynamischen Triebkraft zur Bildung der Oxide statt der Bildung der jeweiligen Nitride.

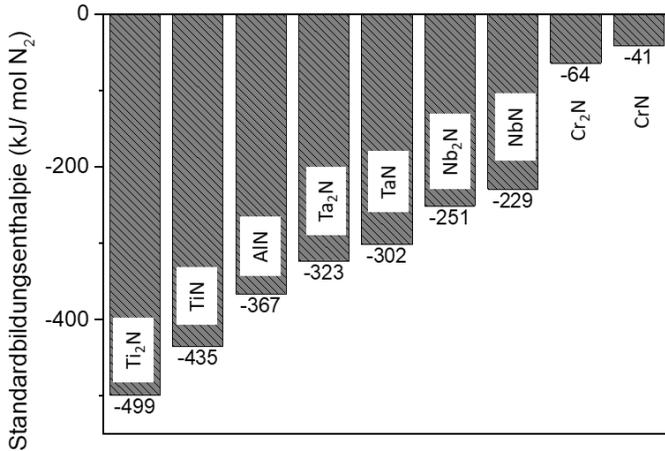


Abbildung 54: Standardbildungsenthalpie relevanter Nitride bei 1000 °C bezogen auf 1 mol N₂. Die Daten wurden mittels FactSage berechnet.

Aus den in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Legierung MoCrTiAl besitzt verglichen mit NbMoCrAl und TaMoCrAl den geringsten Oxidationswiderstand bei 1000 °C und 1100 °C in Luft. Trotz der hohen Konzentrationen an Cr und Al in MoCrTiAl ist die Bildung schützender Al₂O₃- oder Cr₂O₃-Deckschichten nicht festzustellen, stattdessen wird die Bildung feinverteilter Oxidkörner beobachtet. Zudem ist die Bildung schnell wachsender und poröser Mischoxidschichten [(Ti, Cr, Al)O₂] vom Rutil-Typ bei MoCrTiAl feststellbar, die keinen wirksamen Oxidationsschutz verkörpern.
- Sowohl die Nb- als auch die Ta-haltige Legierung besitzen gerade bei kurzen bis moderaten Oxidationszeiten einen höheren Oxidationswiderstand, der sich durch die geringeren Massenzuwächse, Oxidationsraten und Schichtdicken belegen lässt. Der Oxidationswiderstand von TaMoCrAl ist dabei am größten und resultiert primär aus der Bildung schützender Cr₂O₃- und CrTaO₄-Oxiden.
- Die Bildung von Nb₂O₅, aber auch von Ta₂O₅ verstärkt sich durch die große Volumenausdehnung zu Wachstumsspannungen, die zur Rissbildung und zu einem Verlust der Oxidationsbeständigkeit von NbMoCrAl und TaMoCrAl führen. Die kritischen Wachstumsspannungen, die den Verlust der Schutzwirkung und die Zunahme der Oxidationsraten bedingen, sind bei NbMoCrAl deutlich früher erreicht als bei TaMoCrAl.

6.2.3 Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl

6.2.3.1 Oxidationskinetik bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft

In Abbildung 55 (a) sind die linearen Massenänderungskurven über die Zeit von NbMoCrTiAl während der Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft dargestellt. Mithilfe der doppelt-logarithmischen Auftragung der Massenänderungskurven wurde, wie in Abbildung 55 (b) dargestellt, die Oxidationskinetik nach Gl. (80) bestimmt und in Tabelle 19 aufgeführt. Die Auswertungen in Tabelle 19 zeigen, dass die Legierung bei der Oxidation an Luft bei 900 °C eine annähernd parabolische Oxidationskinetik ($u = 1,82$) aufweist, woraus auf die Bildung einer eher schützenden Deckschicht geschlossen werden kann. Bei 1000 °C oxidiert die Legierung in den ersten 8,2 Stunden nach einer eher parabolischen Gesetzmäßigkeit ($u = 1,50$) und zeigt dann einen Anstieg der Kinetik hin zu einer linearen Gesetzmäßigkeit ($u = 0,82$) mit deutlich größeren Oxidationsraten als bei 900 °C. Eine lineare Oxidationskinetik impliziert die Bildung wenig schützender Oxiddeckschichten auf der Substratoberfläche, d. h., dass das Wachstum der Oxidschicht durch die Adsorptionsgeschwindigkeit der reaktiven Gasspezies (O_2 und N_2) begrenzt ist [36]. Im Vergleich dazu zeigt die Massenänderungskurve bei 1100 °C in den ersten 29 h ein lineares Oxidationsverhalten mit höheren Oxidationsraten [$k_u = 4,90 \cdot 10^{-1} (\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}})$] als bei 1000 °C [$k_u = 3,45 \cdot 10^{-1} (\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}})$] und nimmt anschließend ab und nähert sich einem parabolischen Oxidationsverhalten ($u = 2,40$) mit deutlich größeren Oxidationsraten als bei 1000 °C an (siehe Tabelle 19).

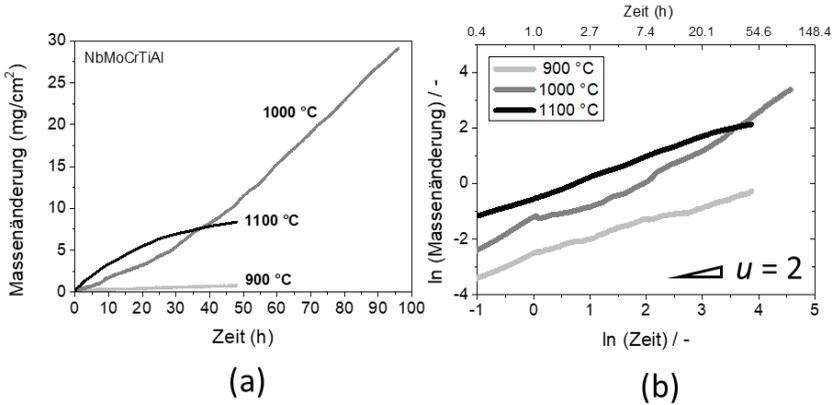


Abbildung 55: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von NbMoCrTiAl, oxidiert bei Temperaturen von 900–1100 °C in Luft. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurve aus (a) abgebildet.

In Abbildung 56 sind die Massenänderungskurven über die Zeit von TaMoCrTiAl während der Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft veranschaulicht. Wie bereits zuvor beschrieben, dient die doppelt-logarithmische Darstellung der Massenänderungskurve der Ermittlung der Oxidationskinetik, deren Auswertung in Tabelle 19 zu finden ist. Bei 900 °C und 1100 °C oxidiert TaMoCrTiAl nach einer (annähernd) kubischen Gesetzmäßigkeit ($u = 3,03$ bzw. $2,56$), während bei 1000 °C eine quaternäre Oxidationskinetik vorherrscht (vgl. Tabelle 19). Die Ergebnisse implizieren, dass infolge der Oxidation die Bildung einer schützenden Deckschicht den Oxidationsprozess effektiv bremst und das Schichtwachstum durch die Deckschicht effektiv reduziert wird [36].

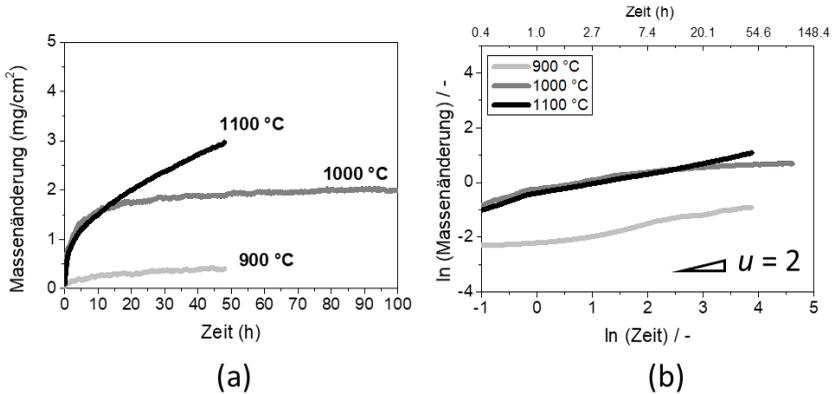


Abbildung 56: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von TaMoCrTiAl, oxidiert bei Temperaturen von 900–1100 °C in Luft. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurve aus (a) abgebildet.

Tabelle 19: Oxidationsraten-Exponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und Oxidationskonstanten (k_u), berechnet nach Gl. (80) aus den in Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellten Kurven für NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl.

Legierung	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u} \cdot \text{h}}$)
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$					
NbMoCrTiAl	1,4	48	1,82	0,97	$5,16 \cdot 10^{-1}$
TaMoCrTiAl	1,4	48	3,03	0,93	$3,89 \cdot 10^{-3}$
$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$					
NbMoCrTiAl	0,4	8,2	1,50	0,97	$1,24 \cdot 10^{-1}$
	8,2	100	0,82	0,99	$3,45 \cdot 10^{-1}$
TaMoCrTiAl	0,4	4,5	1,82	0,99	$3,34 \cdot 10^{-2}$
	4,5	100	4,55	0,96	$2,97 \cdot 10^{-3}$
$T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$					
NbMoCrTiAl	0,7	29	1,30	0,99	$4,90 \cdot 10^{-1}$
	29	48	2,40	0,98	3,85
TaMoCrTiAl	1,2	48	2,56	0,99	$2,94 \cdot 10^{-1}$

6.2.3.2 Mikrostruktur und Chemie der Oxideckschichten

Die REM-Querschliffuntersuchungen von NbMoCrTiAl nach 48-stündiger Oxidation bei 900–1100 °C sind in Abbildung 57 (a)–(c) dargestellt. Der Vergleich der Querschliffaufnahmen zeigt die deutliche Zunahme der sich ausbildenden Oxideckschichten mit steigender Auslagerungstemperatur von etwa 5 μm bei 900 °C auf

etwa $35\ \mu\text{m}$ bei $1100\ ^\circ\text{C}$. Interessanterweise ist die Dicke der Deckschicht bei $900\ ^\circ\text{C}$ auf der gesamten Probe vergleichbar konstant, während bei höheren Temperaturen, v.a. $1000\ ^\circ\text{C}$, starke Dickenvariationen, wie man z. B. in Abbildung 57 (b) erkennt, vorliegen. Die chemische Zusammensetzung der dünnen Deckschichten ist vergleichbar. Es lässt sich außerhalb TiO_2 und Al_2O_3 nachweisen, wobei keine durchgängig geschlossenen Schichten vorliegen. Darunter bilden sich Mischoxide mit Rutilstruktur, wobei innerhalb dieser Schicht vereinzelt Al_2O_3 - oder Cr_2O_3 -Partikel zu finden sind. Unterhalb der Deckschichten bildet sich eine Zone, in der sich neben Al_2O_3 auch Cr- oder Ti-Nitride (vornehmlich Cr_2N , Ti_2N und TiN) ausbilden. Die Tiefe dieser sog. inneren Korrosionszone nimmt mit steigender Temperatur von etwa $7\ \mu\text{m}$ bei $900\ ^\circ\text{C}$ auf $40\text{--}50\ \mu\text{m}$ bei $1100\ ^\circ\text{C}$ deutlich zu. Die Oxiddeckschichten bei $1100\ ^\circ\text{C}$ sind deutlich homogener und weniger porös als jene bei $1000\ ^\circ\text{C}$. Zudem ist unterhalb der äußersten TiO_2 Oxidschicht eine halbkontinuierliche Al_2O_3 - sowie Cr_2O_3 -reiche Deckschicht zu erkennen und die Rutil-MK Schicht scheint ebenfalls deutlich kompakter und weniger rissbehaftet zu sein, als bei den dicken Deckschichten, die sich während der Oxidation bei $1000\ ^\circ\text{C}$ ausbilden. Vermutlich ist die abnehmende Oxidationskinetik bei $1100\ ^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 55) auf die Bildung dieser mehrphasigen und weniger porösen Deckschicht zurückzuführen.

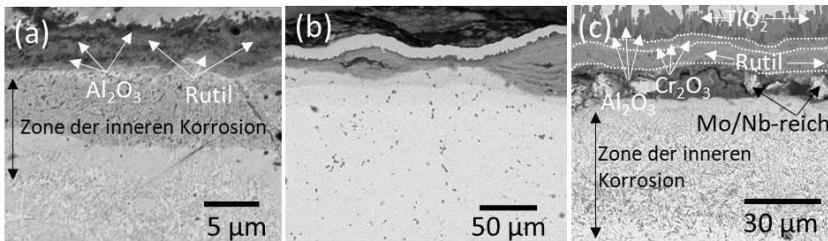


Abbildung 57: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von NbMoCrTiAl nach 48-stündiger Oxidation bei (a) $900\ ^\circ\text{C}$, (b) $1000\ ^\circ\text{C}$ und (c) $1100\ ^\circ\text{C}$ in Luft

Um das Wachstum der Deckschicht von NbMoCrTiAl zu untersuchen, sind diskontinuierliche Oxidationsexperimente mit unterschiedlichen Oxidationszeiten bei $1000\ ^\circ\text{C}$ in Luft durchgeführt worden. In Abbildung 58 (a)–(c) sind die BSE-Querschnittsbilder von NbMoCrTiAl nach den diskontinuierlichen Oxidationsversuchen bei $1000\ ^\circ\text{C}$ in Luft für (a) 3 h, (b) 48 h bzw. (c) 100 h dargestellt. In Abbildung 58 (d) ist ein Elementverteilungsbild von Abbildung 58 (b) veranschaulicht. Bereits nach 3 h Oxidation [siehe Abbildung 58 (a)] sind sowohl dicke als auch dünne Oxidschichten zu beobachten. Die dünneren Oxidschichten weisen einen dichten mehrschichten Aufbau aus Ti-, Al- und Cr-reichen Oxiden auf. Hingegen besitzen die dickeren Oxidschichten eine poröse Struktur, wobei alle Elemente bis auf Mo gleichermaßen zu finden sind. Es lässt sich dort keine Ausbildung diskreter mehrphasiger Deckschichten wie bei den dünneren Oxidschichten feststellen. Bei den dünnen

Oxidschichten [siehe Abbildung 58(a)] wurde außerhalb TiO_2 (Rutil) durch XRD- und EDS-Messungen identifiziert. Darunter finden sich Deckschichten aus Al_2O_3 -, Cr_2O_3 -, Nb_2O_5 - und CrNbO_4 -Oxiden (Abbildung 58). Unterhalb der Oxidschicht lässt sich eine innere Korrosionszone beobachten, in der sich feine Al_2O_3 -Ausscheidungen und überwiegend grobe, kugelförmige Ti_2N -, TiN - oder Cr_2N -Ausscheidungen [siehe Abbildung 58(b)] nachweisen lassen. Nach 100 h Oxidation [siehe Abbildung 58(c)] nimmt der Anteil an den dünneren Oxiddeckschichten deutlich ab, und es lassen sich überwiegend poröse und dicke Oxidschichten beobachten. Diese bestehen aus verschiedenen Oxiden, vor allem TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 , die als feine Partikel eine poröse und schlecht haftende Deckschicht bilden. Der Mo-Gehalt in der Deckschicht ist geringer als 1 At. %. Zwischen den feinen Oxidpartikeln lassen sich auch Bereiche finden, in denen Nb, Cr und Ti und in geringeren Mengen Al ein Rutilmischoxid (CrNbO_4 -Typ) ausbilden. Interessanterweise nimmt die Zone der inneren Korrosion nach 48 h kontinuierlich ab und ist nach 100 h kaum vorhanden. Unterhalb der Deckschicht sind nur noch vereinzelt Al_2O_3 - und Ti-Nitride in der Form vergleichsweise feiner Partikel nachweisbar.

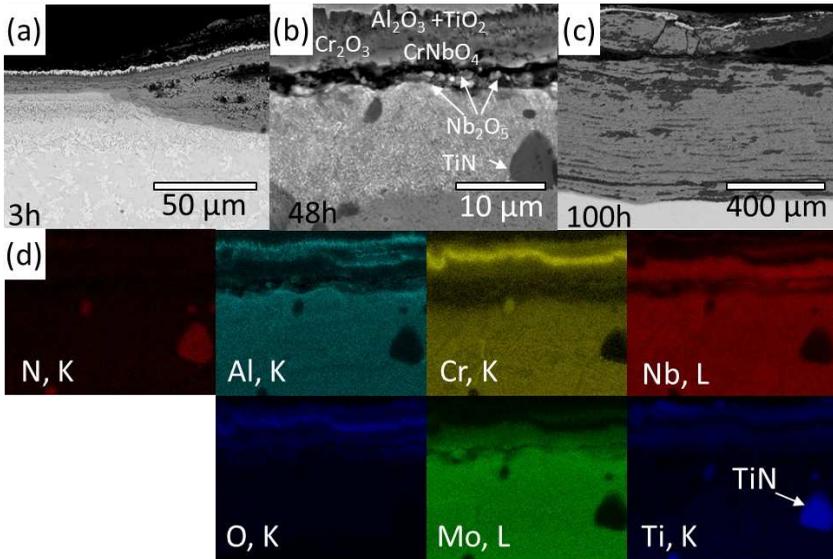
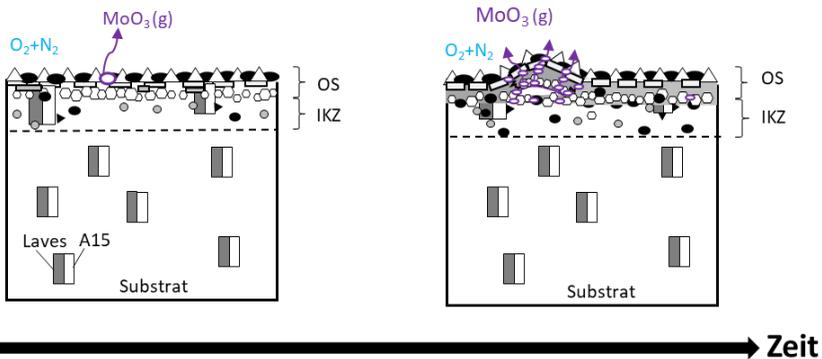


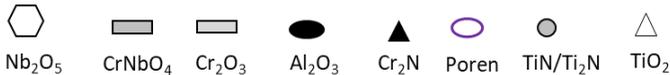
Abbildung 58: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von NbMoCrTiAl nach (a) 3 h, (b) 48 h und (c) 100 h Oxidation in Luft bei 1000 °C und (d) den entsprechenden EDS-Elementverteilungsbildern von (b)

In Abbildung 59 ist das Oxidationsverhalten von NbMoCrTiAl an Luft schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in den ersten Stunden die Bildung der einzelnen Oxide beobachtet werden kann, die eine mehrphasige und zunächst schützende Deckschicht ausbilden. Wie bereits in Abschnitt *Hochtemperaturkorrosion der quaternären*

Legierungen $MoCrTiAl$, $TaMoCrAl$ und $NbMoCrAl$ beim Oxidationsverhalten für $NbMoCrAl$ erläutert wurde, ist die Bildung von Nb_2O_5 maßgeblich am geringen Oxidationswiderstand von $NbMoCrTiAl$ in Luft verantwortlich. Die große Volumenausdehnung von Nb_2O_5 führt zu einem Aufbrechen der zunächst schützenden mehrphasigen Deckschicht und mündet in plötzliche Oxidation der Mo- und Nb-reichen metallischen Randschicht. Die Oxidation von Mo zum flüchtigen MoO_3 führt zur Bildung von Poren und verhindert die Bildung schützender Schichten des metallischen Substrats (vgl. Abbildung 59). Dadurch nehmen die Oxidationsgeschwindigkeit und das Schichtdickenwachstum zu, wodurch zunehmend Wachstumsspannungen auftreten, die fortlaufend die Dickschicht zum Aufreißen bzw. Versagen bringen.



Legende:



IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 59: Oxidationsverhalten von $NbMoCrTiAl$ während der Oxidation bei 900–1100 °C in Luft

In Abbildung 60 sind die Querschliffuntersuchungen von $TaMoCrTiAl$ nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C, 1000 °C, 1100 °C in Luft veranschaulicht. Weitere Untersuchungen mittels EDS-Spektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie (hier nicht dargestellt) zeigten, dass sich die ausbildenden Deckschichten in Bezug auf ihre Morphologie und Zusammensetzung stark ähneln. Bei allen Auslagerungstemperaturen kann die Bildung einer mehrphasigen Deckschicht aus äußeren TiO₂- und Al₂O₃-Oxiden sowie einer darunterliegenden Schicht aus Cr₂O₃ und CrTaO₄ beobachtet werden. Gleichwohl tritt deutlich zutage, dass die Schichtdicken nach 48-stündiger Oxidation von etwa 3 µm bei 900 °C auf etwa 12 µm bei 1100 °C zunehmen. Gleiches gilt für die Zone der inneren

Korrosion, in der die Bildung von Al_2O_3 und TiN , Ti_2N und Cr_2N nachweisbar sind. Eine innere Korrosion ist bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ Auslagerung kaum vorhanden, während bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Auslagerung deutlich die Korrosionsprodukte als dunkle Partikel erkennbar sind. Auch die Tiefe der inneren Korrosionszone nimmt mit steigender Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit etwa $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ auf $20\text{ }\mu\text{m}$ bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ merklich zu.

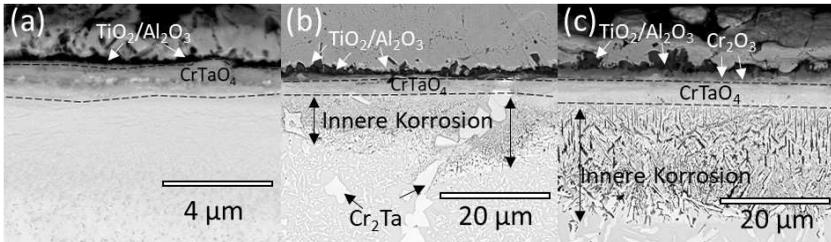


Abbildung 60: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von TaMoCrTiAl nach 48 h Oxidation bei (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und (c) $1100\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft

Um das Schichtwachstum und die Bildung der Korrosionsprodukte von TaMoCrTiAl während der Oxidation im Detail zu untersuchen, wurden TEM-Analysen an einer für 3 h bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ oxidierten Probe durchgeführt (siehe Abbildung 61). Wie in Abbildung 61 (a) zu erkennen ist, bildet sich auf TaMoCrTiAl bereits nach kurzen Oxidationszeiten von 3 h die bereits oben beschriebene mehrphasige Oxidschicht aus. Mithilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen [Abbildung 61 (c)–(d)] sowie Elementverteilungsbildern [Abbildung 61 (e)] wurden die Korrosionsprodukte eindeutig identifiziert. Die Oxidschicht ist (von außen nach innen) aufgebaut aus TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 und im Inneren aus CrTaO_4 [in Abbildung 61 (a) gekennzeichnet]. Unter der Oxidschicht, d. h. vor allem in der Cr_2Ta -Laves-Phase, bilden sich feine oxidische Ausscheidungen, wie in der Nahaufnahme in Abbildung 61 (b) deutlich zu erkennen ist. Bei den runden, dunklen Ausscheidungen unterhalb der Deckschicht [Abbildung 61 (b)] handelt es sich um Al_2O_3 , wie Ringbeugungsmuster am TEM nachweisen [Abbildung 61 (d)].

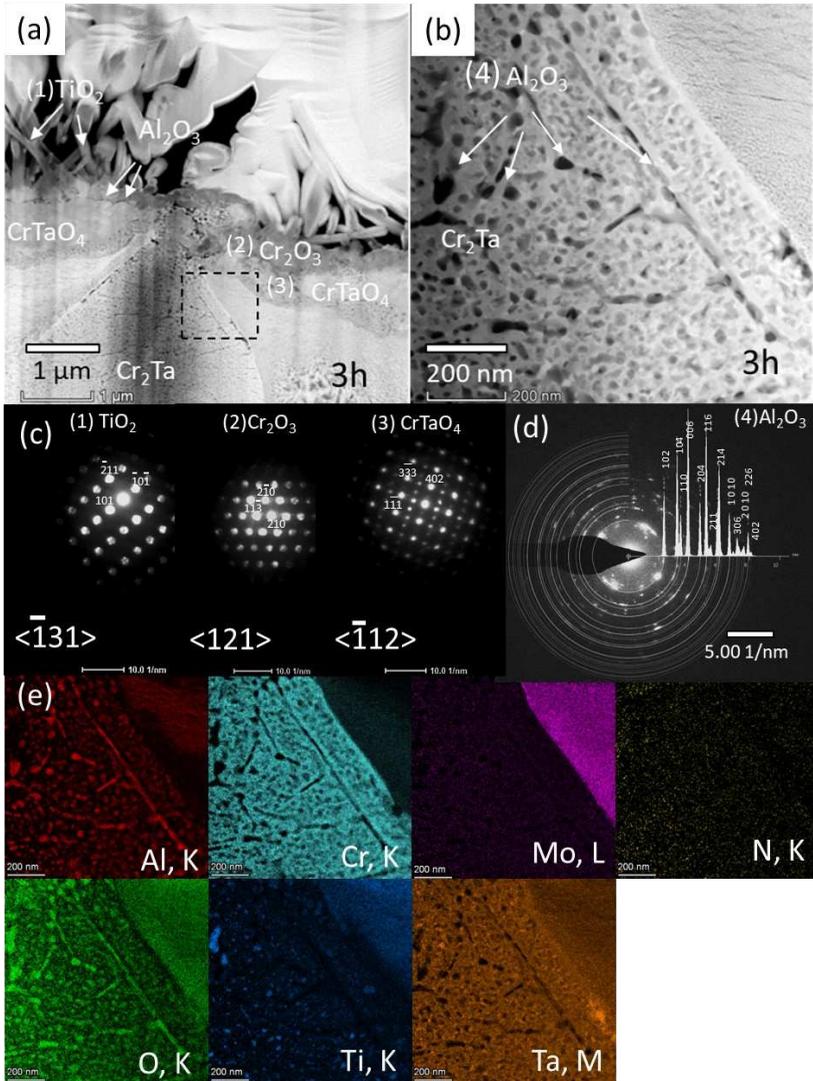


Abbildung 61: (a) TEM-Aufnahmen (HAADF-Kontrast) von TaMoCrTiAl nach 3 h Oxidation bei 1000 °C in Luft sowie in (b) eine Vergrößerung der oxidierten Laves-Phase (Cr_2Ta). In (c) sind TEM-Beugungsmuster der markierten Oxide aus (a) und in (d) TEM-Ringbeugungsmuster von Al_2O_3 abgebildet. In (e) ist das EDS-Elementverteilungsbild von (b) dargestellt.

Abbildung 62 veranschaulicht die BSE-Querschnittsbilder nach (a) 48 h, (b) 100 h und (c) 300 h Oxidation bei 1000 °C in Luft. In (d) sind EDS-Elementverteilungsbilder des in (a) eingerahmten Bereichs dargestellt. Mithilfe von EDS- und XRD-Untersuchungen wurde herausgefunden, dass sich der Aufbau und die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht nach 3 h Oxidation mit der nach 300-stündiger Oxidation (c) durchaus vergleichen lassen. Wie in den Querschliffaufnahmen (a)–(c) gekennzeichnet, wurde TiO_2 als oberste Deckschicht nachgewiesen; darunter wurden Al_2O_3 und Cr_2O_3 identifiziert. Unterhalb dieser äußeren Oxidschicht befindet sich eine Schicht, bestehend aus CrTaO_4 , das im Laufe der Oxidation nach innen weiterwächst, während die obersten Schichten unverändert bleiben [vgl. Abbildung 62 (a)–(c)].

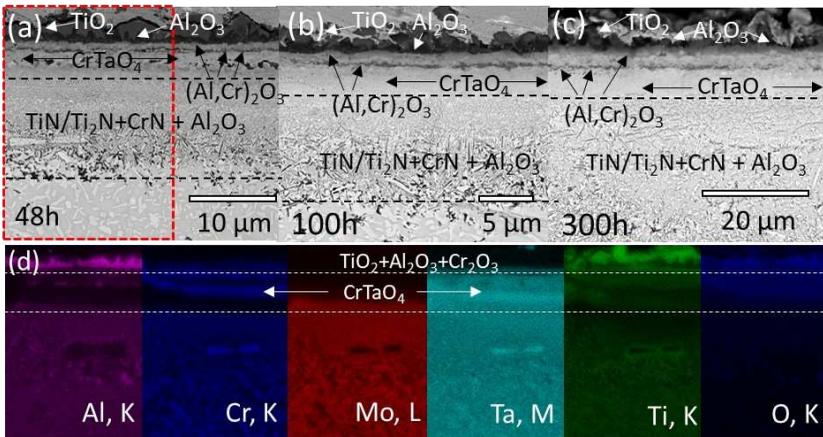


Abbildung 62: REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) von TaMoCrTiAl nach (a) 48 h, (b) 100 h, (c) 300 h Exposition gegenüber Luft bei 1000 °C und (d) EDS-Elementverteilungsbild des in (a) markierten Querschnitts. Die horizontalen Linien in (a–c) markieren den Beginn der inneren Korrosionszone.

Da sich während der Oxidation von TaMoCrTiAl mehrere verschiedene Oxidschichten bilden, ist es erforderlich, zu untersuchen, welches dieser Oxide primär für die hohe Oxidationsbeständigkeit der Legierung verantwortlich ist. Während die Schutzwirkung von Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Deckschichten gegen Hochtemperaturkorrosion allgemein bekannt ist, herrscht über die Schutzwirkung von CrTaO_4 in der Fachwelt nur wenig Kenntnis.

Im vorherigen Abschnitt *Hochtemperaturkorrosion der quaternären Legierungen MoCrTiAl, TaMoCrAl und NbMoCrAl* wurde bereits über die Schutzwirkung des CrTaO_4 im Vergleich zu CrNbO_4 bei der Hochtemperaturkorrosion der NbMoCrAl- und TaMoCrAl-Legierungen berichtet. Im Gegensatz zu den quaternären Legierungen wurde bei beiden quinären Legierungen beobachtet, dass sich in den CrTaO_4 - bzw. CrNbO_4 -Deckschichten auch große Mengen Ti (10,70–12,97 At. %) und moderate Mengen Al (3,98–5,85 At. %) finden.

vorfinden lassen und ein nahezu äquimolares Verhältnis zwischen Cr, Ti und Ta/Nb in dem Oxid vorliegt. Wird die freie Standard-Bildungsenthalpie der relevanten Oxide betrachtet, wird deutlich, dass Al_2O_3 sowie TiO_2 die größten Stabilitäten aufweisen (niedrigste Standard-Bildungsenthalpie, vgl. Abbildung 53). Ti bzw. TiO_2 , das ebenfalls eine Rutilstruktur besitzt, bildet mit dem CrTaO_4 ein Mischoxid aus, dessen thermodynamische Stabilität größer als von reinem CrTaO_4 sein sollte. Dafür sprechen zumindest einige Gründe: Erstens kann die Bildung dieses komplexen Mischoxids bei sehr hohen Temperaturen sowie sehr langen Auslagerungszeiten (300 h/1000 °C) beobachtet werden, was gegen eine metastabile Phase spricht. Zweitens ist die Herstellung des Mischoxids $\text{CrTaO}_4\cdot\text{TiO}_2$ aus den reinen Edukten Ta_2O_5 , Cr_2O_3 und TiO_2 von Mani et al. experimentell nachgewiesen worden [219]. Drittens nimmt die Mischungsentropie mit steigender Zahl an Konstituenten zu (vgl. Abschnitt *Statistische Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen*). Dies gilt nicht nur für metallische Legierungen, sondern in gleicher Weise auch für Oxide. Diese werden analog zu den Hochentropielegierungen als Hochentropieoxide (HEO) bezeichnet. Kirnbauer et al. berichteten über die erfolgreiche Synthese eines sog. High-Entropy Oxids (HEO) (Ta, Nb, Cr, Ti, Al) O_2 mit Rutilstruktur [220].

Die Bildung dieser komplexen Mischoxide stellt indes einen mehrstufigen Prozess dar, der zunächst die Bildung von TiO_2 und CrTaO_4 bzw. Ta_2O_5 sowie Cr_2O_3 erfordern würde. Zu Beginn des Oxidationsvorgangs, d. h. während der transienten Oxidation, sind die großen thermodynamischen Triebkräfte von TiO_2 und Al_2O_3 für die Bildung der anfänglichen äußeren Deckschicht, bestehend aus äußerem TiO_2 und Al_2O_3 , verantwortlich [vgl. Abbildung 61 (a)]. Im weiteren Verlauf der Oxidation findet dann (vermutlich in einem mehrstufigen Prozess) die Bildung der komplexen Mischoxide unterhalb dieser Deckschicht statt.

Um den Oxidationsmechanismus und die Schutzwirkung der komplexen Mischoxide in TaMoCrTiAl eingehender zu untersuchen, können die jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeiten der Deckschichten über die Zeit gemessen und miteinander verglichen werden. In Abbildung 63 (a) sind die Dicken der äußeren (TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) und inneren (CrTaO_4) Oxiddeckschicht (ζ_{Oxid}) über die Zeit aufgetragen, die durch das Ausmessen von Querschliffbildern mithilfe der Software Image J ermittelt wurden. Wie in Abbildung 63 (a) zu erkennen ist, ist die Bildung der äußeren Deckschicht während der transienten Oxidation in den ersten Stunden dominant, die Schichtdicke bleibt allerdings im weiteren Verlauf der Oxidation konstant. Im Gegensatz dazu nimmt die Schichtdicke der inneren CrTaO_4 -Deckschicht stetig zu. An dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund der whiskerförmigen Ausbildung des äußeren TiO_2 eine etwas größere Streuung der äußeren Schichtdicken im Vergleich zur inneren CrTaO_4 -Deckschicht zu beobachten ist. Mithilfe einer doppelt-logarithmischen Auftragung [Abbildung 63 (b)] lässt sich analog zur Massenänderung das Schichtwachstum in Form einer Potenzfunktion ausdrücken [siehe Gl. (100)] und der zugrundeliegende schichtdickenbezogene Oxidationsexponent u' sowie die von u' -abhängige Oxidationskonstante k' durch doppelt-logarithmische Auftragung von ζ_{Oxid} und t bestimmen [siehe Gl. (101)].

$$(\zeta_{oxid})^{u'} = k' \cdot t \quad (100)$$

$$\ln(\zeta_{oxid}) = \frac{1}{u'} \ln(k') + \frac{1}{u'} \ln(t) \quad (101)$$

Aus der Auswertung des Deckschichtwachstums offenbart sich für das Wachstum der CrTaO₄-Deckschicht eine parabolische Kinetik ($u' = 0,5$) mit einer Wachstumskonstante von $3,83 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$.

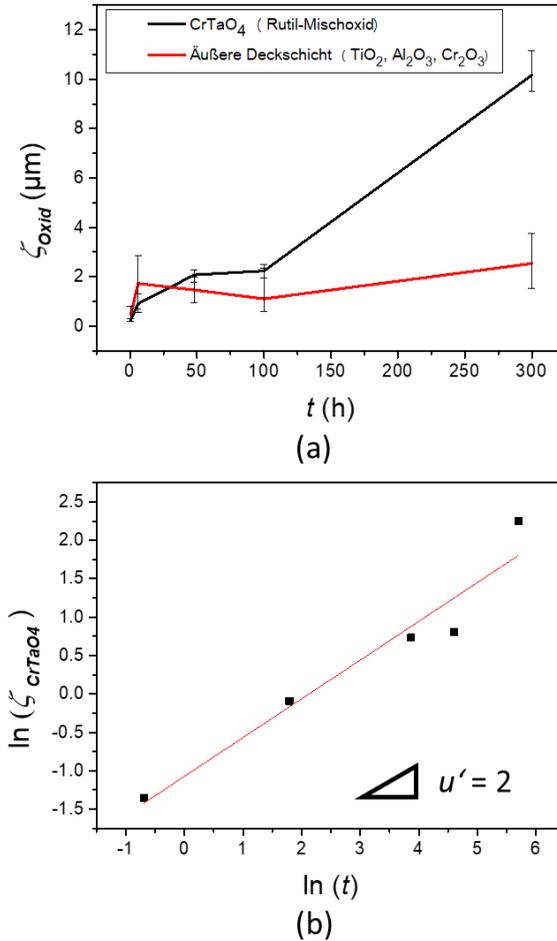


Abbildung 63: (a) Mittlere Dicke der äußeren (TiO_2 , Al_2O_3 , teilweise Cr_2O_3) und inneren (CrTaO_4) Deckschicht (ζ_{oxid}) über die Zeit; (b) doppellogarithmische Auftragung der mittleren Dicke der CrTaO_4 -Deckschicht über die Zeit

Um die Schutzwirkung der CrTaO_4 -Deckschicht weiter zu untersuchen, wurde ein Probenstück der quinären Legierung TaMoCrTiAl in einem separaten diskontinuierlichen Versuch für 6 h bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft oxidiert und danach die äußerste Oxidschicht, bestehend aus TiO_2 , Al_2O_3 und Cr_2O_3 , durch mechanisches Schleifen entfernt, sodass eine dünne CrTaO_4 -Schicht auf der Oberfläche verblieb [siehe Abbildung 64 (a)]. Anschließend wurde

das so präparierte Probenstück erneut 24 h lang bei 1000 °C in Luft oxidiert [siehe Abbildung 64 (b)]. Die BSE-Querschnittsbilder zeigen, dass keine zusätzlichen (neuen) Oxide auf der (jetzt ‚äußersten‘) CrTaO₄-Schicht auffindbar sind [siehe Abbildung 64(b)]. Lediglich die Dicke der CrTaO₄-Schicht und der inneren Korrosionszone, die hauptsächlich aus Ti-Nitriden und Aluminiumoxid besteht, wuchs um 4 µm bzw. 14 µm an. Dies deutet darauf hin, dass die Auswärtsdiffusion von Kationen durch die CrTaO₄-Schicht deutlich gehemmt wurde, während die Einwärtsdiffusion von O₂ und N₂ nicht vollständig unterdrückt wurde. Daraus lässt sich schließen, dass das metallische Substrat durch das langsame Wachstum von CrTaO₄ wirksam geschützt ist, was sich in den niedrigeren Oxidationsraten bei TaMoCrTiAl widerspiegelt (vgl. Tabelle 19).

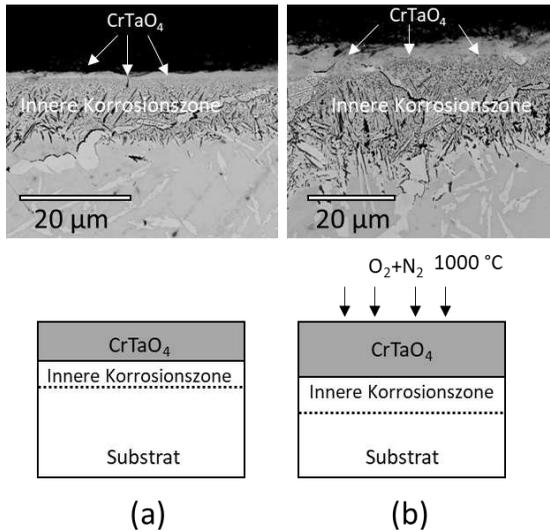
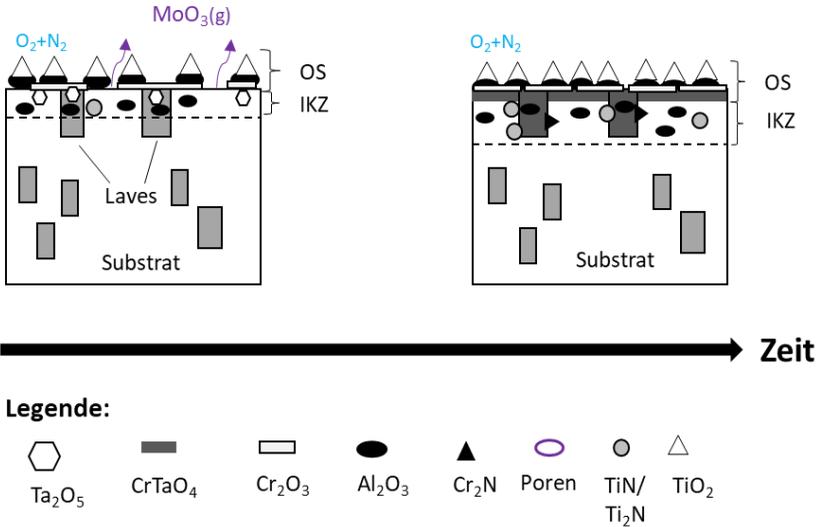


Abbildung 64: Untersuchung der Schutzwirkung der inneren CrTaO₄-Oxidschicht bei Oxidation in Luft bei 1000 °C. Die äußerste Oxidschicht, bestehend aus TiO₂, Al₂O₃ und Cr₂O₃, wurde mechanisch entfernt, d. h., CrTaO₄ bildet – wie in (a) gekennzeichnet – die äußere Oxidschicht. Nach anschließender 24-Stunden-Oxidation bei 1000 °C in Luft sind im Querschliffbild (b) keine neuen Oxide auf CrTaO₄ aufgewachsen.

Die oben besprochenen Mechanismen zum Hochtemperaturkorrosionsverhalten von TaMoCrTiAl sind im Schaubild in Abbildung 65 verdeutlicht.



IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 65: Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl während der Oxidation bei 900–1100 °C in Luft

6.2.3.3 Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl bei ultrahohen Temperaturen

In dem vorherigen Unterabschnitt hat sich der besonders hohe Oxidationswiderstand von TaMoCrTiAl bei 900 °C–1100 °C in Luft herausgestellt. Um das Potenzial dieser Legierungen weiter zu untersuchen, soll in diesem Unterabschnitt das Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl bei ultrahohen Temperaturen, d. h. 1300 °C–1500 °C vorgestellt werden.

In Abbildung 66 sind die Massenänderungskurven von TaMoCrTiAl bei 1300 °C–1500 °C in Luft in einer linearen (a) und doppelt-logarithmischen (b) Darstellung aufgetragen. Die durch die doppelt-logarithmische Darstellung der Massenänderungskurven ermittelten kinetischen Parameter, d. h. Oxidationskonstante und Oxidationsraten-Exponent sind in Tabelle 20 zu finden. Wie zu erkennen ist, weist die thermogravimetrische Kurve bei 1300 °C eine stetige Massenänderung nach einer parabolischen Oxidationskinetik ($u = 1,85\text{--}2,40$) auf. Bei 1400 °C gleicht der Verlauf der Massenänderungskurve deutlich der bei 1300 °C beobachteten Kurve. Wieder ist eine parabolische Oxidationskinetik festzustellen ($u = 2,05\text{--}2,50$), wobei die Oxidationskonstanten bei 1400 °C ($6,21 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$ bzw. $21,8 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$) deutlich größer ausfallen als bei 1300 °C ($2,16 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$ bzw. $6,07 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$). Bei 1500 °C kann in den ersten 4,5 h eine parabolische Oxidationskinetik ($u = 1,92$) mit ähnlichen Oxidationsraten ($15,05 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$) wie bei 1400 °C beobachtet werden. Interessanterweise, wechselt die Oxidationskinetik nach 4,5 h hin zu einer

quaternären Oxidationskinetik ($u = 4,55$). Die Massenänderung ist mit 10 mg/cm^2 bei 1500 °C etwa 35% höher als bei 1400 °C ($7,2 \text{ mg/cm}^2$) und doppelt so hoch wie bei 1300 °C ($5,5 \text{ mg/cm}^2$) [siehe Abbildung 66 (a)]. Die Ergebnisse implizieren, dass auch bei ultrahohen Temperaturen von 1500 °C die Bildung einer schützenden Deckschicht den Oxidationsprozess noch effektiv bremst und das Schichtwachstum durch die Deckschicht reduziert wird.

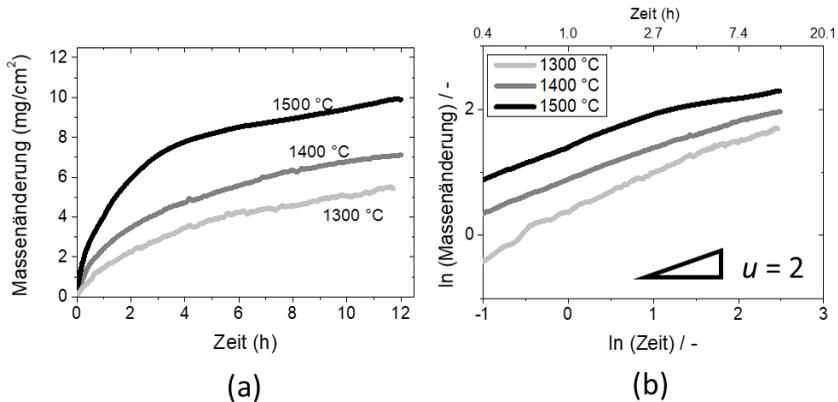


Abbildung 66: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von TaMoCrTiAl, oxidiert bei Temperaturen von $1300\text{--}1500 \text{ °C}$ in Luft. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurve aus (a) abgebildet.

Tabelle 20: Oxidationsraten-Exponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und Oxidationskonstanten (k_u), berechnet nach Gl. (80) aus den in Abbildung 66 (b) dargestellten Kurven für TaMoCrTiAl.

Temperatur	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u}\cdot\text{h}}$)
1300 °C	1,4	5	1,85	0,98	2,16
	5	12	2,40	0,98	6,07
1400 °C	0,4	6,5	2,05	0,99	6,21
	6,5	100	2,50	0,99	21,8
1500 °C	0,4	4,5	1,92	0,99	15,05
	4,5	12	4,45	0,98	$2,51 \cdot 10^3$

In Abbildung 67 sind REM-Querschliffbilder von TaMoCrTiAl nach 12 h Oxidation in Luft bei 1300 °C (a) sowie 1500 °C (b) dargestellt. Die sich ausbildenden Oxide sind mittels EDS und XRD (hier nicht gezeigt) charakterisiert und entsprechend in dem REM-

Querschliffbild markiert worden. Offensichtlich weist die sich ausbildende Deckschicht bei 1300 °C und 1500 °C die für diese Legierung charakteristische Morphologie und Zusammensetzung auf, wie sie auch bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 62) zu beobachten ist. Zu erkennen ist die Bildung einer mehrphasigen Oxidschicht aus äußeren TiO_2 - und Al_2O_3 -Oxiden (grau bzw. dunkelgrauer Kontrast) sowie einer darunterliegenden Schicht aus Cr_2O_3 und CrTaO_4 (grau bzw. hellgrauer Kontrast). Gleichwohl tritt deutlich zutage, dass die Schichtdicken nach 12-stündiger Oxidation von etwa 30 μm bei 1300 °C auf etwa 200 μm bei 1500 °C zunehmen. Zudem ist der innere Korrosionsangriff bei 1300 °C–1500 °C deutlich ausgeprägter als bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 60). Zwar sind in der inneren Korrosionszone vergleichbare Korrosionsprodukte nachweisbar, d. h. Al_2O_3 und TiN , Ti_2N und Cr_2N , jedoch sind die Partikel deutlich größer und die Schichtdicke der inneren Korrosionszone nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu.

Wie auch bei tieferen Temperaturen, entsteht während der Oxidation in Luft bei 1300 °C–1500 °C die TiO_2 -Schicht während der transienten Oxidation. Die sich darunter ausbildenden Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Oxide bilden lediglich semi-kontinuierliche Deckschichten und können keinen vollständigen Oxidationsschutz bieten. Die Kinetik während der stationären Oxidation wird durch die Sauerstoff- bzw. Stickstoffeinwärtsdiffusion bestimmt, was zu einem parabolischen Schichtwachstum führt.

In Abbildung 68 ist die mittels EDS-Messungen ermittelte chemische Zusammensetzung der CrTaO_4 -Schicht nach Oxidation bei 900 °C–1500 °C in Luft dargestellt. Wie zu erkennen ist, besitzt die CrTaO_4 -Deckschicht bei 900 °C–1300 °C etwa äquimolare Anteile an Cr, Ta und Ti (jeweils ca. 8–11 At. %), während der Al-Gehalt mit etwa 1–6 At. % deutlich geringer ausfällt. Mo ist im Rahmen der Messgenauigkeit kaum nachweisbar und vermutlich nur in Spuren in der Deckschicht zu finden. Bei 1400 °C und 1500 °C ist der Cr- und Ta-Gehalt im Vergleich etwa 1–2 At. % geringer und der Ti-Gehalt und damit um 2–4 At. % größer als bei niedrigeren Temperaturen. Da laut den EDS-Elementauswertung nur noch geringe Mengen Mo in der Oxidschicht vorliegen (< 1 At. %), ist davon auszugehen, dass v. a. bei den dickeren Oxidschichten wie bei 1500 °C die Verdampfung von MoO_3 einen starken Einfluss auf die Massenänderung besitzt und diese herabsetzt. Auch von Cr ist bekannt, dass bei Temperaturen über 1100 °C die Verdampfung von CrO_3 einen zunehmend signifikanten Einfluss auf die Schutzwirkung der Deckschicht besitzt [221]. Selbst Ta_2O_5 verdampft ab 1370 °C [222]. Es kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung der CrTaO_4 -Schicht vermutet werden, dass aufgrund der Reaktion von Cr_2O_3 und Ta_2O_5 zu CrTaO_4 die Verdampfung von Ta_2O_5 und CrO_3 allenfalls während der transienten Oxidation auftritt. Ebenso lösen sich auch die anderen Oxide, d. h. Al_2O_3 und TiO_2 in den Mischkristallphasen mit Korund und Rutil-Struktur auf, wodurch die Verdampfungstemperatur aufgrund der größeren Mischungsentropie erhöht wird.

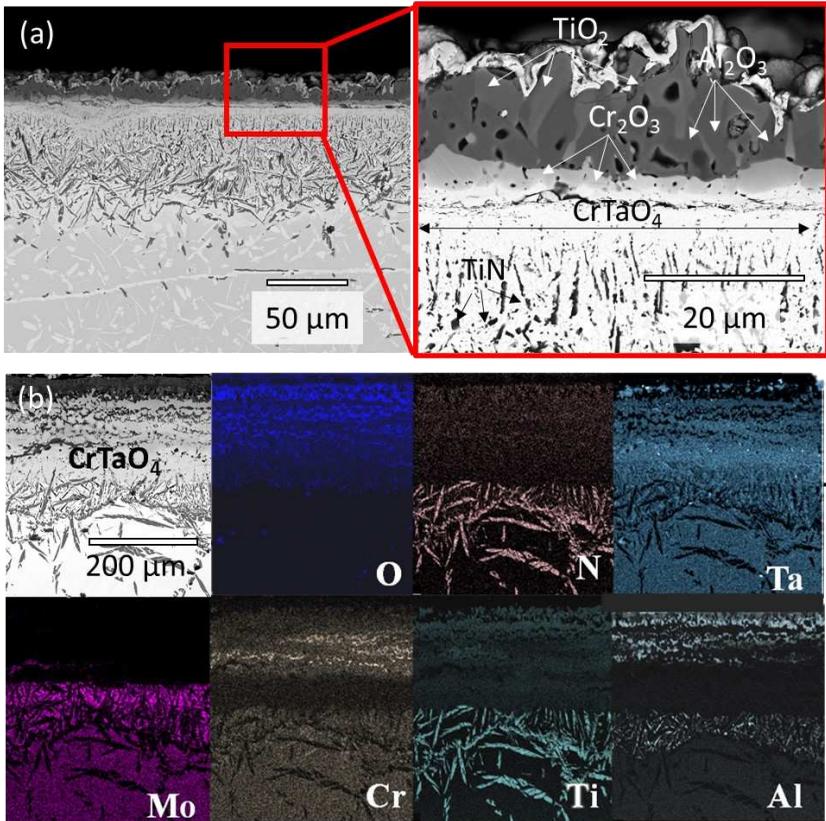


Abbildung 67: REM-Querschliffaufnahmen von TaMoCrTiAl nach 12 h Oxidation bei (a) 1300 °C sowie (b) bei 1500 °C mit zugehörigen EDS-Elementverteilungsbildern

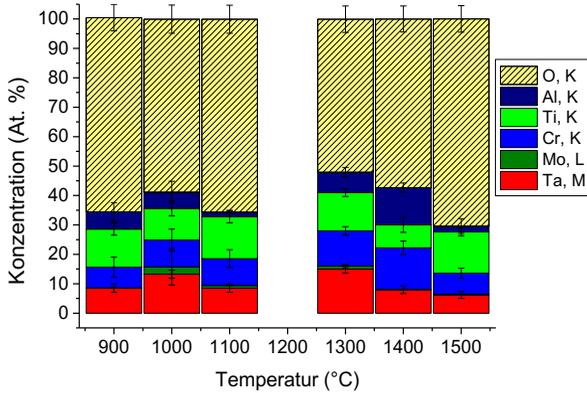


Abbildung 68: Mittels EDS ermittelte chemische Zusammensetzung der CrTaO₄-Deckschicht nach Oxidation bei 900 °C–1500 °C in Luft.

Studien zur Hochtemperaturkorrosion von RHEAs/RCCAs im Temperaturbereich von 1300 °C und höher sind bisher nur wenig in der Literatur zu finden. In Abbildung 69 ist die Massenänderung nach 10 Cr_{17,6}Al_{20,3}Mo_{15,2}Nb_{2,9}Si_{13,4}Ta_{5,4}Ti [92] (auch als NV1 bezeichnet) so ist die Massenänderung von NbCrMoTi10Al mit 68 mg/cm² [91] und HfNbTaTiZrAl mit 70 mg/cm² [87] bereits mehr als zehnmals so groß wie die von TaMoCrTiAl und NV1. Die Massenänderung von HfNbTaTiZr erreicht mit 210 mg/cm² [87] das dreifache der beiden letztgenannten Legierungen. Die moderate Oxidationsbeständigkeit von NbCrMoTi10Al führen die Autoren auf die Bildung einer komplexen CrNbO₄ Deckschicht zurück, deren Schutzwirkung besonders von der chemischen Zusammensetzung abhängt und beispielsweise durch Si noch gesteigert werden könnte [91]. Der besonders geringe Oxidationswiderstand von HfNbTaTiZr wird auf die Bildung verschiedener hoch-voluminöser Oxide vom Typ (Hf, Zr, Ti)O₂ sowie (Nb, Ta)₂O₅ zurückgeführt. Durch die Zugabe von Al in dieses Legierungssystem (HfNbTaTiZrAl) nimmt die Oxidationsbeständigkeit durch die Bildung von semi-kontinuierlichen Al-Schichten zwar zu, bleibt jedoch nur in einem moderaten Bereich; die Sauerstoffeinwärtsdiffusion entlang der interdendritischen Phasengrenzen wird durch die Deckschichten nicht unterbunden und führt zu einer starken inneren Korrosion [87].

NV1 (8,4 mg/cm²), jedoch auf vergleichbar niedrigem Niveau; Studien zur Hochtemperaturoxidation weiterer Legierungen in diesem Temperaturbereich sind nicht bekannt. Analog zu TaMoCrTiAl wird bei der NV1 Legierung die besonders hohe Oxidationsbeständigkeit bis 1400 °C auf die Bildung des schützenden CrTaO₄ zurückgeführt [92]. Allerdings weisen die Autoren auch darauf hin, dass die Verdampfung von CrO₃ sich bei längeren Oxidationszeiten nachteilig auf die Oxidationsbeständigkeit des

CrTaO₄ auswirkt und die gemessene Massenänderung und Oxidationskinetik verfälschen könnte [92].

Abschließend lässt sich schlussfolgern, dass die CrTaO₄-Deckschicht nicht nur bei 900 °C–1100 °C, sondern auch bei ultrahohen Temperaturen von bis zu 1500 °C über eine hohe Schutzwirkung verfügt. Die Verdampfung von Cr- oder Ta-Oxiden aus der Deckschicht scheint bei höheren Temperaturen vermutlich nur während der transienten Oxidation aufzutreten. Es ist denkbar, dass aufgrund der Mischoxidbildung und der größeren Mischungsentropie der oxidischen Phasen, die Verdampfungstemperatur dieser Oxide erhöht wird. Die hohe Schutzwirkung von CrTaO₄ ermöglicht ein grundlegend neues Konzept zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von RHEAs/RCCAs.

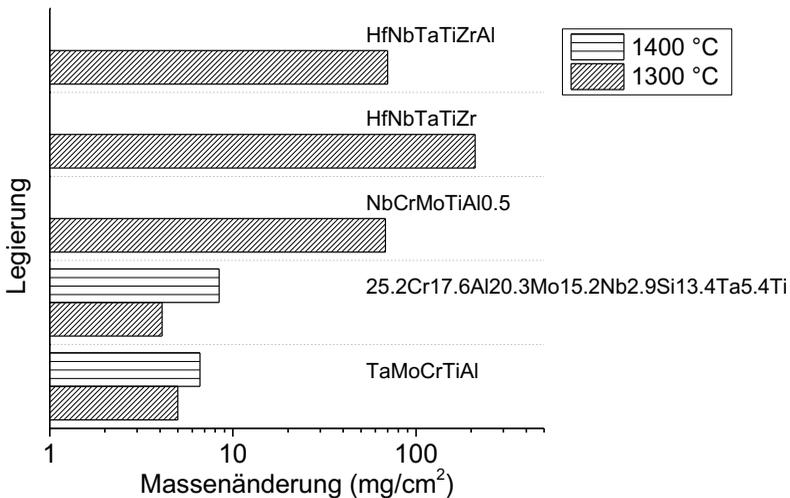


Abbildung 69: Vergleich der Massenänderung nach 10 h Oxidation bei 1300 °C und 1400 °C verschiedener RHEAs/RCCAs

Um das Potenzial von TaMoCrTiAl und artverwandter Legierungen für die Entwicklung von zukünftig technischen einsetzbaren Werkstoffen zu verdeutlichen, soll nachfolgend das Oxidationsverhalten von TaMoCrTiAl mit dem der Nickelbasissuperlegierung CMSX-4 verglichen werden. Die Legierung CMSX-4 ist ein gängiger Vertreter von einkristallinen Nickelbasissuperlegierungen und wird aufgrund ihrer besonders guten Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit als Werkstoff für Turbinenschaufeln in Gasturbinen verwendet [223]. Die Korrosionsbeständigkeit bei sehr hohen Temperaturen beruht auf der Bildung einer schützenden Al₂O₃-Deckschicht.

In Abbildung 70 sind die Massenänderungen von TaMoCrTiAl und CMSX-4 nach 48 h bzw. 12 h Oxidation bei 1000–1500 °C in Luft dargestellt. Die Daten zur Massenänderung

von CMSX-4 bei 1000 °C und 1100 °C sind den Untersuchungen von R. Orosz [224], entnommen, während die Untersuchung bei 1300 °C im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Wie zu erkennen ist, weist die TaMoCrTiAl Legierung bei 1000 °C–1300 °C eine deutlich größere Massenänderung (2–7 mg/cm²) auf als CMSX-4 (0,6–2,5 mg/cm²). Aufgrund der Schmelztemperatur von CMSX-4 sind im Gegensatz zu TaMoCrTiAl keine Daten zu den Massenänderungen oberhalb von 1400 °C vorhanden. Wie oben gezeigt, verfügt TaMoCrTiAl bis 1500 °C über eine hohe Oxidationsbeständigkeit. Die besonders hohe Oxidationsbeständigkeit von CMSX-4 resultiert aus der Bildung einer dichten, geschlossenen Al₂O₃-Deckschicht, die nach einer parabolischen Gesetzmäßigkeit wächst. Die Untersuchungen zu TaMoCrTiAl zeigen, dass die CrTaO₄-Deckschicht für den besonders hohen Oxidationswiderstand verantwortlich ist. Ein Vergleich der schichtdickenbezogenen Wachstumskonstanten k' von CrTaO₄ (siehe Abbildung 63) mit jenen von Al₂O₃- und Cr₂O₃-Deckschichten während der Oxidation von Nickelbasissuperlegierungen (siehe Tabelle 21) veranschaulicht, dass die Wachstumsgeschwindigkeit von CrTaO₄ zwischen den beiden Oxiden einzuordnen ist.

Tabelle 21: Schichtdickenbezogener Oxidationsexponent u' und die Wachstumskonstante k' bei 1000 °C in Luft von Al₂O₃, Cr₂O₃ und CrTaO₄ [ermittelt aus den Werten in Abbildung 63 anhand von Gl. (101)]

Oxid	Schichtdickenbezogener Oxidationsexponent u'	Schichtdickenbezogene Wachstumskonstante k' [m ² /s]	Referenz
Al ₂ O ₃	2	$1,50 \cdot 10^{-17}$	[6]
Cr ₂ O ₃	2	$8,08 \cdot 10^{-17}$	[225]
CrTaO ₄	2	$3,83 \cdot 10^{-17}$	

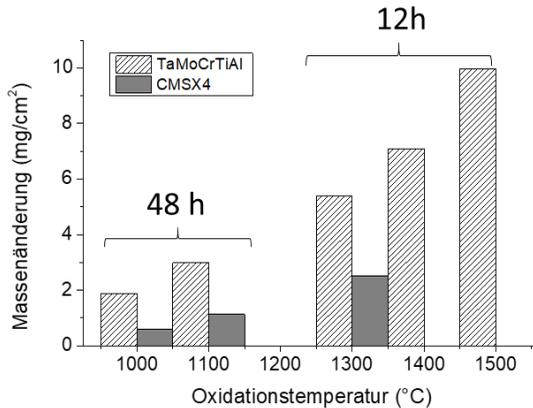


Abbildung 70: Massenänderung von TaMoCrTiAl und CMSX-4 nach 48 h bzw. 12 h nach Oxidation bei 1000 °C–1500 °C in Luft. Aufgrund der Schmelztemperatur von CMSX-4 (ca. 1400 °C) sind für diese Legierung lediglich die Massenänderungen bis 1300 °C dargestellt.

Abbildung 71 zeigt makroskopische Aufnahmen von TaMoCrTiAl und CMSX-4 nach Auslagerung an Luft bei 500 °C, 1300 °C, 1400 °C und 1500 °C. Die relativ niedrige Temperatur von 500 °C wurde gewählt, um zu untersuchen, ob ein schneller Zerfall des metallischen Substrats durch eine intergranulare Oxidation (Pesting) auftritt, die für viele Refraktärmetalle typisch ist. Offensichtlich ist bei der Legierung TaMoCrTiAl, die zu 60 At. % Refraktärmetalle (Ta, Mo und Cr) beinhaltet, sowie bei der Nickelbasissuperlegierung keine intergranulare Oxidation bei 500 °C zu beobachten.

Wie in den makroskopischen Aufnahmen von CMSX-4 zu sehen ist, weist die Legierung nach Auslagerung bei 1300 °C stellenweise lose und aufgeplatzte Deckschichten auf, die die beobachteten Masseneinbrüche erklären. Aus diesem Grund erfordern Nickelbasissuperlegierungen bei Einsatztemperaturen von über 1000 °C besondere Schutzschichten, z. B. aus MCrAlY (M = Ni, Co, Fe) [224,226]. Im Gegensatz dazu erscheint die Deckschicht von TaMoCrTiAl nach 12 h Oxidation bei 1300 °C, 1400 °C und selbst bei 1500 °C in Luft noch kompakt und haftend.

Wie aus Abbildung 71 hervorgeht, ist das Probenstück der Nickelbasissuperlegierung nach Glühung bei 1400 °C für 0,5 h bereits (teilweise) aufgeschmolzen, sodass keine aussagekräftigen thermogravimetrischen Untersuchungen bei 1400 °C und 1500 °C an Luft dieser Legierung möglich sind. Im Gegensatz dazu besitzt TaMoCrTiAl einen deutlich höheren Schmelzpunkt (laut thermodynamischen Berechnungen $T_s = 2100$ °C).

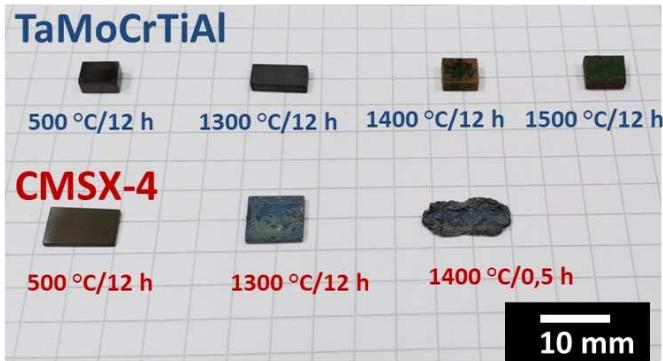


Abbildung 71: Makroskopische Aufnahmen der oxidierten Proben aus TaMoCrTiAl und CMSX-4 bei 500 °C, 1300 °C, 1400 °C und 1500 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei 1400 °C die Nickelbasissuperlegierung bereits zu schmelzen beginnt.

Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von metallischem Substrat und der oxidischen Deckschicht führen Temperaturzyklen zu Spannungen in der Randschicht, die das Abplatzen der Deckschicht verursachen kann. Die Deckschichtinstabilität ist ein technisch relevanter Faktor, der die Lebensdauer des im Einsatz befindlichen Werkstoffs maßgeblich zu verkürzen vermag. Für die zyklischen Oxidationsversuche wurden Probenstücke von TaMoCrTiAl bzw. CMSX-4 bei jedem Zyklus 1 h im Ofen bei 1300 °C gehalten und anschließend für 0,25 h bei RT abgekühlt (siehe auch Abschnitt *Thermogravimetrie* für die experimentelle Durchführung). Die Massenänderungen mit dieser zyklischen Versuchsführung für die beiden Legierungen sind in Abbildung 72 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Massenänderung von TaMoCrTiAl [Abbildung 72 (a)] in den ersten drei Zyklen einen stetigen Zuwachs zeigt, allerdings im Anschluss plötzlich um etwa 20 mg/cm² fällt. Nach weiteren zwei Zyklen, in denen nur geringe Massenänderungen sichtbar sind, folgt ein Zyklus mit einem sehr großen Massenverlust von etwa 40 mg/cm². Im direkten Vergleich dazu offenbart die zyklische Massenänderung von CMSX-4 [Abbildung 72 (b)] bei jedem Abkühlungszyklus einen Massenverlust von lediglich 1 bis max. 3 mg/cm². Der Massenzuwachs während der Haltezeit im Ofen ist mit 1–2 mg/cm² etwas geringer. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sich beim raschen Abkühlvorgang die Deckschichten zum Teil ablösen und einen Massenverlust bedingen. Während bei der CMSX-4-Legierung bereits die ersten Lagen der Oxideckschicht nach dem ersten Zyklus partiell abplatzen, scheint die Deckschicht bei TaMoCrTiAl bis zu drei Zyklen jedoch intakt zu sein. Allerdings bedeuten die großen Massenverluste nach drei und vor allem fünf Zyklen, dass sich große, massige Stücke vom Substrat (samt Deckschicht) zu lösen scheinen, da der plötzliche Massenverlust den vorherigen Massenzuwachs durch Oxidation deutlich übertrifft.

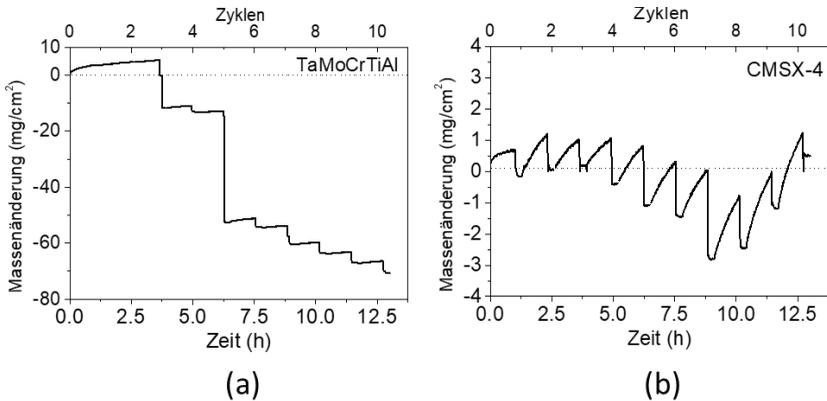


Abbildung 72: Massenänderung von (a) TaMoCrTiAl und (b) CMSX-4 bei zyklischer Oxidation in Luft bei 1300 °C. Ein Zyklus entspricht einer einstündigen Oxidation im Ofen, gefolgt von einer 15-minütigen Abkühlung bei RT.

REM-Aufnahmen des CMSX-4 Probenstückes [siehe Abbildung 73 (a)] zeigen besonders im Kantenbereich Abplatzungen der oxidischen Deckschichten. Mittels EDS- und XRD-Messung ist nachweisbar, dass vor allem die äußeren NiO- und NiCrO₄-Schichten abplatzen. Dabei können auch zum Teil darunterliegende schützende Al₂O₃-Schichten abreißen. Gleichwohl haben Querschliffuntersuchungen zeigen können (siehe Anhang), dass die unterste Al₂O₃-Schicht relativ gut entlang der oberflächennahen Schäden nachwächst. Ein solches Ausheilen der oberflächennahen Schäden der Deckschicht ist allerdings nur dann möglich, solange die Mindestkonzentration an Al in der Legierung noch ausreicht. Da bei jedem Zyklus ein Teil der Al-reichen Deckschicht abgetragen wird, ist das Ausheilen der Deckschicht zeitlich begrenzt und führt zu einer stark ansteigenden Oxidationsgeschwindigkeit. Vergleichbare Ergebnisse zum zyklischen Oxidationsverhalten sind auch in der Arbeit von Orosz beschrieben und diskutiert [224]. Die Oberflächenaufnahme von TaMoCrTiAl nach dem zyklischen Oxidationsversuch in Abbildung 73 (b) offenbart einerseits eine Probenecke, die eine intakte Oxiddeckschicht aufweist. Andererseits zeigt die gegenüberliegende Probenecke massive Schäden, denen ein Abplatzen des metallischen Substrats zugrunde liegt, was in Einklang mit den gemessenen TGA-Analysen steht. Auch die Querschliffaufnahmen (siehe Abbildung 96 im Anhang) zeigen, dass die Deckschichten zwar Schäden aufweisen, diese allerdings nicht im Verhältnis zu den Massenverlusten stehen können.

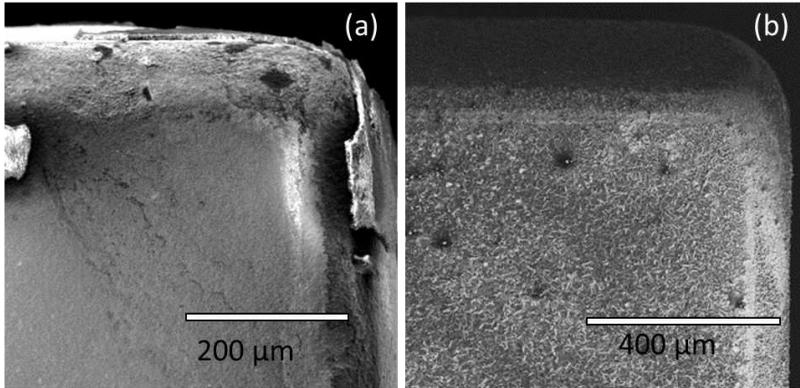


Abbildung 73: Oberflächenaufnahmen (SE-Modus) von (a) CMSX-4 und (b) TaMoCrTiAl nach zyklischer Oxidation bei 1300 °C (1 h/0,25 h) für zehn Zyklen.

Die zyklische Versuchsführung und der damit auftretende plötzliche Temperaturtransient von 1300 °C auf RT bewirken offenbar kritische thermische Spannungen, die von der Legierung TaMoCrTiAl oder der Deckschicht nicht über eine Verformung abgebaut werden können und ein Herausbrechen des metallischen Substrats verursachen. Wie in Unterkapitel *Untersuchte Legierungssysteme* beschrieben, besitzt die TaMoCrTiAl-Legierung im Ausgangszustand eine zweiphasige Mikrostruktur aus einer B2-Matrix und der Cr₂Ta-Laves-Phase, die überwiegend an den Korngrenzen zu finden ist.

In diesem Zusammenhang wurde ein Dilatometerversuch an einer TaMoCrTiAl-Probe durchgeführt, um den Einfluss der Temperaturänderung auf die Wärmeausdehnung der Legierung zu untersuchen. In Abbildung 74 ist der aus dem Dilatometerversuch berechnete Wärmeausdehnungskoeffizient von TaMoCrTiAl mit Literaturdaten einer Cr₂Ta-Legierung bei verschiedenen Temperaturen [227] dargestellt. Offensichtlich herrscht bei niedrigen bis moderaten Temperaturen ein deutlicher Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa $\Delta\alpha = 2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ zwischen TaMoCrTiAl und der Cr₂Ta-Laves-Phase. Bei einer zweiphasigen Mikrostruktur, in der sich die Wärmeausdehnungskoeffizienten stark voneinander unterscheiden, entstehen Eigenspannungen 2. Art, die vom Werkstoff durch Verformung abgebaut werden müssen. Die plastische Verformbarkeit von TaMoCrTiAl unterhalb von 1100 °C ist aber sowohl aufgrund der spröden Matrix mit B2-Überstruktur als auch wegen der spröden Laves-Phase an den Korngrenzen sehr gering, und Eigenspannungen können bei Erreichen kritischer Größen zu einer Rissentstehung führen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass oberhalb von 1100 °C die Wärmeausdehnung bei TaMoCrTiAl deutlich abfällt. Wie in Abschnitt *Experimentelle Validierung der thermodynamischen Datenbank* ausführlich erläutert, findet bei 1100 °C eine Umwandlung zweiter Ordnung zwischen der krz-A2-Phase und der gering verformbaren, geordneten B2-Phase statt. Zudem wurde anhand von

Mikrostrukturuntersuchungen festgestellt, dass sich aus dem übersättigten B2-Mischkristall bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 800 °C zunehmend Cr₂Ta-Laves-Phase entlang der Korngrenzen und in den Körnern ausscheidet. Solche Ausscheidungsreaktionen sind als Rissentstehungsquelle bei rascher Abkühlung mehrfach untersucht worden und auch bei Cr-Nb-Legierungen zu beobachten [228].

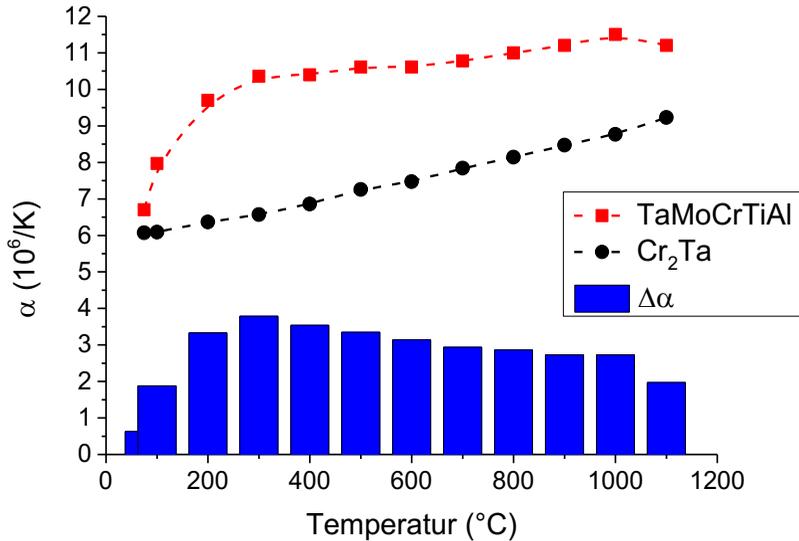


Abbildung 74: Wärmeausdehnungskoeffizienten α als Funktion der Temperatur von TaMoCrTiAl und der Laves-Phase Cr₂Ta. Die Daten von Cr₂Ta sind entnommen aus [227]. Die Differenzen der Wärmeausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ sind als blaue Balkendiagramme dargestellt.

6.2.4 Effekt des Mikrolegierens mit Y sowie/oder Si auf das Oxidationsverhalten der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl

In den vorherigen Abschnitten wurde das Hochtemperaturoxidationsverhalten in Luft verschiedener ternärer, quaternärer und quinäner Legierungen des Systems Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al dargestellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass bestimmte Legierungselemente, vor allem Nb und Mo, einen nachteiligen Einfluss auf den Oxidationswiderstand besitzen, wohingegen andere Elemente, vor allem Cr und Ta, den Oxidationswiderstand erhöhen. Durch das Mikrolegieren mit sog. Reaktivelementen wie Si oder Y lässt sich der Oxidationswiderstand oftmals zusätzlich erhöhen. Dabei wird unter

dem Begriff des Mikrolegierens eine Zugabe geringer Mengen von Legierungselementen verstanden.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der beiden reaktiven Elementen Y und Si auf das Oxidationsverhalten unabhängig voneinander untersucht werden; die Auswirkung der Reaktivelementzugabe auf die Phasenausbildung und Mikrostruktur ist in Unterkapitel 5.2 dargestellt. Zunächst wird der Einfluss von Y und anschließend von Si auf das Oxidationsverhalten von NbMoCrTiAl präsentiert. Im letzten Unterabschnitt wird die Zugabe von 1 At. % Si zu TaMoCrTiAl auf das Oxidationsverhalten vorgestellt; der Y-Effekt wurde für dieses System nicht untersucht, da Y vor allem die Haftung der Oxiddeckschichten verbessern soll, die bei diesem Legierungssystem – anders als bei NbMoCrTiAl – bereits sehr hoch ist.

Y-Effekt

Durch Zugabe von Metallen der Seltenen Erden wie Y, Ce, La etc. lässt sich die Bildung schützender Oxiddeckschichten aus Cr_2O_3 , Al_2O_3 oder SiO_2 bei verschiedensten Legierungssystemen fördern, wodurch sich die Konzentrationen der deckschichtbildenden Elemente Cr, Al oder Si zugunsten verbesserter mechanischer Eigenschaften reduzieren lässt. Konkret können geringe Zusätze von Y dabei (i) die Bildung von Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -Deckschichten unterstützen, (ii) die Deckschichthaftung erhöhen und (iii) die Plastizität der Oxidschicht durch Kornverfeinerung verbessern [104,105].

Obwohl RHEAs oder CCAs häufig einen äußerst geringen Oxidationswiderstand aufgrund schnell wachsender und schlecht haftender Deckschichten aufweisen, sind Studien mit Reaktivelementen bisher kaum durchgeführt worden. Für die NbMoCrTiAl-Legierung erweist sich eine solche Untersuchung als sehr interessant: In Abschnitt *Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl* wurde gezeigt, dass die Oxidationsbeständigkeit dieser Legierung in Luft im Temperaturbereich oberhalb von 900 °C äußerst gering ist. So bilden sich während der Oxidation in Luft zum Teil sehr dicke, schlecht haftende und poröse Deckschichten auf der Oberfläche aus. Mit dem Ziel einer Steigerung der Deckschichthaftung, wurden NbMoCrTiAl-Legierungen mit Y-Zusätzen von 0,5 At. % und 1 At. % (NbMoCrTiAl_{0,5}Y bzw. NbMoCrTiAl₁Y) erschmolzen. Die sich ausbildenden Mikrostrukturen sind in Unterkapitel *Untersuchte Legierungssysteme* veranschaulicht. Konkret sollte der Effekt der Y-Zusätze auf das isotherme und zyklische Oxidationsverhalten bei 1000 °C in Luft untersucht werden.

In Abbildung 75 sind die Massenänderungskurven von NbMoCrTiAl, NbMoCrTiAl_{0,5}Y und NbMoCrTiAl₁Y in (a) linearer und (b) doppelt-logarithmischer Darstellung bei isothermer Oxidation in Luft bei 1000 °C visualisiert. Mithilfe der doppelt-logarithmischen Darstellung der Massenänderung über die Zeit können die kinetischen Parameter, d. h. der Oxidationsraten-Exponent u und die Oxidationskonstante k_u , gemäß Gl. (80) berechnet werden; diese Parameter sind in der Tabelle 22 aufgeführt.

Qualitativ sind in jeder Oxidationskurve drei verschiedene Phasen zu erkennen: Phase I stellt die transiente Oxidation dar, die bis ca. 2 h mit stark ansteigender Massenänderung verbunden ist. Phase II zeigt eine verlangsamte positive Kinetik, und Phase III weist erneut einen starken Anstieg der Massenänderung auf.

Während der transienten Oxidation (Phase I) sind die Massenzuwächse beider Y-haltiger Legierungen größer als bei der Y-freien Legierung. Im Gegensatz dazu sind die Massenänderungen in Phase II für die Legierungen mit Y-Zusatz geringer. Des Weiteren ist die Dauer der Phase II bei beiden Y-haltigen Legierungen deutlich länger, wobei Phase II bei der Legierung mit 0,5 At. % Y am längsten andauert (vgl. Tabelle 22). Die Oxidation von NbMoCrTiAl1Y folgt während Phase II einem quartären Zeitgesetz ($u = 4,50$), während NbMoCrTiAl0,5Y eine annähernd parabolische Kinetik ($u = 1,66$) aufweist – beides deutet auf die Bildung schützender Oxidschichten hin. Im Gegensatz dazu weist die Y-freie Legierung während Phase II einen etwas geringeren Oxidationsratenexponenten auf ($u = 1,45$) und entspricht tendenziell mehr einem linearen Zeitgesetz. Phase III ist gekennzeichnet durch eine beschleunigte Oxidation mit extrem geringen Oxidationsexponenten ($u < 1$). Die Massenänderung der Y-freien Legierung nimmt während Phase III (nach ca. 8,5 h Oxidation) stetig zu, während die Massenänderung bei den Y-haltigen Legierungen deutlicher ist. Nach 48-stündiger Oxidation weist die Legierung mit dem höchsten Y-Gehalt schließlich den höchsten Massenzuwachs auf (vgl. Abbildung 75).

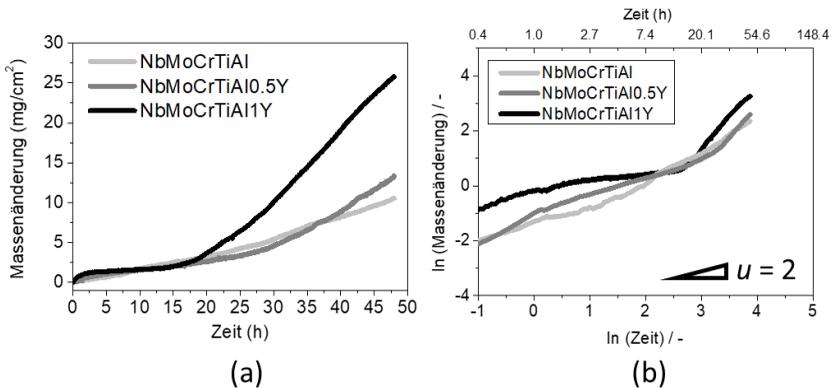


Abbildung 75: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von NbMoCrTiAl (hellgrau), NbMoCrTiAl0,5Y (grau) und NbMoCrTiAl1Y (schwarz), oxidiert bei 1100 °C in Luft. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurve aus (a) abgebildet.

Tabelle 22: Oxidationsraten-Exponenten (n) mit Regressionskoeffizient (R^2) und u -abhängige Oxidationskonstanten k_u , berechnet aus den in Abbildung 75(b) gezeigten Daten entsprechend Gleichung (80)

Legierung	Phase	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^n}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$)
NbMoCrTiAl	II	1,7	8,5	1.45	0.98	$1.24 \cdot 10^{-01}$
	III	8,5	48	0.82	0.99	$3.45 \cdot 10^{-01}$
NbMoCrTiAl0.5Y	II	1,5	21	1.66	0.98	$2,00 \cdot 10^{-02}$
	III	21	48	0,44	0,98	-
NbMoCrTiAl1Y	II	1,7	18	4,50	0,99	$8.90 \cdot 10^{-01}$
	III	18	48	0,43	0,99	-

In Abbildung 76 sind die Massenänderungskurven bei zyklischer Oxidation von NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl1Y bei 1000 °C in Luft dargestellt. Die zyklischen Oxidationsversuche wurden nach 20 Zyklen beendet; dies entspricht in Summe einer 20-stündigen Oxidation bei 1000 °C sowie insgesamt 5 h Abkühlung bei RT. Während der ersten drei Zyklen weisen beide Legierungen abnehmende Massenänderungsraten auf, wobei – wie durch die Pfeile in Abbildung 76 markiert – ein anschließend abrupter Anstieg der Massenänderungsrate bei NbMoCrTiAl bereits nach drei Zyklen auftritt. Die Y-freie Legierung weist indes bis zu den ersten zehn Zyklen im Vergleich zur Legierung mit 1 At. % Y-Zusatz noch niedrigere Massenzuwächse auf. Im Gegensatz dazu nimmt die Massenänderungsrate von NbMoCrTiAl1Y kontinuierlich um bis zu 18 Oxidationszyklen ab, was auf die Bildung geschlossener, schützender Oxidschichten hinweist. Wie durch den schwarzen Pfeil in Abbildung 76 veranschaulicht, wurde der zyklische Oxidationsversuch nach dem Anstieg der Massenänderungsrate bei NbMoCrTiAl1Y beendet, um die noch intakten Oxidschichten zu untersuchen.

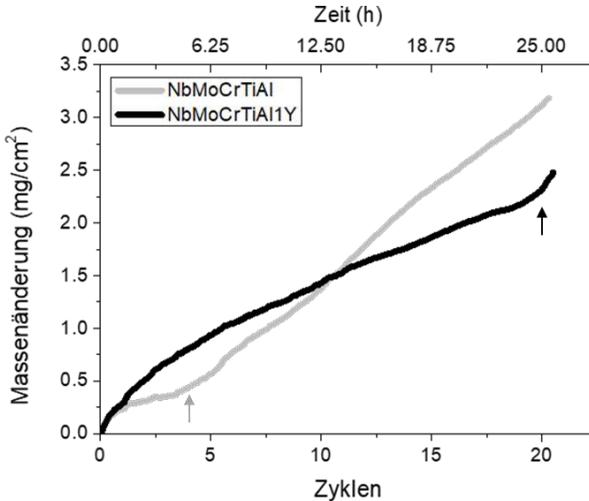


Abbildung 76: Massenänderungskurven von NbMoCrTiAl (hellgrau) und NbMoCrTiAl1Y (schwarz) während einer zyklischen Oxidation in Luft. Ein Zyklus entspricht dabei einer einstündigen Oxidation bei 1000 °C in Luft sowie anschließender Abkühlung für 15 Min. bei RT.

Um die Korrosionsprodukte der oxidierten Proben zu identifizieren, wurden XRD-Messungen nach 10 Min., 3 h und 24 h Oxidation bei 1000 °C in Luft durchgeführt; exemplarisch für die Y-haltigen Legierungen ist nur das Röntgendiffraktogramm für NbMoCrTiAl1Y in Abbildung 77 dargestellt. Nach bereits zehnminütiger Oxidation, weist die Legierung Reflexe von TiO_2 mit Rutilstruktur auf. Daneben sind kleinere Reflexe von Y_2O_3 im Röntgendiffraktogramm von NbMoCrTiAl1Y erkennbar. Nach dreistündiger Oxidation sind weitere Oxide, nämlich Al_2O_3 und Cr_2O_3 , identifizierbar. Die Bildung von CrNbO_4 und Nb_2O_5 nach drei- und 24-stündiger Oxidation bei 1000 °C in Luft ist sowohl bei den Y-freien als auch bei den Y-haltigen Legierungen nachweisbar. Interessanterweise wurde bei den Y-haltigen Legierungen zudem ein weiteres Oxid, nämlich YNbO_4 (ICSD-Code 239207), nach drei- und 24-stündiger Oxidation gefunden.

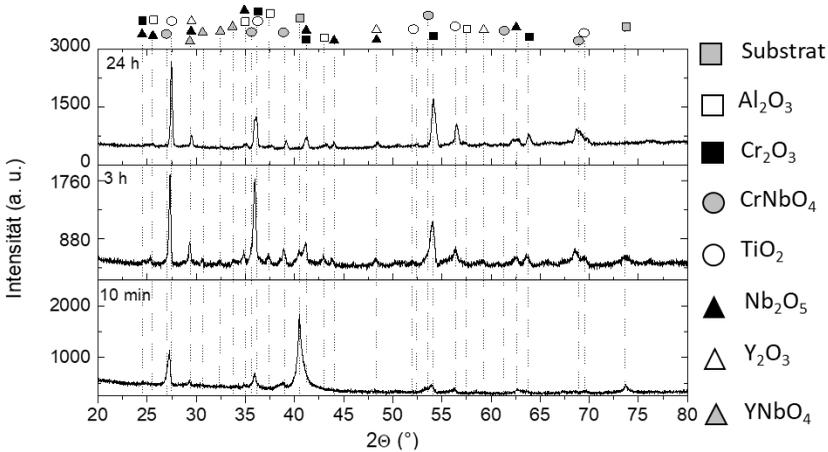


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramme von NbMoCrTiAl1Y nach 10 Min., 3 h und 24 h isothermer Oxidation bei 1000 °C in Luft.

Die Oberflächenmorphologie der beiden Legierungen NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl1Y nach sechsständiger isothermer Oxidation bei 1000 °C in Luft ist Abbildung 78 (a) und (b) zu entnehmen. Die Oberfläche von NbMoCrTiAl weist, insbesondere an den Probenecken, eine schlecht haftende Oxidschicht auf, die bereits bei geringer Krafteinwirkung abplatzt. Die Y-haltige Legierung besitzt im Gegensatz dazu eine haftende und geschlossene Oxidschicht mit einer hügelartigen Struktur. Mittels EDS-Messungen sind erhöhte Konzentrationen von Al und Y auf den Hügeln nachweisbar, die durch die Oxidation der Phase Al_2Y entstehen [siehe Abbildung 78 (b)].

Makroskopische und mikroskopische Bilder der Oberflächen nach zyklischer Oxidation von NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl1Y sind in Abbildung 78 (c) bzw. (d) veranschaulicht. Auch hier ist ein vergleichbarer Trend erkennbar: Die ausgebildete Oxiddeckschicht der Y-freien Legierung weist lose plättchenförmige Oxide auf der Oberfläche auf, die keinerlei Haftung besitzen [siehe Abbildung 78 (c)]. Stattdessen weist die Oxidschicht der Y-haltigen Legierung eine haftende und geschlossene Struktur auf, bei der keine losen oder abplatzenden Deckschichten erkennbar sind [siehe Abbildung 78 (d)].

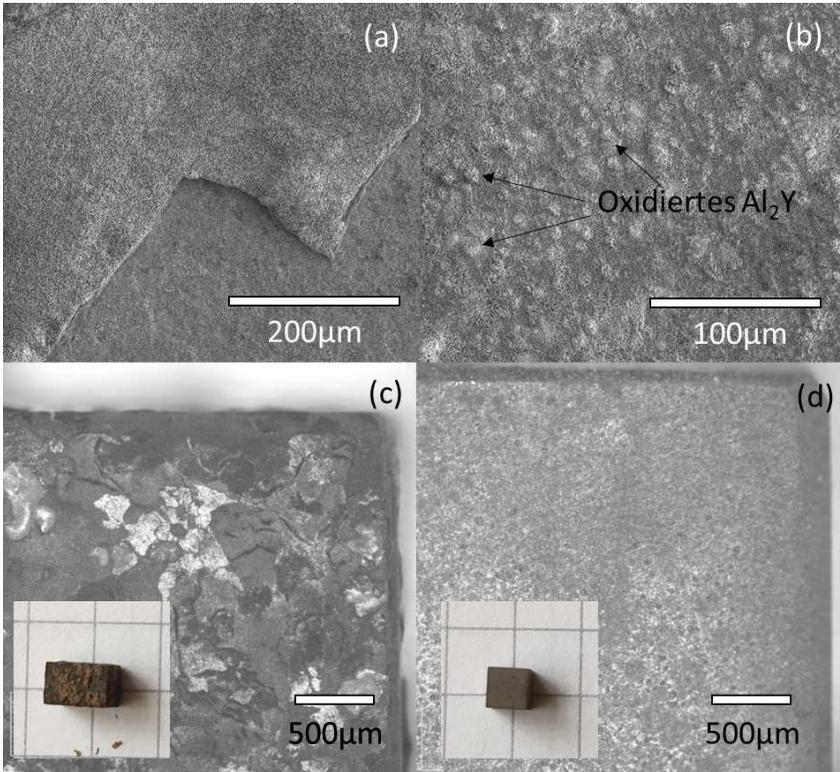


Abbildung 78: Oberflächenmorphologien von NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl₁Y (a, b) nach 6 h isothermer Oxidation bei 1000 °C in Luft sowie (c, d) nach den zyklischen Oxidationsversuchen. Die in (b) eingezeichneten Pfeile markieren Al- und Y-reiche Oxidhügel.

Da die sich ausbildenden Oxideckschichten der beiden Y-haltigen Legierungen miteinander vergleichbar sind, werden lediglich Querschliffbilder von NbMoCrTiAl₁Y präsentiert und diskutiert. Abbildung 79 (a) zeigt das BSE-Querschnittsbild von NbMoCrTiAl₁Y nach dreistündiger Oxidation bei 1000 °C in Luft. Die Ergebnisse deuten, wie auch bei den Y-freien Varianten, auf eine mehrschichtige Oxideckschicht hin. In der äußersten Randschicht lässt sich TiO₂ mit Rutilstruktur nachweisen. Darunter sind Al₂O₃-Deckschichten identifizierbar. An der Metall-Oxid-Grenzfläche kann zudem die Bildung von Nb₂O₅- sowie Nb-, Cr- und Ti-reichen Oxiden mit Rutilstruktur beobachtet werden. Nach längeren Oxidationszeiten bei 1000 °C in Luft können in den unteren Deckschichten weitere Oxide wie Y₂O₃ bzw. YNbO₄ identifiziert werden, die aus der Oxidation der Al₂Y-Phase stammen und zusammen mit den Nb-, Cr- und Ti-reichen Oxiden eine zapfenartige Struktur zwischen Metall und Oxidschicht ausbilden [Abbildung 79 (a)]. Unterhalb der

Oxidschicht findet sich, wie auch bei der Y-freien Legierung, eine Zone innerer Korrosion mit Ausscheidungen an Al_2O_3 und zum Teil Ti-Nitrid.

Nach längeren Oxidationszeiten verändert sich die Struktur der Oxideckschichten der Y-haltigen Legierung deutlich: Plötzlich sind dicke und hochporöse Deckschichten zu beobachten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass entlang der Al_2Y -Phasengrenzen eine deutliche Korrosion weit in das Substrat hinein festzustellen ist [in Abbildung 79 (b) als ‚Korrosionspfad‘ gekennzeichnet]. Wie aus den XRD- und EDS-Messungen hervorgeht, bestehen die porösen Deckschichten überwiegend aus (i) einem Mischoxid mit Rutilstruktur mit äquimolarer Zusammensetzung von Cr, Ti und Nb sowie (ii) Ausscheidungen an Nb_2O_5 sowie in geringen Mengen Al_2O_3 . Aus EDS-Punktuntersuchungen ging hervor, dass der Mo-Gehalt in der Oxidschicht vernachlässigbar gering ist (ca. 0,3 At. %), woraus sich schließen lässt, dass Mo als flüchtiges MoO_3 aus der Deckschicht verdampft. Im Ofen der TG-Anlage lässt sich zudem der weiße, nadelförmige Niederschlag von MoO_3 nachweisen.

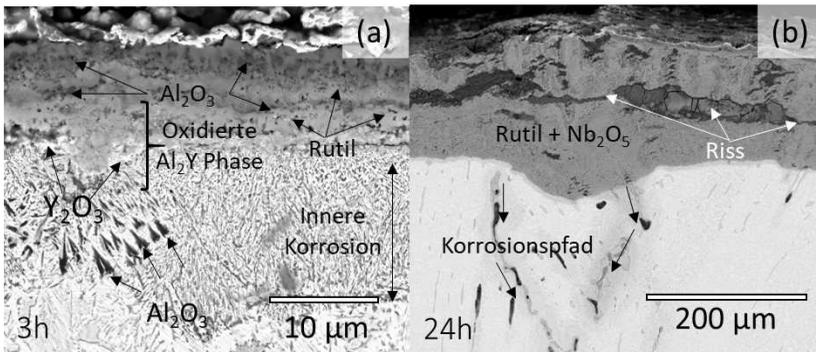
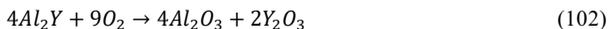


Abbildung 79: REM-Querschnittsaufnahme (BSE-Modus) von NbMoCrTiAlY nach isothermer Oxidation (a) für 3 h und (b) 24 h bei 1000 °C in Luft.

Allgemein kann das Oxidationsverhalten der Legierungen in drei Perioden unterteilt werden, die durch unterschiedliche Oxidationsgeschwindigkeiten gekennzeichnet sind: i) transiente Oxidation mit hohen Massenänderungen (Phase I), ii) Bildung geschlossener und schützender Oxidschichten mit niedrigen Massenänderungen (Phase II) sowie iii) Durchbruchoxidation, d. h. Verlust der Schutzwirkung und rapider Anstieg der Massenänderung (Phase III).

Während der transienten Oxidation sind die Massenzunahmen bei den Y-haltigen Legierungen größer als bei der Y-freien Legierung, da die Y-haltigen Legierungen über die sehr reaktive Al_2Y -Phase verfügen, die rapide zu Al_2O_3 und Y_2O_3 oxidiert:



Mit fortschreitender Oxidationszeit, d. h. während Phase II, reduziert die sich ausbildende Al_2O_3 -reiche Deckschicht effektiv die Sauerstoffeinwärtsdiffusion, was die geringere Oxidationskinetik erklärt, die sich bei den Y-haltigen Legierungen beobachten lässt (siehe

Tabelle 22). Ein ähnliches Phänomen wurde bei anderen Legierungssystemen beobachtet. Bei der Ti-45Al-8Nb-Legierung wurde bspw. belegt, dass sich Y positiv auf die Bildung einer Al₂O₃ Deckschicht während der Oxidation auswirkt [229,230].

Nach längerer Oxidationszeit, d. h. bei Erreichen von Phase III, steigen die Oxidationsraten besonders bei den Y-haltigen Legierungen deutlich an. Die hochreaktive Al₂Y-Phasen an der Metall-Oxid-Grenzfläche scheint bei diesem Effekt eine entscheidende Rolle zu spielen: Durch die Oxidation der im Randbereich vorhandenen reaktiven Al₂Y-Phase entstehen besonders große lokale Spannungen, die zu Rissbildung und schließlich zu massivem Sauerstoffeintrag führen. Ähnliche Effekte wurden von Zhao et al. [229] berichtet. Sie untersuchten sowohl die Mikrostruktur als auch das Hochtemperaturoxidationsverhalten der Ti-45Al-8Nb-Legierung mit verschiedenen Y-Gehalten von 0,1–1 At. %. Es wurde festgestellt, dass Y-Konzentrationen ab 0,1 At. % die Bildung der Al₂Y-Phase entlang der Korngrenzen bedingen. Die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der Legierung konnte dabei mit Y-Konzentrationen von 0,2–0,3 At. % zwar gesteigert werden, größere Y-Konzentrationen führen indes zu vermehrter Bildung der Al₂Y-Phase, die bei Erreichen einer kritischen Menge durch den starken Korrosionsangriff und die entstehenden lokalen Wachstumsspannungen zu einem Abplatzen der Oxiddeckschichten führt.

Die Querschliffbilder (BSE-Modus) von NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl₁Y nach den zyklischen Oxidationsexperimenten sind in Abbildung 80 (a) bzw. (b) dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind die gebildeten Oxiddeckschichten von NbMoCrTiAl deutlich dicker (~60 µm) und poröser als die von NbMoCrTiAl₁Y (10–25 µm). Gemäß den XRD- und EDS-Untersuchungen besteht die poröse Oxidschicht auf NbMoCrTiAl aus TiO₂, Cr₂O₃ und Al₂O₃ sowie Ti-, Nb-, Cr- und Al-reichen Mischoxiden mit Rutilstruktur sowie aus Partikeln an Nb₂O₅. Die dünneren Oxidschichten auf NbMoCrTiAl₁Y sind vergleichbar mit denjenigen aus den isothermen Versuchen. Auch hier sind in der Randschicht zwischen Metall und Oxid oxidische Zapfen bzw. Verankerungen zu erkennen, die im Inneren aus Y₂O₃ und im Äußeren aus Al₂O₃ sowie der Nb-, Cr- und Ti-reichen Mischoxidschicht aufgebaut sind, wie im EDS-Elementverteilungsbild zu erkennen ist [siehe Abbildung 80(c)]. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Verankerungen zu den guten Haftigenschaften der Oxidschicht beitragen.

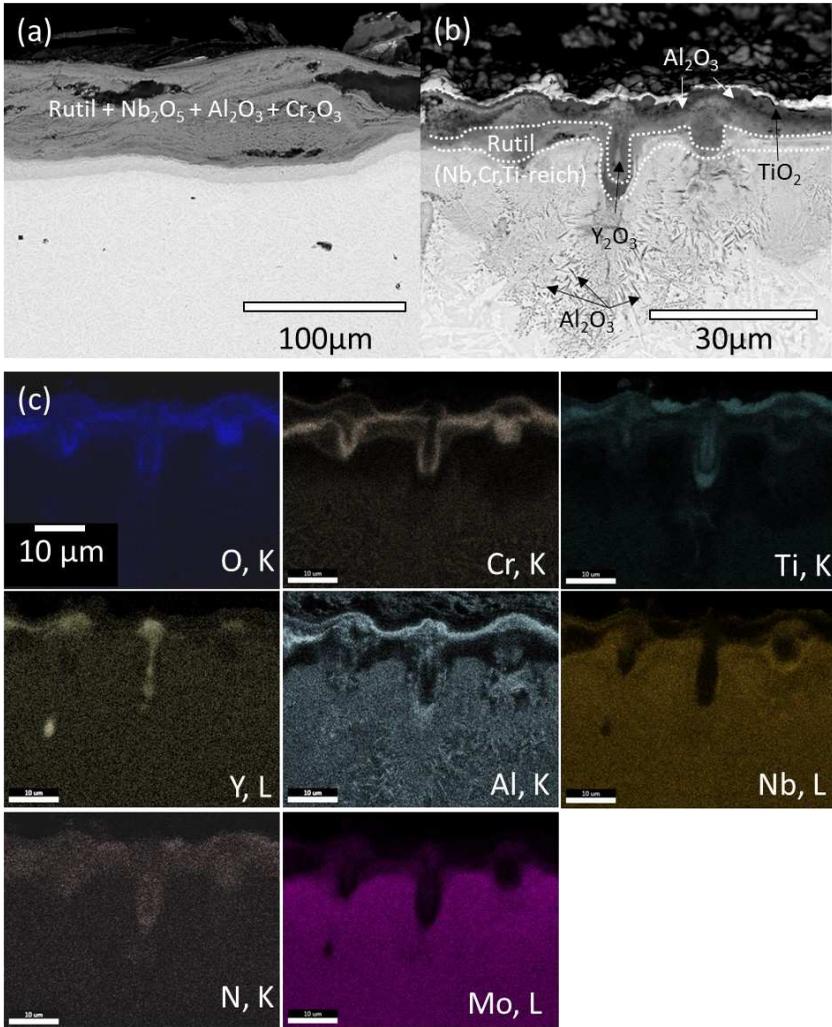
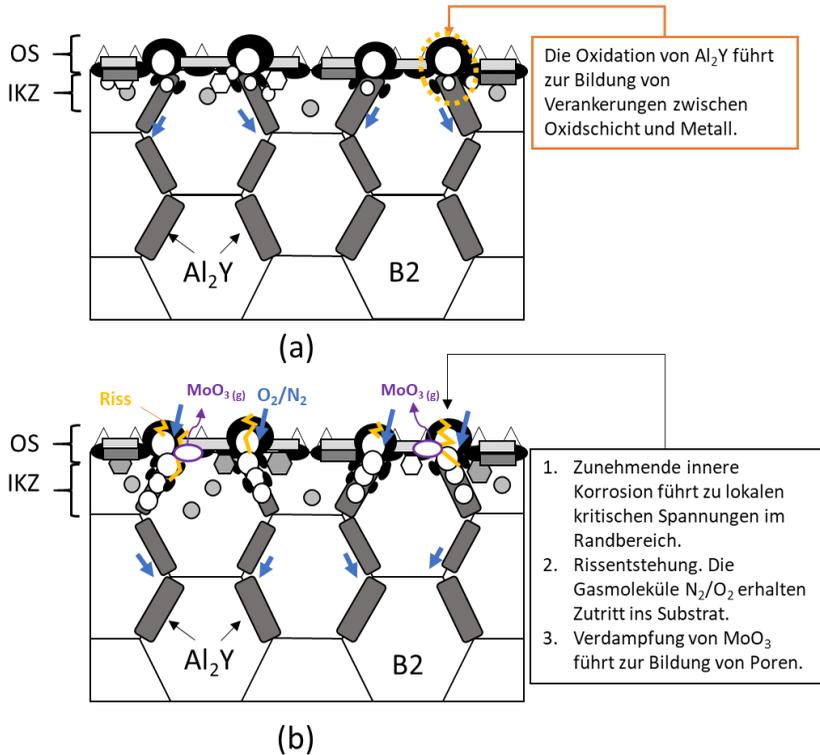


Abbildung 80: REM-Querschnittsaufnahmen (BSE-Modus) von (a) NbMoCrTiAl und (b) NbMoCrTiAl1Y nach 20 Oxidationszyklen bei 1000 °C in Luft. (c) EDS-Elementverteilungsbild von Aufnahme (b)

Aus den oben im Detail erläuterten Ergebnissen kann das Oxidationsverhalten der Y-freien und Y-haltigen Legierungen, wie in Abbildung 81 dargestellt, interpretiert werden.

**Legende:**

OS: Oxidschicht, IKZ: Innere Korrosionszone

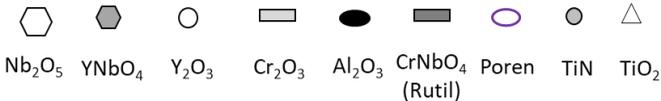


Abbildung 81: Oxidationsverhalten Y-dotierter NbMoCrTiAl-Legierungen während der Oxidation bei 1000 °C in Luft. (a) Zu Beginn der Oxidation (Phase I–II) bildet sich eine schützende mehrphasige Deckschicht mit oxidischen Verankerungen im Randbereich aus. (b) Bei längeren Oxidationszeiten (Phase III) führt die innere Korrosion vor allem entlang der Al_2Y -Phase zu konzentrierten Wachstumsspannungen und schließlich zum Versagen der anfänglich schützenden Oxidschicht.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass Y anfänglich einen positiven Effekt auf das Oxidationsverhalten der NbMoCrTiAl-Legierungen aufweist, indem es die Bildung Al₂O₃-reicher Deckschichten fördert, die Bildung schnell wachsenden Nb₂O₅ reduziert und die Bildung von Verankerungen an der Oxid-Metall-Grenzfläche verursacht. Gleichwohl deuten die Ergebnisse ebenfalls darauf hin, dass die sich in der Legierung bildende Al₂Y-Phase aufgrund der hohen Reaktivität und der Wachstumsspannungen in der Randschicht auch nachteilige Effekte auf den Oxidationswiderstand hervorrufen kann. Eine deutliche Reduktion der Y-Konzentration auf 0,1 bis max. 0,3 At. % scheint für die NbMoCrTiAl-Legierung sinnvoll, um eine exzessive Ausbildung der Al₂Y-Phase zu unterdrücken. Ob die positiven Effekte auf den Oxidationswiderstand, wie Al₂O₃-reichere Deckschichten, bei Reduktion des Y-Gehalts bestehen bleiben, kann lediglich anhand von Studien zu Nb-Ti-Al-Legierungen [230] vermutet werden – ein experimenteller Nachweis bleibt offen.

Si-Effekt auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten von NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl

Das Mikrolegieren mit Si kann die Bildung schützender Oxiddeckschichten unterstützen und den Hochtemperaturoxidationswiderstand von Legierungen verbessern [231–234]. Bei Legierungen, bei denen die Bildung von Cr₂O₃ zum Oxidationsschutz beiträgt, wurde beobachtet, dass je nach Si-Gehalt in der Legierung entweder eine zusätzliche SiO₂-Deckschicht den Oxidationswiderstand verbessert [107,108], oder die Bildung der Cr₂O₃-Deckschicht auf SiO₂ Kristallisationskeimen unterstützt wird [235,236].

Nachstehend wird das Oxidationsverhalten der beiden quinären HEAs – NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl – mit einem Siliziumzusatz von 1 At. % bei 900–1100 °C in Luft vorgestellt und diskutiert.

NbMoCrTiAl+1%Si

In Abbildung 82 (a) sind Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der NbMoCrTiAl-Legierung mit und ohne Si-Zusatz (gestrichelt) bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft vergleichend gegenübergestellt. Die Auswertung der Oxidationskinetik der in Abbildung 82 gezeigten thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgte durch eine doppelt-logarithmischen Auftragung der Massenänderung gegenüber der Zeit [siehe Abbildung 82 (b)] unter Nutzung des in Gl. (80) beschriebenen mathematischen Zusammenhangs. Die Ergebnisse dieser Auswertung, d. h. der Oxidationsexponenten (u) und die u -abhängige Oxidationskonstanten k_u der Si-freien Legierung, wurde bereits in Unterabschnitt *Oxidationskinetik bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft* erörtert; die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 19 aufgelistet. Für NbMoCrTiAl1Si sind die Ergebnisse in Tabelle 23 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 82 zu erkennen ist, sind die Massenzuwächse nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C in Luft von NbMoCrTiAl1Si und NbMoCrTiAl nahezu identisch (0,3 mg/cm²). Auch die Oxidationskinetik beider Legierungen ist vergleichbar: Beide Legierungen oxidieren nach einem kurzen transienten Zeitintervall von 1,3 h nach einem

parabolischen Zeitgesetz ($1,4 < u \leq 2,5$), wobei der Oxidationsexponent der Si-haltigen Legierung zeitweise eine Oxidation nach kubischer Gesetzmäßigkeit ($u = 2,91$) aufweist. Bei 1000 °C in Luft hingegen weist die Massenänderungskurve der Si-freien Legierung nur in den ersten 8,2 h eine parabolische Oxidationskinetik ($u = 1,50$) auf, während NbMoCrTiAl1Si bis zu 22,5 h nach einer parabolischen Gesetzmäßigkeit oxidiert. Während dieser Zeitperiode ist die Oxidationskonstante der Si-haltigen Legierung deutlich kleiner als bei der Si-freien Legierungen, was auf eine höhere Schutzwirkung der Deckschichten durch Si schließen lässt. Beide Legierungen weisen im Anschluss an diese Zeitperiode eine ähnlich starke Durchbruchoxidation auf, wobei die Oxidationskinetik bei NbMoCrTiAl1Si ($u = 0,54$) stärker von einer linearen Oxidation abweicht als bei der Si-freien Legierung ($u = 0,84$). Nach 48-stündiger Oxidation ist eine größere Massenänderung bei der Si-freien Legierung ($9,2 \text{ mg/cm}^2$) zu beobachten als bei NbMoCrTiAl1Si ($5,1 \text{ mg/cm}^2$). Bei höheren Temperaturen, d. h. 1100 °C, ähnelt die Massenänderungskurve von NbMoCrTiAl1Si jener, die bei 1000 °C Oxidation beobachtet werden kann. Jedoch weist NbMoCrTiAl1Si bei 1100 °C zwischen 9,2 h–28,2 h Oxidation ein Intervall mit einer kubischen Oxidationskinetik ($u = 3,13$) auf. Die Durchbruchoxidation tritt bei 1100 °C zudem etwa 6 Stunden später auf, weist aber ähnliche Oxidationsraten auf (siehe Tabelle 23). Im Vergleich dazu zeigt die Si-freie Legierung bei 1100 °C ein deutlich anderes Oxidationsverhalten. In den ersten 29 Stunden oxidiert NbMoCrTiAl nach einer linearen Gesetzmäßigkeit, während im Anschluss die Kinetik sinkt und ein parabolisches Oxidationsverhalten ($u = 2,40$) mit ähnlichen Oxidationsraten [$k_u = 4,90 \cdot 10^{-1} \left(\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}\right)$] wie anfänglich bei der Si-haltigen Legierung [$k_u = 4,89 \cdot 10^{-1} \left(\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}\right)$] beobachtet werden kann (vgl. Tabelle 19 und Tabelle 23).

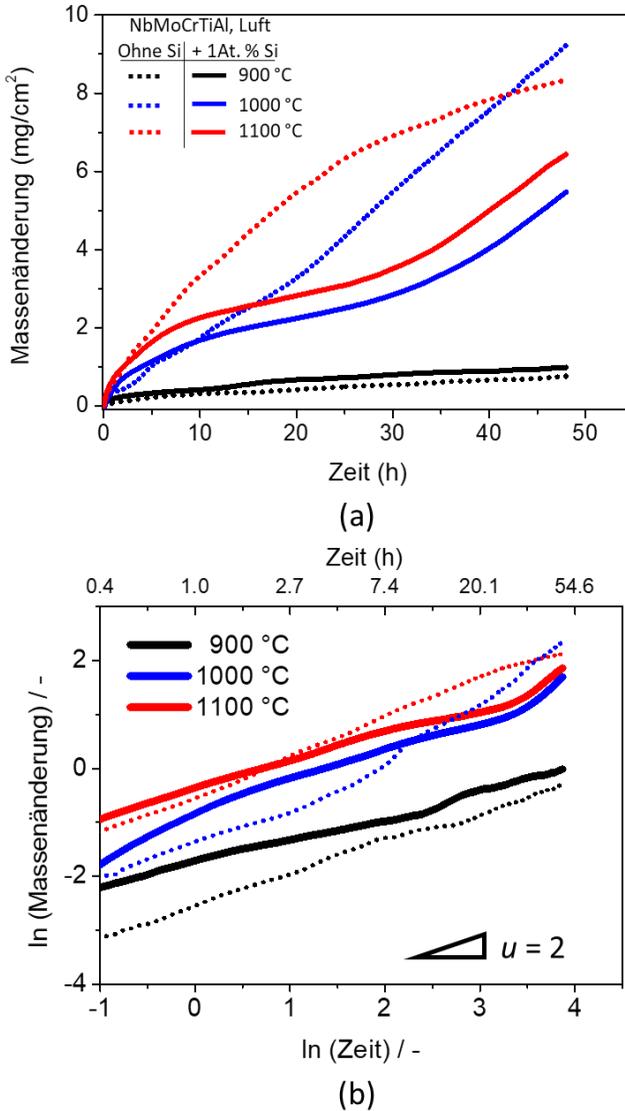


Abbildung 82: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von NbMoCrTiAl mit und ohne 1 At. % Si-Zusatz (punktirierte Linien) während der Oxidation in Luft bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurven aus (a) abgebildet.

Tabelle 23: Oxidationsexponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und u -abhängige Oxidationskonstanten k_u , berechnet aus der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abbildung 82 entsprechend Gl. (80) während der Oxidation von NbMoCrTiAl1Si bei 900–1100 °C in Luft

T (°C)	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u}\cdot\text{h}}$)
900	1,3	14	2,91	0,99	$7,86 \cdot 10^{-3}$
	14	48	2,27	0,98	$1,94 \cdot 10^{-2}$
1000	1,3	22,5	1,85	0,99	$2,50 \cdot 10^{-1}$
	22,5	48	0,59	0,96	$5,59 \cdot 10^{-2}$
1100	1,3	8,2	1,92	0,99	$4,89 \cdot 10^{-1}$
	8,2	28,8	3,13	0,98	1,27
	28,8	48	0,70	0,98	$7,50 \cdot 10^{-2}$

Zur Charakterisierung der Korrosionsprodukte wurden die oxidierten Proben nach 8 h, 24 h und 48 h Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Bei allen Proben sind mittels XRD identische Korrosionsprodukte nachweisbar, sodass in Abbildung 83 beispielhaft die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Legierungen NbMoCrTiAl mit und ohne Si-Zusatz nach 48-stündiger Oxidation bei 1000 °C in Luft zum direkten Vergleich gegenübergestellt sind. Die Deckschichten beider Legierungen bestehen im Wesentlichen, wie auch in Unterabschnitt *Mikrostruktur und Chemie der Oxiddeckschichten* für NbMoCrTiAl bereits erläutert, nur aus Oxiden der folgenden zwei Strukturtypen: Rutil (TiO_2 , CrNbO_4) sowie Korund (Al_2O_3 , Cr_2O_3); die Bildung von SiO_2 wurde hingegen nicht beobachtet. Des Weiteren sind einige Intensitätsspitzen vermutlich auf TiN, Ti_2N und Cr_2N zurückzuführen, wobei die Intensität dieser Korrosionsprodukte relativ gering ist.

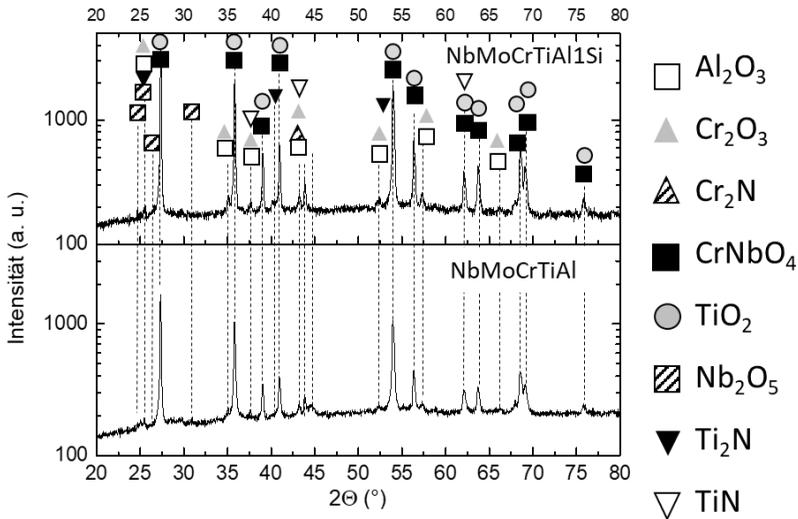


Abbildung 83: Röntgenpulverdiffraktogramme von NbMoCrTiAl mit und ohne Si-Zusatz nach 48-stündiger Oxidation bei 1000 °C in Luft. Die Oxide Al₂O₃ bzw. Cr₂O₃ bilden einen Mischkristall (MK) mit Korund-Struktur, während CrNbO₄ und TiO₂ einen MK mit Rutil-Struktur bilden.

Die REM-Querschliffaufnahmen von NbMoCrTiAl1Si nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft sind in Abbildung 84 (a)–(d) dargestellt. Grundsätzlich ähneln sich sowohl die Morphologie als auch die Zusammensetzung der Deckschichten, die sich bei 900–1100 °C ausbilden. Wie zu erkennen ist, nimmt allerdings die Oxidschichtdicke mit zunehmender Oxidationstemperatur von 5 µm bei 900 °C Oxidation auf bis zu 25 µm bei 1100 °C Oxidation um das Fünffache zu. Zudem erscheinen die Deckschichten bei 900 °C generell dünn, während bei 1000 °C und 1100 °C vereinzelt dickere Deckschichten zu finden sind. Im Vergleich zur Si-freien Legierung ist das Auftreten besonders dicker Schichten deutlich seltener und überwiegend an den Probenkanten zu beobachten.

Mithilfe der Kombination aus Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 83) sowie EDS-Untersuchungen [vgl. Abbildung 84 (d)] konnte die Zusammensetzung der ausgebildeten Deckschicht sowie der metallischen Randschicht charakterisiert werden. Wie auch bei der Si-freien Legierung (vgl. Unterabschnitt *Mikrostruktur und Chemie der Oxideckschichten*) bilden sich mehrphasige Deckschichten aus, wobei im äußersten Randbereich überwiegend TiO₂ nachweisbar ist. Unmittelbar darunter ist eine Al- und Cr-reiche Deckschicht zu finden (dunkelgrauer bis schwarzer Kontrast in Abbildung 84), die überwiegend als einphasiger Mischkristall mit Korund-Struktur oder partiell auch zweiphasig auftreten kann. Wie in

Abbildung 84 gekennzeichnet, bildet sich unterhalb dieser Deckschichten eine Nb-, Cr- und Ti-reiche Oxidschicht mit Rutil-Struktur aus (mittelgrauer Kontrast), die deutlich dicker ist als die anderen Schichten. Unterhalb der mehrphasigen Oxidschicht lassen sich Ausscheidungen von Al_2O_3 - sowie Cr- und Ti-Nitriden als Folge der Korrosion nachweisen [vgl. Abbildung 84 (d)]. Diese Zone der inneren Korrosion ist in Abbildung 84 (a)–(c) mit IKZ gekennzeichnet.

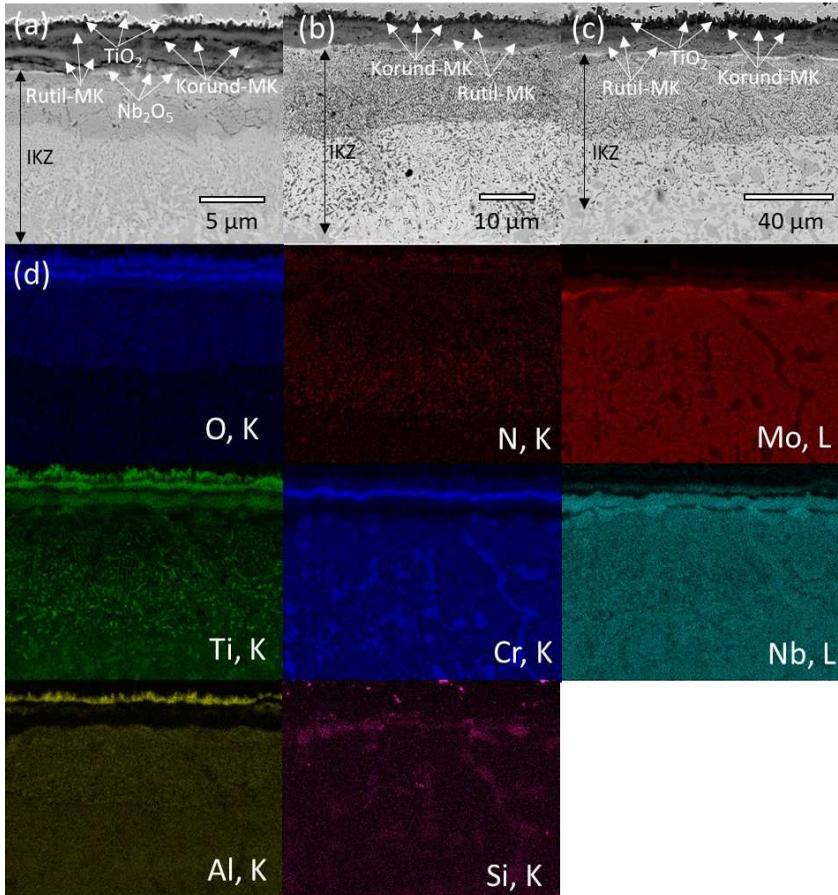


Abbildung 84: REM-Querschliffaufnahmen von NbMoCrTiAlSi nach 48-Stunden Oxidation bei (a) 900 °C, (b) 1000 °C und (c) 1100 °C in Luft. Die Zone der inneren Korrosion ist mit IKZ markiert. In (d) sind EDS-Elementverteilungsbilder von (c) gezeigt. Zum Vergleich mit dem Querschliff der Si-freien Legierung nach Oxidation bei 1000 °C sei auf Abbildung 58 verwiesen.

Die experimentellen Ergebnisse offenbaren tendenziell einen positiven Effekt der Si-Zugabe zur NbMoCrTiAl-Legierung auf das Oxidationsverhalten bei 1000 °C und 1100 °C in Luft. Der Vergleich zwischen den thermogravimetrischen Kurven der Si-freien und Si-haltigen Legierung zeigt, dass allerdings bei 900 °C das Oxidationsverhalten sehr ähnlich ist und sich in fast identischen Massenänderungskurven widerspiegelt. Die TG-Analysen bei Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C spiegeln grundsätzlich (i) einen

geringeren Massenzuwachs sowie (ii) zumindest zeitweise eine parabolische Oxidationskinetik von NbMoCrTiAlSi im Vergleich zur Si-freien Legierung wider.

Die umfassenden Untersuchungen der sich ausbildenden Deckschichten und des metallischen Randbereichs der Si-haltigen und der Si-freien Legierungen zeigen neben zahlreichen Gemeinsamkeiten auch entscheidende Unterschiede auf. Während nach einer Oxidation bei 900 °C die Oxidschichten bei beiden Legierungen eine ähnliche Dicke und Zusammensetzung aufweisen, sind bei höheren Temperaturen die Oxideckschichten der Si-haltigen Legierungen generell dünner und weisen weniger Dickenvariationen auf. Offensichtlich ist die Kinetik des Schichtwachstums bei der Si-haltigen Legierung (zumindest in den ersten 30 h) deutlich geringer als bei der Si-freien Legierung. Die mehrphasigen Deckschichten, die sich auf NbMoCrTiAlSi ausbilden, sind zudem deutlich kompakter und weniger rissbehaftet. Sie weisen, anders als bei NbMoCrTiAl, kontinuierliche Cr- und Al-reiche Oxidschichten mit Korund-Struktur auf. Dies hat erstens zur Folge, dass die Schutzwirkung gegenüber der Hochtemperaturkorrosion durch die Cr₂O₃- und Al₂O₃-reicheren Deckschichten zunimmt, und zweitens, dass die auftretenden Wachstumsspannungen generell aufgrund der dünneren Deckschichten geringer sind als bei NbMoCrTiAl.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass Si wahrscheinlich die Bildung der Al- und Cr-reichen Korundsicht fördert und damit zur Steigerung des Oxidationsschutzes beiträgt. Im Zusammenhang mit Hochentropielegierungen sind bisher nur wenige Studien zum Si-Effekt auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten veröffentlicht, jedoch berichten die ersten Studien ebenfalls von einem positiven Effekt auf den Oxidationswiderstand. Beispielsweise untersuchten Liu et al. [91] den Einfluss einer Si-Zugabe von 5,2 At. % auf das Oxidationsverhalten von NbMoCrTiAl_{0,5}V bei 1300 °C in Luft und konnten zeigen, dass die Massenänderung und die Oxidationsraten der Si-haltigen Legierung deutlich geringer sind. Demnach soll Si (i) die Bildung flüchtiger Oxide wie VO_x reduzieren, (ii) die Ausbildung der Al₂O₃-Deckschicht unterstützen und (iii) aufgrund der Bildung der (Nb,Ti)₅Si₃-Phase die Sauerstofflöslichkeit im Substrat senken.

Bei der Si-freien Legierung führt die Bildung des hochvoluminösen Nb₂O₅ im Randbereich Oxid/Metall zum Aufbrechen und Versagen der Deckschichten (vgl. Abschnitt *Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl*). Wie die EDS-Untersuchungen zeigen, scheint Nb zusammen mit Cr und Ti ein Mischoxid mit Rutilstruktur auszubilden, wie dies auch bereits in Abschnitt *Hochtemperaturkorrosion der quinären Legierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl* für NbMoCrTiAl veranschaulicht wurde. Ein Vergleich der Gitterparameter des sich bildenden Rutil-MK bei der Si-freien und Si-haltigen Legierung nach 8 h, 24 h und 48 h Oxidation ist in Abbildung 85 im Vergleich zu veröffentlichten Daten ähnlicher Oxide dargestellt. Die Gitterparameter wurden mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen errechnet. Die Gitterparameter des sich hier bildenden Rutils ähneln CrNbO₄ · TiO₂ (ICSD: 247443), Nb_{1-x}Ti_xO₂ (ICSD: 9724–97275) sowie CrNbO₄ (ICSD: 72275) und unterscheiden sich deutlicher von reinem TiO₂ (ICSD: 9161), TiNbO₄ (ICSD: 72277) oder

$(\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_2$ (ICSD: 66172). Ferner sind die bestimmten Gitterparameter des sich auf NbMoCrTiAl und NbMoCrTiAl1Si ausbildenden Rutil-Oxids nahezu identisch, was unterstützend zu den EDS-Untersuchungen auf eine ähnliche chemische Zusammensetzung hindeutet. Über die Schutzwirkung dieses komplexen Oxidgemischs wurde im Zusammenhang bereits bei NbMoCrTiAl und analog dazu bei TaMoCrTiAl (CrTaO_4) berichtet. Generell ist anzunehmen, dass die auftretenden Wachstumsspannungen des sich bildenden Rutil-Oxids geringer sind als von Nb_2O_5 und dadurch die Beständigkeit der Deckschicht intakt bleibt.

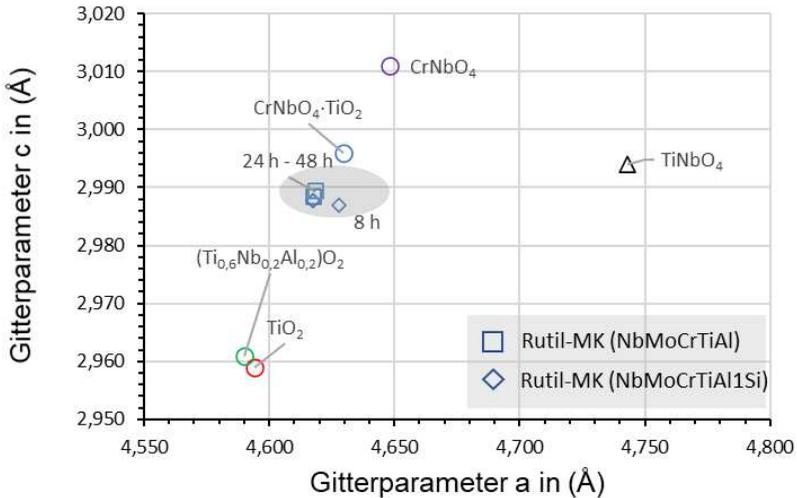
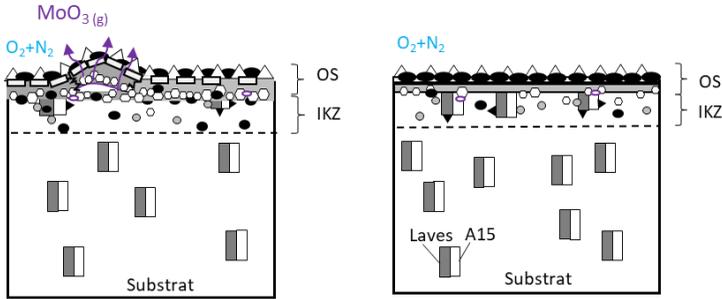


Abbildung 85: Gitterparameter der sich bei der Oxidation von NbMoCrTiAl mit und ohne Si ausbildenden Mischoxide mit Rutil-Struktur im Vergleich zu Literaturdaten von CrNbO_4 , TiNbO_4 , $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, TiO_2 und $(\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_2$ mit Rutilstruktur

Die oben erläuterten Effekte der Si-Zugabe auf das Oxidationsverhalten der Legierung NbMoCrTiAl sind in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.



NbMoCrTiAl

NbMoCrTiAl1Si

Legende:

IKZ: Zone der inneren Korrosion; OS: Oxidschicht

Abbildung 86: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens von NbMoCrTiAl (l.) und NbMoCrTiAl1Si (r.). Wie im Text beschrieben, bilden Cr₂O₃ und Al₂O₃ partiell Mischkristalle, diese sind nicht mit eigenen Symbolen gekennzeichnet.

Zusammenfassend lässt sich anhand der Ergebnisse darlegen, dass sich der Oxidationswiderstand von NbMoCrTiAl durch das Mikrolegieren mit 1 At. % Si zumindest zeitweise verbessern lässt. Während der ersten 30 h bei 1000 °C und 1100 °C in Luft oxidiert die Si-haltige Legierung nach einem parabolischen Zeitgesetz und bildet im Vergleich zu NbMoCrTiAl überwiegend dünne und kompakte Deckschichten aus. Die Bildung von Siliziumoxiden zum Oxidationsschutz wurde nicht beobachtet, jedoch scheint Si einen positiven Einfluss auf das Wachstum der Al- und Cr-reichen Deckschicht zu haben. Ob Si durch die Förderung der Cr₂O₃-Schicht indirekt die Bildung der Al₂O₃ unterstützt oder die Bildung beider Oxide direkt durch Si gefördert wird, kann nicht vollständig geklärt werden und bedarf weiterer Studien. Die Al- und Cr-reiche Deckschicht scheint neben der Rutil-Deckschicht maßgeblich für die parabolische Oxidationskinetik und den hohen Oxidationsschutz verantwortlich zu sein. Längere Oxidationszeiten (über 30 h) führen jedoch – vor allem an den Probenkanten – vermutlich aufgrund der vorherrschenden Wachstumsspannungen zum Versagen der Deckschichten sowie zu einer Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit (Durchbruchoxidation). Eine weitere Erhöhung der Si-Konzentration auf 2–3 At. % könnte den Oxidationswiderstand eventuell noch weiter steigern. Nichtsdestotrotz haben die bisher vorgestellten Ergebnisse alle eindeutig gezeigt,

dass ein Austausch von Nb durch Ta im quinären System Ta/Nb-Mo-Cr-Ti-Al deutlich effektiver scheint. Im nächsten Kapitel wird daher der Einfluss von Si auf das Oxidationsverhalten der TaMoCrTiAl-Legierung untersucht, um festzustellen, ob ein vergleichbarer positiver Effekt nachweisbar ist.

TaMoCrTiAl+1%Si

In Abbildung 87 (a) sind die linearen Massenänderungskurven gegenüber der Zeit von TaMoCrTiAl (punktierte Linien) und TaMoCrTiAl1Si während der Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft vergleichend veranschaulicht. Zur Interpretation der zugrunde liegenden Oxidationskinetik wurden mithilfe einer doppelt-logarithmischen Darstellung [siehe Abbildung 87 (b)] und Anwendung von Gl. (80) die Oxidationsraten-Exponenten (u) sowie die von u abhängigen Oxidationskonstanten k_u ermittelt; diese sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Offensichtlich ist die Massenänderung nach 48 h Oxidation der Si-haltigen Legierung bei allen untersuchten Temperaturen größer. Der Unterschied zwischen den Massenänderungen nimmt mit steigender Temperatur von + 0,22 mg/cm² bei 900 °C auf + 0,53 mg/cm² bei 1000 °C und + 0,83 mg/cm² bei 1000 °C deutlich zu.

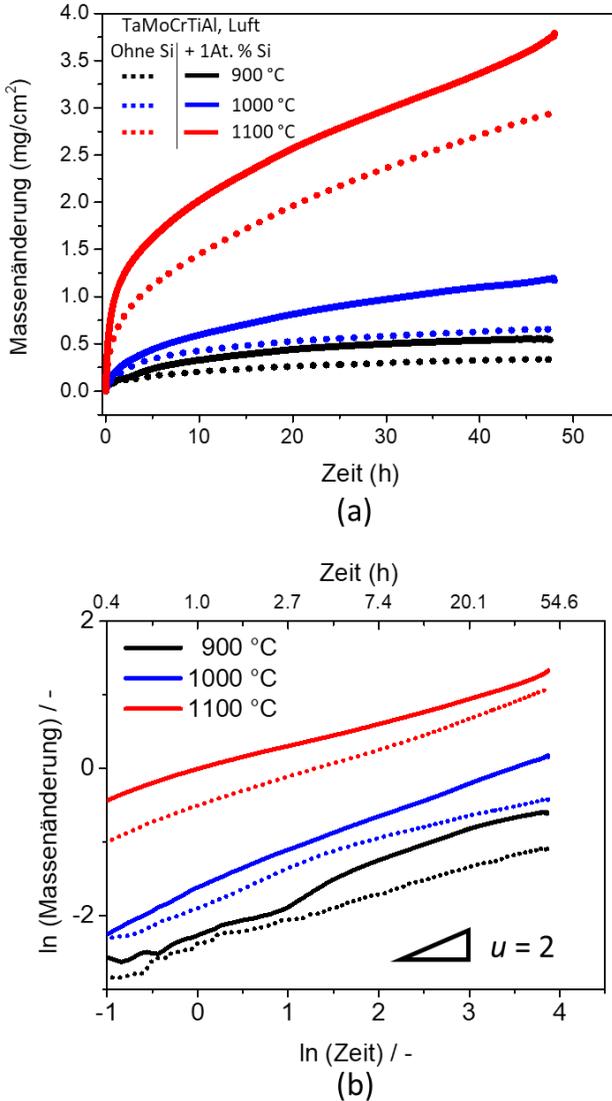


Abbildung 87: (a) Lineare Darstellung der Massenänderung über die Zeit von TaMoCrTiAl (punktuelle Linien) und TaMoCrTiAl1Si (durchgezogene Linien) bei der Oxidation in Luft bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C. In (b) ist eine doppelt-logarithmische Skalierung der Massenänderungskurven aus (a) abgebildet.

In Hinblick auf die Oxidationskinetik zeigen die Auswertungen in Tabelle 19 bzw. Tabelle 24, dass bei 900 °C die Si-freie Legierung nach einem kubischen ($u = 3,03$) und die Si-haltige vielmehr nach einem parabolischen Zeitgesetz ($u = 2,36$) oxidiert. Bei 1000 °C Oxidation unterscheidet sich die Oxidationskinetik noch deutlicher als bei 900 °C: Während die Si-haltige Legierung nach 1,5 h durchwegs nach einem parabolischen Zeitgesetz ($u = 2,23$) oxidiert, weist die Si-freie Legierung anfangs ein parabolisches ($u = 1,82$) und anschließend nach 4,5 h ein quartäres Zeitgesetz ($u = 4,55$) auf. Die parabolische Oxidationskonstanten bei TaMoCrTiAl1Si ($3,13 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$) ist dabei vergleichbar mit der Si-freien Legierung ($3,34 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$). Der Vergleich der Oxidationskonstanten bei 1100 °C Oxidation zeigt, dass beide Legierungen nach ähnlichen Zeitgesetzen oxidieren. Hierbei wird deutlich, dass die Si-haltigen Legierung eine wesentlich größere Oxidationskonstante ($1,04 \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$) aufweist als die Si-freien Legierung ($2,94 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$). Aus den TGA-Untersuchungen geht hervor, dass beide Legierungen offensichtlich einen hohen Oxidationswiderstand bei 900–1000 °C in Luft aufweisen, der sich durch die geringen Massenänderungen sowie die Oxidationskinetik begründen lässt. Gleichwohl zeigt vor allem die Betrachtung des Oxidationsraten-Exponenten, dass sich der Oxidationsmechanismus durch die Si-Zugabe ändert. Zur weiteren Analyse der zugrundeliegenden Oxidationsmechanismen ist die Betrachtung der sich ausbildenden Oxiddeckschichten notwendig.

Tabelle 24: Oxidationsraten-Exponenten (u) mit Regressionskoeffizient (R^2) und u -abhängige Oxidationskonstanten k_u , berechnet aus der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abbildung 87 entsprechend Gl. (80), für die Oxidation von TaMoCrTiAl1Si bei 900–1100 °C in Luft

T (°C)	t_1 (h)	t_2 (h)	u	R^2	Oxidationskonstante k_u ($\frac{\text{mg}^u}{\text{cm}^{2u \cdot \text{h}}}$)
900	3,7	48	2,36	0,98	$7,31 \cdot 10^{-3}$
1000	1,5	48	2,23	0,99	$3,13 \cdot 10^{-2}$
1100	1,2	48	2,32	0,99	1,04

Abbildung 88 sind Röntgendiffraktogramme der Si-haltigen (oben) und der Si-freien Legierung (unten) nach 48-stündiger Oxidation an Luft bei 1000 °C zu entnehmen. Wie bereits in Abschnitt 6.2.3 für TaMoCrTiAl beschrieben, lassen sich vor allem CrTaO₄, TiO₂, Al₂O₃ und Cr₂O₃ als oxidische Korrosionsprodukte nachweisen. Dagegen ist die Bildung von Siliziumoxiden bei der Si-haltigen Legierung aus den Röntgendiffraktogrammen nicht nachweisbar. Neben den oxidischen Korrosionsprodukten deuten die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie auf die Bildung von Nitriden, vor allem Ti₂N, TiN und Cr₂N, hin. Bei Proben, die bei 900 °C bzw. 1100 °C an Luft oxidiert wurden, sind vergleichbare Ergebnisse wie in Abbildung 88 beobachtet worden, die keine Hinweise auf weitere Korrosionsprodukte zulassen.

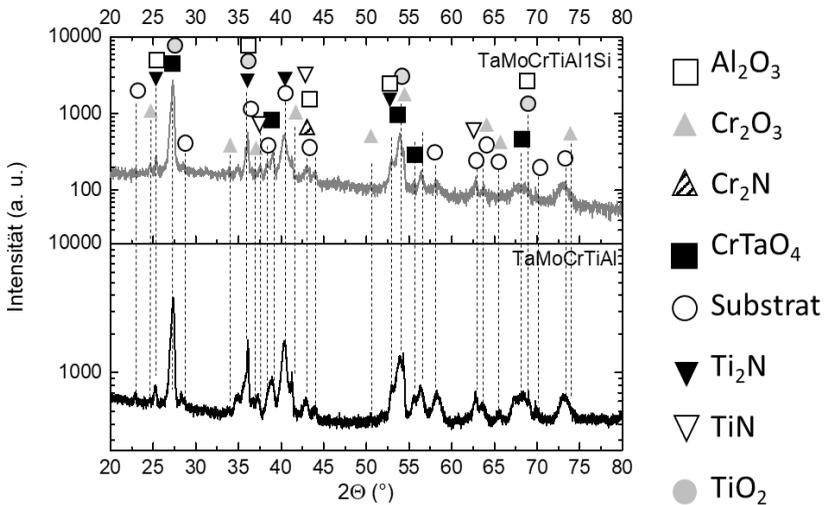


Abbildung 88: Röntgendiffraktogramm von TaMoCrTiAl mit 1 At. % Si (oben) und ohne Si-Zusatz (unten) nach 48-stündiger Oxidation bei Luft bei 1000 °C.

In Abbildung 89 sind die REM-Querschliffaufnahmen (BSE-Modus) beider Legierungen (a) TaMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl1Si nach 48 h Oxidation bei 1000 °C in Luft dargestellt. Mithilfe von EDS-Messungen und den in Abbildung 88 veranschaulichten Röntgendiffraktogrammen lassen sich die Korrosionsprodukte den mehrphasigen Deckschichten in Abbildung 89 zuordnen. Wie zu erkennen ist, bilden sich bei beiden Legierungen im äußersten Randbereich Deckschichten aus den beiden Oxiden TiO_2 (Rutil) und Al_2O_3 (Korund). Unterhalb der Al_2O_3 -Schicht lässt sich bei beiden Legierungen eine dünne Cr_2O_3 -Schicht sowie darunter eine dickere Schicht aus CrTaO_4 (Rutil) nachweisen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die hohe Oxidationsbeständigkeit der Si-haltigen Legierung bei 900–1100 °C ebenfalls auf der Bildung einer CrTaO_4 -Deckschicht beruht, wobei die Bildung einer SiO_2 -Deckschicht nicht beobachtet wurde.

Um die durchschnittlichen Dicken der auf beiden Legierungen gebildeten Oxidschichten nach 48 h Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C zu bestimmen, wurden mehrere REM-Querschnittsaufnahmen verwendet, bei denen jeweils 20 Einzelmessungen durchgeführt wurden; die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 25 aufgelistet. Offensichtlich nehmen die Oxidschichtdicken mit zunehmender Temperatur zu. Darüber hinaus sind die Oxidschichtdicken der Si-haltigen Legierung durchweg etwas größer als diejenigen der Si-freien Variante, was den thermogravimetrischen Ergebnissen entspricht. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Oxidschichten von TaMoCrTiAl im Allgemeinen homogener sind und geringere Dickenvariationen aufweisen, während bei TaMoCrTiAl1Si sowohl dicke als auch dünne Oxidschichten zu beobachten sind. Besonders

bei der Oxidation bei 1100 °C bilden sich bei TaMoCrTiAl1Si Deckschichten mit starker Dickenvariation.

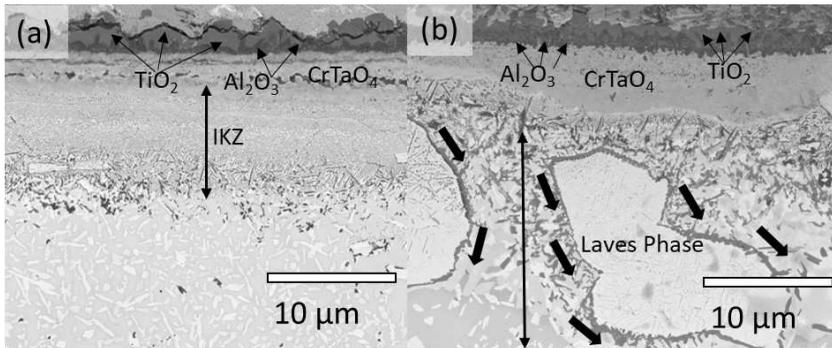


Abbildung 89: REM-Querschnittsaufnahmen (BSE-Modus) (a) TaMoCrTiAl und (b) TaMoCrTiAl1Si nach 48-stündiger Oxidation bei 1000 °C in Luft. Oxidierte Phasengrenzen zwischen der Matrix und den Laves-Phasenkörnern sind mit dunklen Pfeilen markiert.

Tabelle 25: Gemessene Dicken (minimale und maximale Werte) der sich auf TaMoCrTiAl und TaMoCrTiAl1Si gebildeten Deckschichten (TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ und CrTaO_4) nach 48-stündiger Oxidation bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in Luft. Die Oxiddeckschichten wurden aus 20 REM-Querschnittsaufnahmen ermittelt.

Temperatur (°C)	Schichtdicke (µm)	
	TaMoCrTiAl	TaMoCrTiAl1Si
900	1,2–1,3	1,3–1,9
1000	4,9–5,0	3,7–5,6
1100	7,9–9,3	9,2–16,3

Beide Legierungen demonstrieren unterhalb der oxidischen Deckschicht eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit großen nitridischen und oxidischen Ausscheidungen. Anhand von Röntgendiffraktogrammen der oxidierten Proben (siehe Abbildung 88) lassen sich die Nitride TiN , Ti_2N und Cr_2N nachweisen. Interessanterweise ist das Ausmaß der inneren Korrosion im Phasengrenzbereich der Matrix-Laves-Phase deutlich größer als in der Matrix selbst, d. h., es lassen sich in diesen Bereichen mehr und größere Korrosionsprodukte nachweisen [siehe Abbildung 89(b)]. Neben den leicht größeren Oxidschichtdicken scheint die ausgeprägtere innere Korrosion in der Si-haltigen Legierung mitverantwortlich für die beobachtete stärkere Massenzunahme bei den thermogravimetrischen Analysen zu sein (vgl. Abbildung 87). Wie bereits in Abschnitt 6.2.3 erörtert, ist die Reduktion der Kationenauswärtsdiffusion durch die sich ausbildende CrTaO_4 -Deckschicht maßgeblich für die abnehmende Oxidationskinetik verantwortlich.

Dies bedeutet, dass die Oxidationsgeschwindigkeit primär von der Einwärtsdiffusion der reaktiven Gasspezies, d. h. N_2 und O_2 , bestimmt wird.

In Hinblick auf die Einwärtsdiffusion von N_2 , stellen die sich bildenden Deckschichten bei beiden Legierungen keinen effektiven Diffusionsschutz dar. Die äußerste Deckschicht aus TiO_2 bildet auf der Oberfläche eine poröse Struktur, die offensichtlich keinen Diffusionsschutz bietet. Al_2O_3 -Deckschichten bieten einen wirksamen Korrosionsschutz bei stickstoffhaltigen Atmosphären, jedoch ist bei beiden Legierungen die Bildung einer geschlossenen Al_2O_3 -Deckschicht nicht zu beobachten; vielmehr erscheint die Al_2O_3 -Deckschicht partiell von TiO_2 durchsetzt. Deckschichten aus Cr_2O_3 sind im Allgemeinen stickstoffdurchlässig, und die schnelle Bildung von Cr_2N , die schneller erfolgt als die Bildung von Cr_2O_3 , war eines der größten Hindernisse für den praktischen Einsatz von Cr-basierten Legierungen in stickstoffhaltiger Umgebung [218,237,238]. Über die Schutzwirkung von $CrTaO_4$ in stickstoffhaltigen Atmosphären ist in der Literatur bisher nichts bekannt. Die in dieser Arbeit gezeigten Studien zum Oxidationsverhalten der $CrTaO_4$ -bildenden Legierungen, d. h. TaMoCrAl, TaMoCrTiAl und TaMoCrTiAl1Si, zeigen indes, dass die innere Korrosion in Form einer Nitrierung auch nach Bildung der geschlossenen $CrTaO_4$ -Oxiddeckschicht fortschreitet.

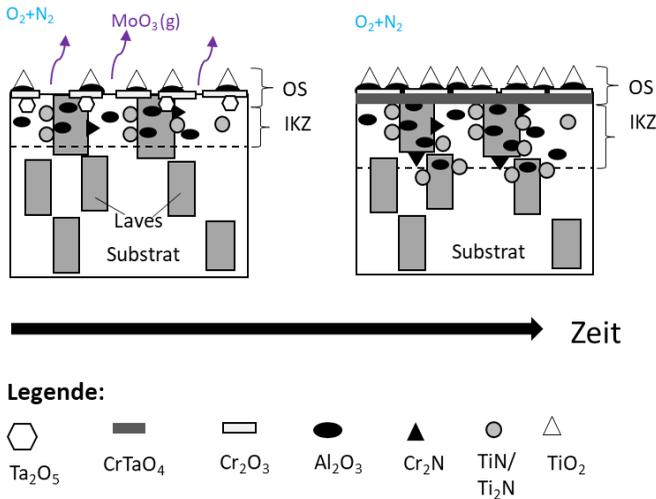
Insbesondere die Phasengrenzen zwischen den Laves-Phasenpartikeln und der Matrix sind dabei von einer ausgeprägten inneren Korrosion betroffen [vgl. Abbildung 89(b)]. Tendenziell ist bei den meisten Legierungen die Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Phasen- und Korngrenzen größer als durch das Volumen, da die weniger dicht gepackte Atomanordnung an der Phasengrenze schnellere Diffusionswege bietet [239]. Die Laves-Phase weist dagegen komplexe und dicht gepackte Kristallstrukturen mit einer Gesamtpackungsdichte von 0,71 (C15), (C14, C36) [240] auf, die sogar zum Teil noch höher ist als die von B2(0,68)-Kristallstrukturen. Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff/Stickstoff in der Laves-Phase und der B2-Matrixphase sind vermutlich ähnlich gering oder geringer für die Laves-Phase. Bei Ti-Al-Cr-Legierungen wurde experimentell festgestellt, dass die auftretende (Cr,Al)₂Ti-Laves-Phase eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist als die hdp- und krz-Matrix [241,242]. Basierend auf diesen Überlegungen kann angenommen werden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit an den Phasengrenzen Cr_2Ta/B_2 in TaMoCrTiAl(1Si) größer ist als in der Matrix und der Laves-Phase selbst, sodass gilt: $D_{OPG} > (D_{OB_2}, D_{OLP})$. Dadurch entsteht eine Art Kurzschlussoxidation, die zu einer schnellen Korrosion der Phasengrenzen zwischen der Matrix und der Laves-Phase führt [siehe Abbildung 89 (b)] und die größeren Massenzuwächse erklärt. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Bildung von inneren Korrosionspartikeln (z.B. Titanitride und Aluminiumnitrid) auch (zusätzlich) durch eine erleichterte Keimbildung (heterogene Keimbildung) verursacht sein könnte.

Die Konzentration an Al in der Laves-Phase ist relativ groß (~11 At. %) und bedingt unterhalb der Oxideckschicht Ausscheidungen von Al_2O_3 (vgl. Abbildung 61). Da in der Legierung TaMoCrTiAl1Si deutlich mehr Körner der Laves-Phase (und damit mehr Phasengrenzflächen) gebildet werden [siehe Abbildung 16 (b)], scheinen die inneren Korrosionsangriffe stärker zu sein als bei der Si-freien Legierung. Demzufolge kann

angenommen werden, dass die ausgeprägtere innere Korrosion neben den etwas dickeren Oxidschichten die höhere Massenänderung erklären kann, die für die Legierung TaMoCrTiAlSi während der Oxidation in Luft bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C im Vergleich zur Si-freien Legierung gemessen wurde.

Der Grund für den Zuwachs an Laves-Phase in TaMoCrTiAl durch Si-Zugabe ist nicht ganz klar. Es war mit dem vorliegenden Legierungssystem nicht möglich, die Si-Konzentration in den verschiedenen Phasen zu bestimmen, da die Emissionslinien von Ta-M und Si-K nahezu identische Energien besitzen [243]. Für binäre Cr(Ta)-Cr₂Ta- und Cr(Nb)-Cr₂Nb-Legierungen wurde indes festgestellt, dass die Löslichkeit von Si durch die Besetzung von Cr-Untergitterplätzen groß ist und der Volumenanteil der Laves-Phase in diesen Legierungssystemen deutlich zunimmt [244]. Dies lässt die Annahme zu, dass der Si-Zusatz zu TaMoCrTiAl eine ähnliche Wirkung auf die Ausbildung der Laves-Phase hat wie bei den binären Cr(Ta)-Cr₂Ta-Legierungen.

Der oben besprochenen Oxidationsmechanismus von TaMoCrTiAlSi ist in der nachfolgenden Abbildung 90 schematisch dargestellt.



IKZ: Innere Korrosionszone; OS: Oxidschicht

Abbildung 90: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus von TaMoCrTiAlSi bei 900–1100 °C in Luft.

7 ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION

In diesem Kapitel wird das Oxidationsverhalten der einzelnen Legierungen zusammenfassend diskutiert und miteinander sowie mit anderen RHEAs verglichen. Dabei wird der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente auf die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der sich bildenden Korrosionsprodukte und Deckschichten übergreifend betrachtet und diskutiert. Des Weiteren wird der Einfluss der auftretenden intermetallischen Phasen und der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten behandelt. Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit sollen Vorschläge für neue Hochentropielegierungen mit erhöhtem Oxidationswiderstand vorgestellt werden.

7.1 Phasenstabilität und Mikrostruktur

Obwohl nach dem Konzept der Hochentropielegierung die Bildung intermetallischer Phasen reduziert oder unterdrückt werden sollte, haben die theoretischen und experimentellen Ergebnisse in dieser Abhandlung eindeutig zeigen können, dass dieses Konzept zu oberflächlich und allgemein ist und die Konfigurationsentropie lediglich einen geringen Einfluss auf die Phasenausbildung besitzt. Vielmehr erscheint die chemische Zusammensetzung und damit einhergehend die Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen entscheidend für die Bildung einphasiger ungeordneter Mikrostrukturen. Vor diesem Hintergrund sind alle in dieser Studie untersuchten Hochentropielegierungen, d. h. NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl, mit und ohne Y bzw. Si in einem weiten Temperaturbereich bis 1300 °C bzw. 1500 °C nicht einphasig. Stattdessen lassen sich neben einer geordneten B2-Phase sowohl die Bildung der A15-Phase (NbMoCrTiAl) und der Laves-Phase (TaMoCrTiAl und NbMoCrTiAl) feststellen. Diese Phasen lassen sich ebenfalls in den quaternären Legierungen nachweisen, wobei die Laves-Phase nicht in der MoCrTiAl-Legierung auftritt.

Durch thermodynamische Berechnungen mithilfe einer an das System angepassten thermodynamischen Datenbank konnte der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Phasenstabilität und Phasenausbildung aufgeklärt und die experimentellen Mikrostrukturuntersuchungen bestätigt werden. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Basiselemente Cr und Al maßgeblich für die Bildung der intermetallischen Phasen verantwortlich sind. Hingegen ist die Bildung intermetallischer Phasen bei äquimolaren Legierungen aus den restlichen Elementen des Systems Ta, Nb, Mo und Ti auszuschließen.

Tabelle 26 zeigt eine Auflistung der Phasenzusammensetzung verschiedener bisher veröffentlichter RHEAs. Die nachgewiesenen Phasen können in verschiedene Gruppe, d.h. A2, B2 und mehrphasige Legierungen mit A2 und/oder B2 Phasen, kategorisiert werden. Anhand der veröffentlichten Daten ist in Abbildung 91 eine von Cr- und Al-abhängige Phasenkarte dargestellt, wodurch die Tendenzen in der Phasenausbildung besser visualisiert werden können. Wie zu erkennen ist, wird die Laves-Phase in den mehrphasigen Legierungen am häufigsten beobachtet, was mit dem allgemein ähnlichen Legierungsdesign

bei vielen RHEAs, d. h. dem hohen Gehalt an Cr (über 10 At. %) zum Oxidationsschutz und Nb, Ta und V zwecks Hochtemperaturfestigkeit. einhergeht.

Vergleicht man die Legierungen mit A2- und B2-Phasen, lässt sich ebenfalls erkennen, dass bei Al-Konzentrationen von mehr als 7,5 At. % tendenziell die A2-Phase destabilisiert wird und vermehrt die Bildung der geordneten B2-Phase beobachtet werden kann (siehe Abbildung 91).

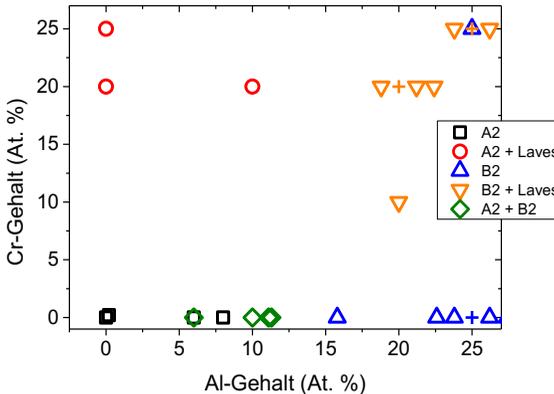


Abbildung 91: Cr- und Al-abhängige Phasenkarte der in Tabelle 26 aufgelisteten RHEAs bei RT. Mit „+“ ist eine Überschneidung der Datenpunkte gekennzeichnet.

Die thermodynamischen Berechnungen in dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die Anteile der binären freien Bildungsenthalpien zwischen den Elementen ($\Delta G_{i,j}^{B_2}$) mit Al deutlich negativer sind als die restlichen Anteile (vgl. Tabelle 15) und daher Al einen dominierenden Beitrag an der Stabilisierung der B2-Phase trägt. Aus den Berechnungen lässt sich allerdings nicht direkt die Elementverteilung der Basiselemente auf den beiden Untergittern, d. h. Wyckoff-Position (1a) und (1b), ableiten. Zur abschließenden Aufklärung der Elementverteilung sind vor allem theoretische Berechnungen mit der DFT-Methode sinnvoll, bisher sind jedoch noch keine bekannt.

In Abbildung 92 sind mittels FactSage berechnete und mittels DSC ermittelte A2-/B2-Phasenübergangstemperaturen $T_{Trans}^{A_2-B_2}$ von MoCrTiAl_x , NbMoCrTiAl_x und TaMoCrTiAl_x in Abhängigkeit von der Al-Konzentration dargestellt. Die Daten zu den Al-reduzierten MoCrTiAl_x Varianten sowie die DSC-Messungen entstammen den Veröffentlichungen von Chen et al. [110] sowie Laube et al. [111]. Wie zu sehen ist, nehmen sowohl die berechneten als auch die experimentell ermittelten A2-/B2-Phasenübergangstemperaturen $T_{Trans}^{A_2-B_2}$ mit abnehmender Al-Konzentration ab. Für MoCrTiAl bewirkt laut den Berechnungen eine Al-Reduktion von 25 At. % auf 10 At. % eine Abnahme der $T_{Trans}^{A_2-B_2}$ von 1110 °C auf 1000 °C. Die Abweichung zwischen den

berechneten und den experimentell ermittelten Phasenübergangstemperaturen beträgt dabei etwa 100 °C. Im Fall der beiden quinären RHEAs NbMoCrTiAl_x und TaMoCrTiAl_x bewirkt laut den thermodynamischen Berechnungen eine Reduktion des Al-Gehalts eine noch stärkere Abnahme der Phasenübergangstemperatur. So nimmt T_{Trans}^{A2-B2} bei einer Reduktion des Al-Gehalts von 20 At. % auf 16 At. % bereits von 1060 °C auf 970 °C (NbMoCrTiAl_x) bzw. 1060 °C auf 910 °C (TaMoCrTiAl_x) ab. Eine experimentelle Bestätigung der berechneten Übergangstemperaturen ist bisher nur für die äquimolaren Legierungen bekannt, wobei die Abweichung mit 30 °C bzw. 49 °C geringer ausfällt als bei der quaternären Legierung.

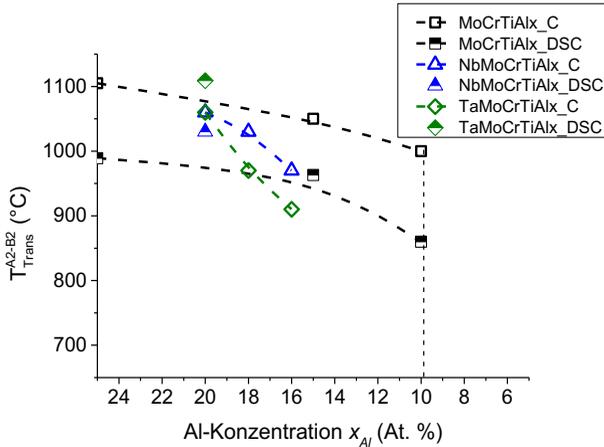


Abbildung 92: Mittels FactSage berechnete (_C) und mittels DSC ermittelte (_DSC) A2-/B2-Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Al-Konzentration in MoCrTiAl_x, TaMoCrTiAl_x und NbMoCrTiAl_x. Daten zu den DSC-Studien sowie Berechnungen zu MoCrTiAl_x sind von Laube et al. [111] sowie Chen et al. [110] veröffentlicht.

Naka und Khan [245] untersuchten verschiedene Mehrkomponentenlegierungen aus dem System Al-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr-V und beschrieben ebenfalls die Hauptrolle von Al bei der Stabilisierung der B2-Phase. Sie schlussfolgerten, dass eine allgemeine Zusammensetzung der B2-Phase bei ihrem Legierungssystem wie X-Al-Y am wahrscheinlichsten sei, wobei für X = Ti, Zr und/oder Hf und für Y = Cr, Mo, Nb, Ta, V und/oder W von ihnen angenommen wurde. Bei einzelnen Legierungen beobachteten sie eine zu den γ -/ γ' -Superlegierungen analoge Mikrostruktur aus einer A2- und B2-Phase [245] (siehe Tabelle 26), wobei sich die geordnete B2-Phase kontinuierlich als Matrix und die A2-Phase diskret in Form feiner kuboidaler Partikel ausbildet, wodurch die Duktilität dieser Legierung äußerst gering ist. Neuere Studien an sehr ähnlichen Legierungsvarianten aus dem gleichen System wie Al_{11,3}Mo_{11,3}Nb₂₂Ta_{11,3}Ti₂₂Zr₂₂ konnten zeigen, dass es durch eine gezielte Wärmebehandlungsrouten möglich ist, eine solche Mikrostruktur zu invertieren und eine A2-Matrix mit B2-Partikel zu erzeugen, wodurch sie die Duktilität deutlich steigern lässt [67,183,246]. Obwohl diese Methodik bisher an einigen Legierungsvarianten

erfolgreich umgesetzt wurde, ist die Übertragbarkeit dieser Strategie auf weitere Legierungsvarianten ungewiss. Die zugrundeliegenden Phasengleichgewichte und Reaktionspfade zwischen der A2- und B2-Phase sind noch unklar, und selbst Phasendiagramme von einfacheren ternären oder quaternären Subsystemen sind rar.

Die Al-haltigen RHEAs, die in dieser Arbeit untersucht wurden, weisen laut der thermodynamischen Berechnungen sowie der DSC-Studien nach heutigem Kenntnisstand kein Zweiphasengebiet aus A2 + B2 auf. Die B2-Phase bildet sich durch eine Ordnungs-Unordnungs-Reaktion zweiter Ordnung aus der A2-Phase und eine zweiphasige Mikrostruktur aus A2/B2 ist durch eine gezielte Wärmebehandlung nicht realisierbar. Vielmehr bedarf es einer veränderten chemischen Zusammensetzung und/oder weiterer Legierungselemente, um in ein notwendiges Zweiphasengebiet zu gelangen. Ein Vergleich zwischen den hier untersuchten Legierungen und den in Abbildung 91 bzw. Tabelle 26 dargestellten Legierungssystemen gibt einige legierungstechnische Hinweise, welche Änderungen zu diesem Zweck vorgenommen werden können. Beispielsweise ist der Al-Gehalt bei allen Legierungen mit A2 + B2 Mikrostruktur deutlich geringer (6–11,3 At. %) als bei den hier untersuchten RHEAs mit B2-Struktur (20–25 At. %). Tatsächlich deuten thermodynamischen Berechnungen bei Al-reduzierten Varianten der beiden quaternären RHEAs TaMoCrTiAl_x und NbMoCrTiAl_x auf das Auftreten eines A2-/B2-Zwei-Phasenfeldes anstelle eines einzelnen B2-Phasenfeldes bei Al-Konzentrationen von 10 At. % hin.

Tabelle 26: Publierte RHEAs und ihre Phasenzusammensetzung bei RT.

Legierung (At. %)	Phase(n)	Referenz
<i>Einphasig A2</i>		
Mo _{32,3} Cr _{32,3} Ti _{32,3} Al ₃	A2	[111]
Mo _{31,6} Cr _{31,6} Ti _{31,6} Al ₅	A2	[111]
Ta _{33,3} Mo _{33,3} Ti _{33,3}	A2	
Al ₈ Hf ₁₂ Nb ₂₀ Ta ₂₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	A2	[247]
Al ₆ Nb ₂₀ Ta ₁₆ Ti ₂₈ V ₄ Zr ₂₆	A2	[247]
<i>Mehrphasig mit A2</i>		
Cr ₂₀ Nb ₂₀ Ti ₂₀ V ₂₀ Zr ₂₀	A2, Laves	[248]
Cr ₂₅ Nb ₂₅ Ti ₂₅ Zr ₂₅	A2, Laves	[248]
Al ₁₀ Cr ₂₀ Nb ₂₀ Ti ₄₀ V ₁₀	A2, Laves	[249]
<i>Einphasig B2</i>		
Mo ₃₀ Cr ₃₀ Ti ₃₀ Al ₁₀	B2	[111]
Mo ₂₅ Cr ₂₅ Ti ₂₅ Al ₂₅	B2	
Nb ₂₅ Mo ₂₅ Ti ₂₅ Al ₂₅	B2	[110]
Al ₂₅ Hf ₂₅ Nb ₂₅ Ti ₂₅	B2	[250]
Al _{15,8} Mo _{21,2} Nb _{20,9} Ti _{20,9} V _{21,2}	B2	[251]
Al ₂₅ Nb ₂₅ Ta _{12,5} Ti ₂₅ Zr _{12,5}	B2	[65]
Al ₂₅ Nb ₂₅ Ti ₂₅ V ₂₅	B2	[252]
<i>Mehrphasig mit B2</i>		
Nb ₂₅ Mo ₂₅ Cr ₂₅ Al ₂₅	B2, A15, Laves	
Ta ₂₅ Mo ₂₅ Cr ₂₅ Al ₂₅	B2, A15, Laves	
Nb ₂₀ Mo ₂₀ Cr ₂₀ Ti ₂₀ Al ₂₀	B2, A15, Laves	
Ta ₂₀ Mo ₂₀ Cr ₂₀ Ti ₂₀ Al ₂₀	B2, Laves	
Al _{22,2} Cr _{11,1} Nb ₁₅ Ti ₂₀ V ₂₅ Zr ₁₀	B2, σ	[253]
Al ₂₀ Cr ₂₀ Nb ₂₀ Ti ₂₀ V ₂₀	B2, σ , Laves	[253]
Al ₂₀ Cr ₁₀ Nb ₁₅ Ti _{22,2} V _{22,2}	B2, Laves, Al ₃ Zr	[254]
Al ₂₂ Nb ₂₀ Ta ₇ Ti ₅₁	B2, O	[255]
Al ₂₅ Nb ₂₅ Ti ₂₅ V ₂₅	B2, σ	[253]
<i>Mehrphasig mit A2 und B2</i>		
Al _{11,1} Mo _{11,1} Nb _{22,2} Ta _{11,1} Ti _{22,2} Zr _{22,2}	A2, B2, Zr	[65]
Al ₁₀ Nb ₂₀ Ta ₁₆ Ti ₃₀ V ₄ Zr ₂₀	A2, B2	[247]
Al _{11,3} Mo _{11,3} Nb ₂₂ Ta _{11,3} Ti ₂₂ Zr ₂₂	A2, B2	[65]
Al ₆ Nb ₂₀ Ta ₂₀ Ti ₂₈ Zr ₂₆	A2, B2	[247]

7.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten

Die umfangreichen Studien zur Hochtemperaturkorrosion in Luft der ternären, quaternären und quinären Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al haben gezeigt, dass die Cr-Ta-haltigen Legierungen grundsätzlich einen höheren Oxidationswiderstand besitzen als die

restlichen Legierungen. Der hohe Oxidationswiderstand ist dabei auf die Ausbildung einer komplexen mehrphasigen Deckschicht zurückzuführen, wobei vor allem jener Deckschicht vom CrTaO_4 -Typ mit Rutilstruktur eine besondere Schlüsselrolle zukommt. In Tabelle 27 ist ein Überblick der sich bildenden Korrosionsprodukte bei 900 °C – 1100 °C in Luft der hier untersuchten Legierungen aufgelistet. Die Massenänderung nach 48 h Oxidation in Luft bei 900 °C – 1100 °C ist in Abbildung 93 dargestellt. Zudem sind die aus den Massenänderungskurven abgeleiteten kinetischen Parameter, d. h. der Oxidationsexponent und die Oxidationskonstante, der ternären, quaternären und quinären Legierungen in Abbildung 94 gegenübergestellt.

Tabelle 27: Überblick über die Massenänderung ($t = 48\text{ h}$) und die Zusammensetzung sich bildenden Deckschichten sowie der inneren Korrosionszone der untersuchten Legierungen nach der Oxidation bei 900 °C – 1000 °C in Luft.

Legierung	$T\text{ (°C)}$	Zusammensetzung der Deckschichten	Innere Korrosion
30Ta20Mo50Ti	900		
	1000	$[(\text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_5]$	-
	1100	$[(\text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_2]$	
TaMoCrAl	1000	$\text{CrTaO}_4, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{N}, \text{Al}_2\text{O}_3$
	1100		
NbMoCrAl	1000	$\text{CrNbO}_4, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{N}, \text{Al}_2\text{O}_3$
	1100		
MoCrTiAl	1000	$[(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Al}^*)\text{O}_2], \text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiN}, \text{Ti}_2\text{N}, \text{Cr}_2\text{N}$
	1100		
TaMoCrTiAl	900	$\text{CrTaO}_4, \text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiN}, \text{Ti}_2\text{N}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{N}$
	1000		
	1100		
NbMoCrTiAl	900	$\text{CrNbO}_4, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiN}, \text{Ti}_2\text{N}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{N}$
	1100		

Bei der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti kann sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung keine schützende Cr_2O_3 , Al_2O_3 oder CrTaO_4 -Deckschicht bilden. Stattdessen wird die Bildung einer Deckschicht, bestehend aus den Oxiden TiO_2 (Rutil) und Ta_2O_5 (orthorhombisch), beobachtet, wobei laut EDS-Untersuchungen beide Elemente in dem jeweils anderen Oxid (zu 4,49 At. % Ta in TiO_2 bzw. 12,01 At. % Ti in Ta_2O_5) nachweisbar sind. In Abbildung 94 ist ersichtlich, dass zwar bei 900 °C eine parabolische Oxidationskinetik vergleichbar mit der NbMoCrTiAl zu beobachten ist, jedoch bei 1000 °C und 1100 °C eine lineare Oxidationskinetik mit hohen Oxidationsraten auftritt. Bei Betrachtung der Massenänderung nach 48 h Oxidation (vgl. Abbildung 93) wird deutlich, dass 30Ta20Mo50Ti bei allen Temperaturen die größte Massenänderung aller hier untersuchten Legierungen aufweist. Die sich ausbildende mehrphasige Deckschicht bietet

offenbar bei Temperaturen oberhalb von 900 °C und langen Oxidationszeiten in Luft keinen signifikanten Oxidationsschutz. Die Mikrostrukturuntersuchungen konnten zeigen, dass aufgrund der großen Volumenausdehnung des sich bildenden Ta₂O₅ die auftretenden Wachstumsspannungen das Aufreißen der Deckschichten bewirken. Ein Vergleich der Oxidationskinetik von 30Ta20Mo50Ti mit den reinen Basiselementen Ta bzw. Ti (vgl. Unterabschnitt *Oxidationsverhalten der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti*) zeigt allerdings deutlich, dass die Oxidationskinetik der ternären Legierung deutlich niedriger ist, als die der Reinstoffe. Dabei sind zwei Effekte denkbar, die die geringeren Oxidationsraten erklären. Zum einen könnte die Sauerstofflöslichkeit des krz-Mischkristalls durch den hohen Mo-Gehalt von 20 At. % stark reduziert sein, wodurch die Sauerstoffaufnahme während der Oxidation und letztlich die Massenänderung bei der TGA-Messung abnehmen. Zum anderen könnte die Besetzung der Ti-Gitterplätze durch Ta zu einer Reduktion der Sauerstofflückenstellen im Oxidgitter führen, wodurch das Deckschichtwachstum ebenfalls abnimmt. Dieser Mechanismus, der in der Literatur auch als Wagner-Hauffe-Mechanismus beim Oxidationsverhalten von Ta-Ti-Legierungen diskutiert wird, kann parallel zur reduzierten Sauerstofflöslichkeit des Substrats die geringeren Oxidationsgeschwindigkeiten verglichen mit Ti oder Ta erklären.

Die beiden Metalle Cr und Al, die in konventionellen Legierungen durch die Bildung von Cr₂O₃- bzw. Al₂O₃-Deckschichten für den Hochtemperaturoxidationsschutz verantwortlich sind, scheinen in den quaternären und quinären Legierungssystemen nur einen sekundären und meistens temporären Beitrag am Oxidationsschutz darzustellen. Gleichwohl zeigt der Vergleich der Massenänderung (vgl. Abbildung 93) und der Oxidationskinetik (vgl. Abbildung 94) dieser Legierung mit der ternären Legierung (ohne Cr und Al), dass der Oxidationswiderstand etwas größer ist. Die Untersuchungen von MoCrTiAl bei 1000 °C und 1100 °C in Luft ergeben, dass statt geschlossenen und schützenden Cr₂O₃- bzw. Al₂O₃-Deckschichten mehrphasige, feinkörnige Oxidschichten zu beobachten sind, die ein besonders schnelles Wachstum mit linearer Oxidationskinetik aufweisen (vgl. Abbildung 94) und zu Abplatzungen neigen. Die sich im weiteren Oxidationsprozess bildenden Ti-reichen Mischoxide [(Ti, Cr, Al)O₂] mit Rutilstruktur stellen dabei den dominanten Anteil der Deckschicht dar, die indes keinen effektiven Korrosionsschutz bieten.

Die Nb-haltigen Legierungen, d. h. NbMoCrAl und NbMoCrTiAl, oxidieren bei 1000 °C und 1100 °C anfangs zunächst nach einer parabolischen oder sogar kubischen Gesetzmäßigkeit (vgl. Tabelle 18 und Tabelle 19) und weisen geringere Massenänderungen und dünnere Deckschichten auf als die Nb-freie Legierung MoCrTiAl (siehe Abbildung 93). Im stationären Bereich zeigt sich jedoch bei NbMoCrAl eine superlineare Oxidationskinetik, d. h. $u < 0,8$ während NbMoCrTiAl ein lineares Oxidationsverhalten mit ähnlichen Oxidationsraten wie MoCrTiAl aufweist [siehe Abbildung 94(b)]. Bei 1100 °C weisen beide Legierungen ein lineares Verhalten auf, wobei geringere Oxidationsraten bei NbMoCrTiAl zu beobachten sind [siehe Abbildung 94 (c)]. Der temporäre bessere Oxidationswiderstand dieser Legierungen ist auf die Bildung der Cr₂O₃- und Al₂O₃-reicheren äußeren Deckschicht während der transienten Oxidation sowie auf die Bildung der moderat schützenden inneren Mischoxiddeckschicht vom CrNbO₄-Typ zurückzuführen.

Offenbar besitzt Nb einen unterstützenden Effekt auf die Bildung der Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -Oxidschichten. Die thermodynamische Stabilität von CrNbO_4 relativ zu den Edukten Cr_2O_3 und Nb_2O_5 ist allerdings gering und die Schutzwirkung kommt nur temporär zum Tragen. So lassen sich im Randbereich Metall/Oxid der Nb-haltigen Legierungen neben CrNbO_4 auch größere Anreicherungen an Nb_2O_5 -Oxiden nachweisen, die aufgrund ihrer großen anisotropen Volumenausdehnung zum Aufreißen und schließlich zum Versagen der Schutzschichten führen.

Wie in Abbildung 94 zu erkennen ist, oxidieren die Cr- und Ta-haltigen Legierungen, je nach Temperatur, nach einer (auf die Massenänderung bezogen) parabolischen, kubischen oder quartären Gesetzmäßigkeit und weisen unter den in dieser Abhandlung untersuchten Legierungen die größte Oxidationsbeständigkeit auf. Die Mikrostrukturuntersuchungen konnten zeigen, dass die besonders hohe Schutzwirkung durch die Bildung einer CrTaO_4 -Schicht zu begründen ist. Durch die Bildung der CrTaO_4 -Deckschicht wird die Auswärtsdiffusion der Kationen effektiv gehemmt und die Oxidation erfolgt primär infolge der Einwärtsdiffusion von O_2 .

Die Analysen der chemischen Zusammensetzung der CrTaO_4 -Deckschicht offenbart, dass es sich um ein komplexes Mischoxid handelt, in dem neben Cr und Ta, besonders Ti (10,7–13,0 At. %) aber auch Al (4,0–5,9 At. %) nachweisbar sind. Es ist denkbar, dass die Bildung einer geschlossenen Al_2O_3 -Deckschicht durch die Lösung von Al im CrTaO_4 -Oxid beeinträchtigt wird. Gleichwohl ist anzunehmen, dass die thermodynamische Stabilität des Mischoxids mit der Anzahl an Kationenarten aufgrund der wachsenden Konfigurationsentropie zunimmt. In Analogie zu den HEAs, werden solche komplexen Oxide als Hochentropieoxide (HEOs) bezeichnet. In Anbetracht des geringen Mo-Gehalts in der Oxidschicht (unter 3 At. %) ist davon auszugehen, dass sich der größte Anteil an Mo im Randbereich durch die Bildung des volatilen MoO_3 verflüchtigt. Ein Einfluss auf die Massenänderung und auf die daraus abgeleiteten Zeitgesetze ist anzunehmen, aber aufgrund der Komplexität der Deckschichtbildung schwierig zweifelsfrei zu quantifizieren. Die Untersuchung der Deckschichtwachstumskinetik (siehe Abbildung 63) deutet jedoch nicht auf ein kubisches oder quartäres Zeitgesetz hin, wie anhand der Massenänderungskurven abzuleiten ist, sondern weist ein parabolisches Wachstumsgesetz auf.

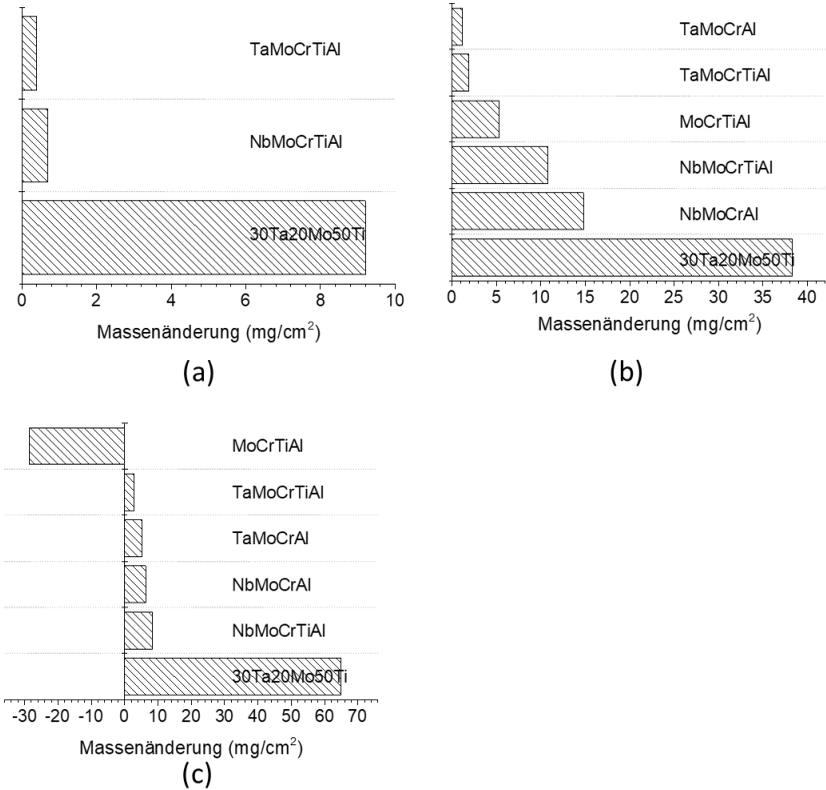


Abbildung 93: Massenänderung der hier untersuchten Legierungen nach 48 h Oxidation in Luft bei (a) 900 °C, (b) 1000 °C und (c) 1100 °C.

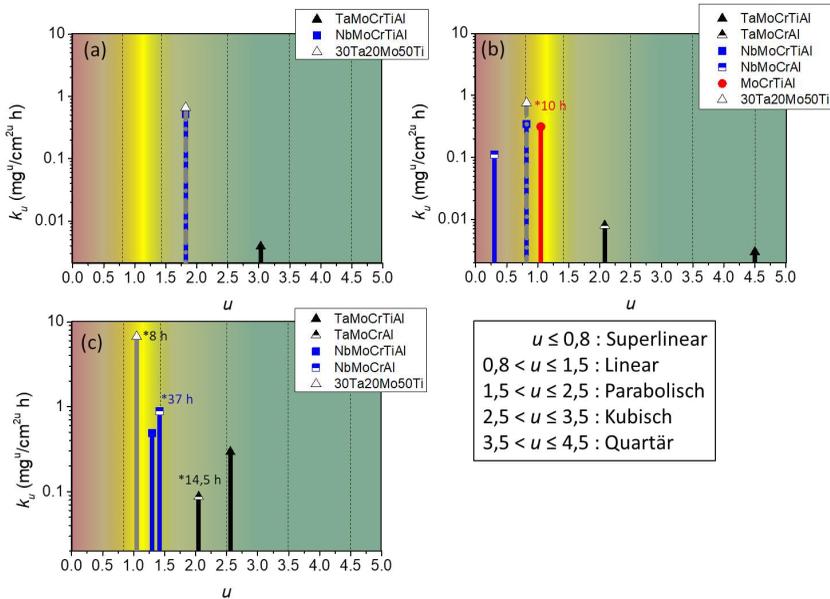


Abbildung 94: Vergleich der Oxidationskonstanten k_u der hier untersuchten Legierungen bei (a) 900 °C, (b) 1000 °C und (c) 1100 °C in Luft. Die Oxidationskinetik ist, wie in der Legende zu sehen ist, anhand des Oxidationsratenexponenten u kategorisiert. Legierungen bei denen ein starker oder plötzlicher Masseverlust beobachtet wurde sind mit (*) und entsprechendem Zeitpunkt markiert.

Um einen Vergleich zwischen der chemischen Zusammensetzung und des Oxidationswiderstandes zwischen RHEAs/RCCAs zu diskutieren und allgemein das Potenzial dieser Legierungsklasse als mögliche Hochtemperaturwerkstoffe aufzuzeigen, ist in Abbildung 95 die Massenänderung nach 20 h Oxidation bei 1000 °C in Luft gegenüber der mittleren Schmelztemperatur und mittleren Dichte verschiedener RCCAs und CMSX-4 dargestellt. Die Daten und Referenzen dieser Darstellung sind in Tabelle 28 im Anhang zu finden. Die bisher veröffentlichten Studien zu RHEAs/RCCAs sind in vielen Aspekten nicht einheitlich und oft fehlen wichtige Angaben zu den Legierungseigenschaften, sodass ein Vergleich zum Teil nur durch Vereinfachungen möglich ist. Beispielsweise sind die Dichte und Schmelztemperatur bei einigen Legierungen über eine arithmetische Mittelung berechnet worden und nur als Näherungswert zur grundlegenden Einordnung anzusehen. Wie in Abbildung 95 zu erkennen ist, weisen die Zr- und V-haltige Legierungen die höchsten Massenänderungen von bis zu $230 \text{ mg}/\text{cm}^3$ (NbTiZrV) auf und besitzen damit die geringsten Oxidationsbeständigkeiten. Zr bildet während der Oxidation in Luft bei 1000 °C poröse schnell-wachsende Oxide (ZrO_2) und kann zum Korngrenzenzerfall (Pest) beitragen [88]. V oxidiert unter diesen Bedingungen vornehmlich in das stabile V_2O_5 , das aufgrund

des äußerst geringen Schmelzpunktes ($T = 675\text{ °C}$) [256] einer schützenden Deckschichtbildung entgegenwirkt. Ebenso unvorteilhaft sind Mo und W, deren Oxide MoO_3 bzw. WO_3 bereits ab 795 °C [82] bzw. 1150 °C [83] verdampfen und zu porösen Deckschichten führen können. Die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen, die Cr und Al enthalten, ist moderat bis gut, d. h. im Bereich von $2\text{--}20\text{ mg/cm}^2$, und besonders von den anderen Legierungsbestandteilen abhängig. Obwohl beide Elemente zum Teil in großen Konzentrationen in den Legierungen vorliegen, ist in keiner der Legierungen eine vollständig geschlossene Cr_2O_3 oder Al_2O_3 -Deckschicht beobachtet worden. Die Oxidationsbeständigkeit ist dadurch nur auf moderatem Niveau. Dagegen zeigen Legierungen, die Cr, Al und Ta enthalten, die geringsten Massenänderungen und folglich die höchste Oxidationsbeständigkeit nach 20 h Oxidation bei 1000 °C auf. Die Massenänderung dieser Legierungen beträgt bei TaMoCrTiAl und TaMoCrAl Legierungen weniger als 1 mg/cm^2 . Die verbesserte Schutzwirkung ist neben den semi-kontinuierlichen Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -Deckschichten vor allem auf die Bildung der geschlossenen CrTaO₄-Schicht zurückzuführen. Jedoch sind alle Legierungen stets von einer inneren Korrosion betroffen und vor allem bei N_2 -haltigen Atmosphären anfällig. Sowohl CrTaO₄ als auch Cr_2O_3 -Deckschichten scheinen durchlässig für N_2 zu sein und die Förderung einer geschlossenen Al_2O_3 -Schicht ist zur Reduktion der inneren Korrosion entscheidend.

Refraktärmetalle stellen trotz ihres geringen Oxidationswiderstandes eine wichtige Legierungskomponente dar und sind entscheidend für die Hochtemperaturfestigkeit und eine hohe Schmelztemperatur von RHEAs. Wie in Abbildung 95 zu sehen ist, verfügen RHEAs/RCCAs, die ausschließlich Refraktärmetalle beinhalten (CrMoNbTaV) über deutlich höhere Schmelztemperaturen als andere, die zum Oxidationsschutz Al aufweisen. Vor allem Elemente wie W oder Ta tragen aufgrund ihrer besonders hohen Schmelztemperaturen von 3422 °C bzw. 2996 °C [109] erheblich zu einer Schmelzpunkterhöhung in den Legierungen bei und können diese zum Teil deutlich über 2000 °C anheben (CrMoNbTaV). Umgekehrt verhält es sich mit der Legierungsdichte. Diese ist mit $19,3\text{ g/cm}^3$ bzw. $16,7\text{ g/cm}^3$ bei W und Ta am größten und RHEAs/RCCAs mit großen Konzentrationen an diesen Elementen (TaMoCrAl, WMoCrTiAl, TaMoTi) weisen entsprechend hohe Dichten auf. Durch das Legieren mit Al ($2,7\text{ g/cm}^3$) [109], Ti ($4,5\text{ g/cm}^3$) [109] oder auch Si ($2,3\text{ g/cm}^3$) [109] kann die Dichte von RHEAs/RCCAs signifikant auf unter 6 g/cm^3 reduziert werden ($\text{Al}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$, NbZrCrTiAl).

Wie man in dieser Zusammenstellung erkennen kann, ist die Evaluierung der chemischen Zusammensetzung von RHEAs/RCCAs im Hinblick auf Werkstoffeigenschaften wie Oxidationsbeständigkeit, Schmelztemperatur und Dichte komplex und eine Balance sowie Kompromissbereitschaft zwischen diesen erforderlich. Vergleicht man die RHEAs/RCCAs unter den Aspekten Oxidationswiderstand, Schmelztemperatur und Dichte mit Nickelbasissuperlegierungen wie CMSX-4, so ist erkennbar, dass der deutlich höhere Schmelzpunkt bei den RHEAs/RCCAs hervorsteht. Auch weisen einige Legierungen deutlich geringere Dichten auf als CMSX-4. Im Hinblick auf die Massenänderung weisen nur die Legierungen aus der Ta-Mo-Cr-Ti-Al Familie ähnlich geringe Massenänderungen

wie die CMSX-4-Legierung auf, verfügen jedoch über einen deutlich höheren Schmelzpunkt und eine vergleichbare Dichte.

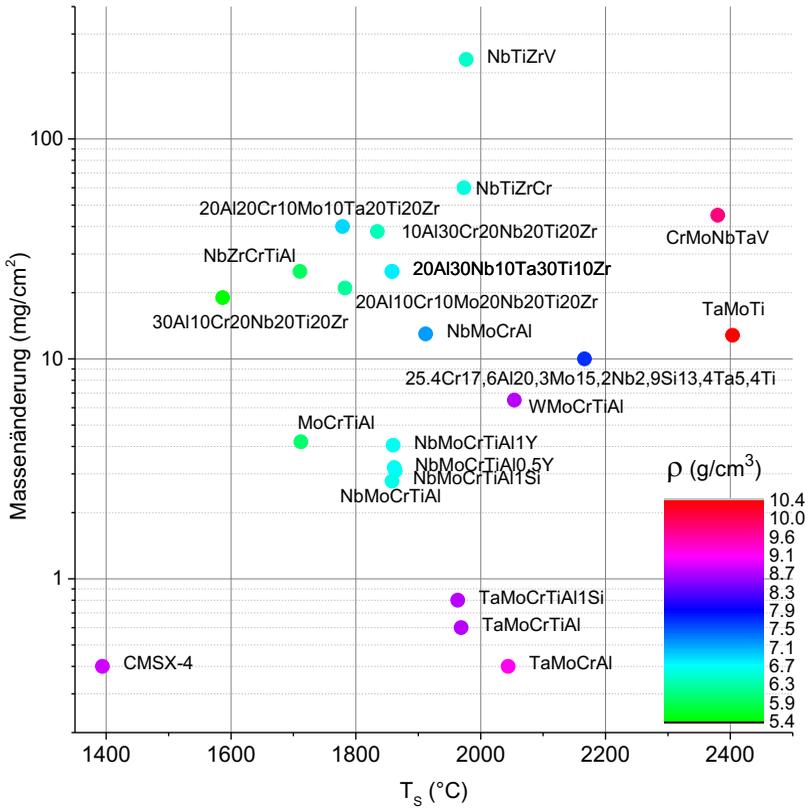


Abbildung 95: Massenänderung nach 20 h Oxidation bei 1000 °C in Luft gegenüber der mittleren Schmelztemperatur und mittleren Dichte verschiedener RHEAs/ RCCAs und CMSX-4. Daten und Referenzen sind im Anhang in Tabelle 28 zu finden.

7.3 Einfluss der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten der untersuchten Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al

Die beiden Laves-Phasen Cr_2Nb bzw. Cr_2Ta bilden sich in den hier untersuchten Cr- und Nb/Ta-haltigen Legierungen vor allem an den Korngrenzen aus. Neben Cr, Nb bzw. Ta ist in der Laves-Phase eine Al-Konzentration von bis zu 11 At. % mittels EDS messbar. Der Flächenanteil der Laves-Phase ist in den beiden quaternären Systemen NbMoCrAl und TaMoCrAl mit 40 bzw. 35 % deutlich größer als in den quinären Varianten NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl (0,5 bzw. 20 %).

Der Einfluss der Laves-Phase auf die äußere Deckschichtausbildung ist generell gering. Die Deckschichten, die sich auf größeren Laves-Phasen-Körnern ausbilden, weisen weniger TiO_2 an der Oberfläche auf, sind jedoch nur geringfügig dicker. Die Laves-Phase bzw. die Phasengrenzen haben einen deutlichen Einfluss auf die innere Korrosion. So ist die Ausbildung innerer Ausscheidungen wie Al_2O_3 im Inneren der Laves-Phase ausgeprägter als in der Matrix, was evtl. auf die geringere Löslichkeit von Al in der Laves-Phase zurückzuführen ist. Größere Diffusionsgeschwindigkeiten entlang von Phasengrenzen bewirken, dass sich nitridische Ausscheidungen, d. h. vor allem TiN, Ti_2N und Cr_2N , unterhalb der Deckschichten insbesondere an Phasengrenzen zwischen der Matrix und der Laves-Phase ausbilden.

Die intermetallischen Phasen vom A15-Typ sind in beiden Nb-haltigen Legierungen $[\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3]$ sowie in TaMoCrAl $(\text{Al}(\text{Mo},\text{Ta})_3)$ identifiziert worden; in TaMoCrTiAl tritt diese Phase nicht auf. Der Flächengehalt und die Korngröße der A15-Phase ist bei der quaternären Legierung aufgrund der größeren Konzentration an Al, Mo und Nb deutlich höher als in NbMoCrTiAl. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Legierungen mit größeren Flächengehalten an A15-Phase (besonders NbMoCrAl und TaMoCrAl) eine starke Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeiten nach längeren Oxidationszeiten, aufweisen. Die Oxidation der A15-Phase führt im Substrat aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung lokal zum einen zur Bildung von flüchtigen Mo-Oxiden und zum anderen zur Bildung hochvoluminöser Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 . Beide Effekte haben eine schädigende Wirkung auf die makroskopische Integrität der sich ausbildenden Deckschichten. Als Konsequenz dessen ist die Oxidschicht, die sich auf A15-Phasenkörnern bildet, hochvoluminös und neigt zu starken Abplatzungen.

7.4 Effekt des Mikrolegierens mit Y

7.4.1 Mikrolegieren mit Y

Das Mikrolegieren von NbMoCrTiAl mit 0,5 und 1 At. % Y bedingt die Ausbildung der intermetallischen Phase (Al_2Y) , vor allem an den Korngrenzen, die einen signifikanten Effekt auf das Oxidationsverhalten dieser Legierung besitzt. Die thermogravimetrischen Untersuchungen veranschaulichen, dass die Y-haltigen Legierungen im Vergleich zur Y-freien Legierung (nach einer kurzen transienten Oxidationsperiode) über mehrere Stunden (bis zu 21 h) deutlich geringere Oxidationsraten und Massenänderungen

aufweisen. Die mikroskopischen Untersuchungen belegen, dass die Bildung einer äußeren schützenden Al_2O_3 -Deckschicht während der transienten Oxidation durch die Al_2Y -Phase aufgrund ihres hohen Al-Anteils unterstützt wird:

Zudem kann eine starke innere Korrosion der Al_2Y -Phase beobachtet werden, die vor allem bei zyklischer Oxidation durch die Bildung oxidischer Verankerungen für einen begrenzten Zeitraum zu einer verbesserten Deckschichthaftung führt. Bei längeren Oxidationsdauern (über 18 h) bei 1000 °C in Luft verursacht die Oxidation von Al_2Y lokale Spannungen, die zu Rissbildung in den Deckschichten und nachfolgender Erhöhung der Oxidationsraten führen. Um die auftretenden lokalen Wachstumsspannungen zu minimieren und dennoch einen positiven Effekt auf die Al_2O_3 -Deckschicht zu verursachen, sollte die Konzentration reduziert werden. Die Betrachtung binärer Phasendiagramme legt dar, dass Konzentrationen von 0,1 At. % Y nicht überschritten werden sollten.

7.4.2 Mikrolegierens mit Si

Durch das Mikrolegieren mit 1 At. % Si zu NbMoCrTiAl kann der Oxidationswiderstand bei 1000 °C und 1100 °C in Luft zeitweise erhöht werden. Im Vergleich zur Si-freien Legierung oxidiert NbMoCrTiAl1Si während der ersten 30 h nach einem parabolischen Zeitgesetz und bildet im Vergleich zu NbMoCrTiAl überwiegend dünne und kompakte Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -reiche Deckschichten aus. Die Bildung geschlossener SiO_2 Deckschichten, die zum Oxidationsschutz beitragen, wurde nicht beobachtet, dafür scheint der Si-Gehalt von 1 At. % in der Legierung zu gering zu sein. Die unterstützende Wirkung von Si auf die Bildung äußerer Cr_2O_3 -reicher Deckschichten, wie sie bei NbMoCrTiAl zu beobachten ist, beruht vermutlich auf der Bildung von SiO_2 -Keimen, die als bevorzugte Wachstumsflächen für Cr_2O_3 dienen. Ein vergleichbarer Effekt ist bei vielen verschiedenen Cr-haltigen Legierungssystemen ebenfalls zu beobachten. Längere Oxidationszeiten (über 30 h) führen indes vermutlich aufgrund der vorherrschenden Wachstumsspannungen zur Rissbildung, vor allem an den Probenkanten. Die Durchlässigkeit für O_2 und N_2 durch die mehrphasige Deckschicht steigt aufgrund der Rissbildung sehr stark an und bedingt eine Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit (Durchbruchoxidation).

Si besitzt eine große Löslichkeit in Laves-Phasen und scheint die Lösungstemperatur der Laves-Phase zu erhöhen, wodurch das Mikrolegieren von TaMoCrTiAl mit 1 At. % Si zu einer Zunahme des Cr_2Ta -Laves-Phasengehalts von 20 % auf 35 % (Flächenanteil) führt. Die Massenänderungskurven von TaMoCrTiAl1Si bei 900–1100 °C Oxidation in Luft folgen einem parabolischen Zeitgesetz ($u = 2,2$ – $2,4$) und weisen nach 48-stündiger Oxidation Massenzuwächse auf, die nur geringfügig größer sind als von TaMoCrTiAl. Die Querschliffuntersuchungen zeigen, dass die sich ausbildenden Deckschichten sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch in der Morphologie und Dicke ähneln. In beiden Legierungen bildet sich während der Oxidation eine mehrphasige Deckschicht, bestehend aus einer äußeren TiO_2 und Al_2O_3 Schicht sowie darunterliegenden Schicht aus Cr_2O_3 und CrTaO_4 , aus. Unterhalb der oxidischen Deckschicht ist bei beiden Legierungen eine Zone der inneren Korrosion zu beobachten, die allerdings bei der Si-haltigen Legierung besonders

an den Phasengrenzen deutlich dicker und tief im metallischen Substrat ausgeprägt ist. In beiden Legierungen (mit und ohne Si) können in der Laves-Phase nach 48-stündiger Oxidation bei 900–1100 °C Ausscheidungen von Al_2O_3 nachgewiesen werden, während an den Phasengrenzen vor allem Cr- und Ti-Nitride zu beobachten sind. Der Oxidationswiderstand von TaMoCrTiAl lässt sich durch das Mikrolegieren mit Si nicht erhöhen, sondern scheint die Permeabilität für Sauerstoff und Stickstoff, vor allem aufgrund der Zunahme von Phasengrenzen, zu erhöhen und verstärkt das Ausmaß der inneren Korrosion.

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Neue Werkstoffe, die den zunehmenden Anforderungen und Belastungen hinsichtlich der Einsatztemperatur standhalten können, repräsentieren den limitierenden Faktor für zukünftige Technologien. Die bisher vorherrschende Werkstoffklasse der Nickelbasissuperlegierungen ist trotz keramischer Hitzeschutzschichten sowie spezieller Kühlung aufgrund ihres Schmelzpunkts (ca. 1450 °C) auf eine Einsatztemperatur von maximal 1100 °C begrenzt. Klassische Legierungen auf Refraktärmetallbasis, die in den vergangenen Jahrzehnten als alternative Werkstoffe für Nickelbasissuperlegierungen im Fokus intensiver Forschung rückten, besitzen zwar einen deutlich höheren Schmelzpunkt als Nickelbasissuperlegierungen und auch besonders große Festigkeiten bei hohen Temperaturen, sind jedoch aufgrund ihres geringen Korrosionswiderstand ungeeignet. Eine neue Legierungsklasse, die als refraktäre Hochentropielegierung (RHEAs) oder kompositionell komplexe Legierungen (engl.: Compositionally Complex Alloys, kurz: CCA) bezeichnet wird, besitzt im Gegensatz zu klassischen Legierungen auf Refraktärmetallbasis kein einzelnes, sondern mehrere Basiselemente (i. d. R. fünf oder mehr) mit jeweils äquimolaren Anteilen, wodurch sich ein vielversprechendes Eigenschaftsportfolio für Hochtemperaturanwendungen erzielen lässt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand u. a. darin, die bisher verfügbare thermodynamische Datenbank für das System Mo-Cr-Ti-Al um Ta und Nb zu erweitern und mit diversen experimentellen Methoden der Mikrostrukturanalyse zu validieren. Des Weiteren wurde das Oxidationsverhalten verschiedener ternärer, quartärer, quinärer refraktärer Multikomponenten-Legierungen in einem Temperaturbereich von 900–1500 °C in Luft detailliert untersucht und aus den Studien Oxidationsmechanismen abgeleitet.

Zur Erweiterung der thermodynamischen Datenbank um Nb und Ta wurden im Wesentlichen publizierte Daten zu binären und ternären Systemen genutzt. Zur Validierung wurden zunächst binäre und ternäre Phasendiagramme berechnet und mit veröffentlichten und anerkannten Phasendiagrammen verglichen. Des Weiteren wurden an quinären Legierungen die Phasenausbildung und die Phasenstabilität unter Gleichgewichtsbedingungen experimentell untersucht. Dazu wurden Proben unter Schutzgas (Ar) für 800 h bei 700 °C, 300 h bei 800 °C, 100 h bei 1000 °C und 24 h bei 1300 °C ausgelagert und die sich ausbildenden Phasen und die Mikrostruktur mittels der Kombination der Röntgenpulverdiffraktometrie mit der Elektronenmikroskopie, der Elektronenrückstreubeugung und der energiedispersiven Spektroskopie charakterisiert und mit den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen verglichen.

Anhand der thermodynamischen Berechnungen ließ sich zeigen, dass im Ta/Nb-Mo-Ti-System in einem sehr großen Konzentrationsbereich die Bildung einer einphasigen krz-Mikrostruktur zu erwarten ist. Experimentelle Untersuchungen an der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti konnten in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Berechnungen eine einphasige krz-Mikrostruktur belegen. Zudem zeigten die thermodynamischen Berechnungen, dass durch die Zugabe von Cr und Al zu Legierungen des Systems Ta/Nb-Mo-Ti die Bildung von (i) Laves-Phasen (Cr_2Nb bzw. Cr_2Ta), (ii) einer Al₁₅-Phase (AlMo_3 -

Typ) sowie (iii) einer geordneten B2-Phase (CsCl-Typ) begünstigt wird. Bei den äquimolaren quinären und quaternären Legierungen, die allesamt große Mengen an Cr und Al aufweisen (Ta/NbMoCrTiAl und Ta/NbMoCrAl), konnte, wie zuvor thermodynamisch berechnet, in einem weiteren Temperaturbereich (bis zum Teil über 1300 °C) eine komplexe Mikrostruktur mit einer geordneten B2-Phase und Laves-Phasen belegt werden. Des Weiteren konnte anhand der thermodynamischen Berechnungen und experimenteller Analyse veranschaulicht werden, dass (i) Nb zur Stabilisierung der A15-Phase führt und (ii) Al aufgrund der starken binären Bindungsenergien entscheidend zur Bildung der geordneten B2-Phase beiträgt.

Neben der Erweiterung der thermodynamischen Datenbank und den umfangreichen Mikrostrukturuntersuchungen wurde in dieser Arbeit das Hochtemperaturkorrosionsverhalten einer Reihe von komplexen Mehrkomponentenlegierungen untersucht. Dabei wurde zum einen der Makrolegierungseinfluss verschiedener Basiselemente anhand mehrerer Modellegierungen analysiert. Zum anderen wurde ein Mikrolegierungseffekt durch Zugabe von geringen Mengen an Si oder Y am Beispiel der beiden Hochentropielegierungen NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl untersucht.

In dieser Abhandlung wurden kontinuierliche thermogravimetrische Analysen im Wesentlichen bei 900–1100 °C und im Einzelfall sogar teilweise bis 1500 °C (TaMoCrTiAl) in Luft durchgeführt, um die Hochtemperaturoxidationskinetik der Legierungen zu charakterisieren. Um die Deckschichthaftung zu untersuchen, wurden neben der isothermen Oxidation bei einigen Legierungen thermozyklische Oxidationsexperimente durchgeführt. Zur Untersuchung der Morphologie und der Zusammensetzung der gebildeten Oxidschichten erfolgten gezielt experimentelle Untersuchungen mittels XRD, REM und TEM in Kombination mit EDS oder Beugungsmethoden.

Die thermogravimetrischen Analysen der ternären Legierung 30Ta20Mo50Ti zeigten bei 900 °C in Luft durchwegs eine Oxidation nach parabolischem Zeitgesetz mit moderaten Massenänderungen. Bei höheren Temperaturen, d. h. 1000 °C, ließ sich nur während der ersten 14,45 h eine parabolische Oxidationskinetik beobachten. Eine weitere Erhöhung der Oxidationstemperatur resultierte in eine vollständige Oxidation des Substrats binnen 25 h. Die Oxidation führte bei allen Temperaturen zur Bildung einer zweiphasigen Oxiddeckschicht aus TiO₂ und Ta₂O₅, die nur einen geringen Oxidationswiderstand bietet. Aufgrund der zweiphasigen Natur der Deckschicht bieten die Phasengrenzen bevorzugte Diffusionswege mit erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten und führen zu einem rapiden Deckschichtwachstum. Der Oxidationswiderstand dieser Legierung war dennoch signifikant größer verglichen mit den reinen Basiselementen Ta, Ti oder Mo. Eine mögliche Erklärung dafür lautet, dass aufgrund der großen Mengen Mo in der Legierung (20 At. %) die Gaslöslichkeiten von O und N in dem Substrat reduziert werden. Des Weiteren ist es möglich, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in TiO₂ durch Dotierung mit dem höhervalentigen Ta⁵⁺-Kationen reduziert wird, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch die Deckschicht abnimmt.

Bei den Ta und Cr-haltigen Legierungen (TaMoCrAl, TaMoCrTiAl) wurde die Bildung einer komplexen, schützenden Oxidschicht aus CrTaO₄-Oxiden beobachtet. Die Bildung von CrTaO₄ in diesen Legierungen erfolgte nach einer kurzen Inkubationszeit und scheint die Metallauswärtsdiffusion zu vermindern. Es wurde festgestellt, dass die Sauerstoffeinwärtsdiffusion bei diesen Legierungen daher geschwindigkeitsbestimmend ist und das Wachstum der CrTaO₄-Deckschicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche stattfindet. Die Auswertung der CrTaO₄-Schichtdicke über die Zeit lässt auf ein parabolisches Wachstumsgesetz dieser Schicht schließen, während bei Betrachtung der Massenänderung zum Teil ein quartäres Zeitgesetz beobachtet werden konnte. Allgemein besitzt das CrTaO₄ Oxid neben seiner hohen Schutzwirkung in einem weiten Temperaturbereich von 500 °C–1500 °C und seinen adhäsiven Eigenschaften auch bei zyklischer Oxidation ein besonders großes Potenzial für die Entwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe jenseits der Einsatztemperaturen von bisherigen Nickelbasissuperlegierungen.

Bei den Nb-haltigen Legierungen (NbMoCrAl, NbMoCrTiAl) bewirkte die Bildung von Nb₂O₅ in der Nähe der Metall-Oxid-Grenzfläche aufgrund der hohen anisotropen, thermischen Ausdehnung die Bildung einer schlecht haftenden und nicht schützenden Oxideckschicht.

Die Studien an den Ti-freien und Ti-haltigen Legierungen legten dar, dass Ti vermutlich vorteilhaft für den langfristigen Hochtemperaturoxidationswiderstand ist, da es die Bildung der komplexen Rutil-Deckschicht (CrTaO₄) unterstützt und vermutlich die Bildung von weniger günstigen Oxiden (Nb₂O₅, Ta₂O₅) verringert.

Neben einem Makrolegierungseinfluss wurde in der vorliegenden Arbeit auch der Mikrolegierungseinfluss durch Zugabe geringer Mengen Si bzw. Y auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten der Hochentropielegierungen TaMoCrTiAl und NbMoCrTiAl untersucht.

Durch das Mikrolegieren von NbMoCrTiAl mit 1 At.% Si ließ sich der Oxidationswiderstand bei 1000 °C und 1100 °C in Luft zumindest zeitweise verbessern; bei 900 °C Auslagerung war indes kein signifikanter Effekt feststellbar. Die Si-haltige Legierung oxidierte während der ersten 30 h bei 1000 °C und 1100 °C nach einer parabolischen Oxidationskinetik, während NbMoCrTiAl ohne Si-Zusatz nach einer linearen Gesetzmäßigkeit oxidierte und deutlich größere Massenänderungen aufwies. Anders als bei NbMoCrTiAl bildeten sich bei der Si-haltigen Legierung überwiegend kompakte und schützende Cr₂O₃- und Al₂O₃-reiche Deckschichten aus. Diese Deckschicht scheint maßgeblich für den hohen Oxidationsschutz dieser Legierung verantwortlich zu sein. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde in Einklang mit dem Literaturkenntnisstand geschlossen, dass Siliziumoxidkeime als günstige Wachstumsflächen für Cr₂O₃ bzw. Al₂O₃ fungieren und die Bildung einer kompakten Deckschicht fördern. Nach längeren Oxidationszeiten (über 30 h) bei 1000 °C und 1100 °C in Luft führten Wachstumsspannungen – vor allem an den Probenkanten – zur Rissbildung oder zum teilweisen Abplatzen der Deckschichten, wodurch die Oxidationsgeschwindigkeit rapide anstieg (Durchbruchoxidation).

Die Zugabe von 1 At. % Si zu TaMoCrTiAl hatte für die Oxidation in Luft bei 900–1100 °C einen leicht nachteiligen Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit der Legierung. Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten größere Oxidationsraten und einen deutlicheren Massenzuwachs nach 48 h Auslagerung bei 900–1100 °C in Luft. Die Untersuchungen der Deck- und Randschichten der oxidierten Si-haltigen Legierung offenbarten, dass sich die Oxiddeckschichten hinsichtlich Morphologie und chemischer Zusammensetzung stark ähneln. Auf beiden Legierungen (Si-frei und Si-haltig) bildeten sich bei allen Temperaturen komplexe Deckschichten, bestehend aus äußerstem TiO₂, intermediärem Al₂O₃ bzw. Cr₂O₃ sowie im Grenzbereich Oxid/Metall CrTaO₄, eine Mischoxidschicht mit Rutilstruktur, aus. Der innere Korrosionsangriff war jedoch bei der Si-haltigen Legierung aufgrund der veränderten Mikrostruktur deutlich ausgeprägter. Die Zugabe von 1 At. % Si zu TaMoCrTiAl führte zu einer signifikanten Zunahme des Volumengehalts und der Korngröße der Cr₂Ta-Laves-Phase, wodurch innerhalb und entlang der Laves-Phasenkörner der Korrosionsangriff zunahm und deutlich größere Ausscheidungstiefen von Cr- und Ti-Nitriden sowie Al₂O₃ beobachtet wurden.

In dieser Studie wurde der Einfluss von Y-Zusätzen von 0,5 At. % und 1 At. % auf die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit der äquimolaren Legierung NbMoCrTiAl bei 1000 °C in Luft untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Zugaben von Y zur Ausscheidung der Al₂Y-Phase entlang der Korngrenzen führen. Die isothermen Oxidationsversuche beider Y-haltigen Legierungen zeigten nach kurzer Zeit der transienten Oxidation niedrigere Oxidationsraten, da sich innerhalb der komplexen Oxidschichten Al₂O₃-reiche Schichten bilden. Während der stationären Phase verursacht die Oxidation von Al₂Y lokale Spannungen, die zu Rissbildung und nachfolgender Erhöhung der Oxidationsraten führen. Die zyklischen Oxidationsexperimente zeigten niedrigere Oxidationsraten und dünnere, anhaftendere Oxidschichten, die auf der Legierung NbMoCrTiAlY im Vergleich zu NbMoCrTiAl gebildet werden. Die positive Wirkung von Y-Zugaben wird auf die Bildung von Verankerungen an der Oxid-Metall-Grenzfläche zurückgeführt.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben grundlegende Einflüsse verschiedener Legierungselemente des Systems Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al auf die Mikrostruktur und Phasenausbildung sowie auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten aufzeigen können. Zukünftig sollen anhand der gewonnenen Erkenntnisse neue Legierungen mit einer vorteilhaften Kombination aus mechanischen Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit entwickelt werden. Eine höhere Duktilität bei Raumtemperatur muss durch die Reduktion der komplexen intermetallischen Phasen erreicht werden. So ist der Gehalt an Cr- und Ta bzw. Nb soweit zu reduzieren, dass die Bildung der Laves-Phasen unterdrückt werden kann ohne den Oxidationswiderstand zu senken. Ebenso kann die Stabilität der duktilen A2-Phase durch Reduktion des Al-Gehalts erhöht werden. Experimentellen Studien artverwandter Legierungen weisen darauf hin, dass durch eine Reduktion des Al-Gehalts und geeigneter Wärmebehandlung eine hochfeste und duktile Mikrostruktur –vergleichbar mit denen von Superlegierungen– aus einer A2-Matrix und feinen B2-Partikeln auch bei Legierungen der Familie Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al erzeugt werden kann.

Ein hoher Oxidationswiderstand in Luft kann bei RHEAs in einem weiten Temperaturbereich vor allem durch die Bildung CrTaO₄-reicher Deckschichten gewährleistet werden. Jedoch sind Studien zur Schutzwirkung dieses Oxids unter anderen, realitätsnäheren Atmosphären wie z.B. mit Wasserdampf oder Verbrennungsgasen nicht vorhanden, aber für die Entwicklung einsatzfähiger Hochtemperaturwerkstoffe in Zukunft essentiell. Ebenso sind thermozyklische Oxidationsdaten in einem breiten Zeit- und Temperaturbereich erforderlich, jedoch bisher bei RHEAs nur ungenügend vorhanden.

In Hinblick auf eine weitere Verbesserung des Oxidationswiderstands von CrTaO₄ könnte die Reduktion der Sauerstoffleerstellen in der Oxidschicht zielführend sein. Hierfür sollen durch Substitution der Metallkationenplätze in CrTaO₄ mit höherwertigen Elementen (z. B. Re⁺⁷) gezielt Oxidationsstudien durchgeführt werden. Auch wären Studien zu Mikrolegierungseffekten von Y (< 0,5 At. %) evtl. in Kombination mit Si (< 1 At. %) zum Ta-Mo-Cr-Ti-Al System auf den Oxidationswiderstand interessant, da diese bisher bei RHEAs kaum untersucht wurden.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Acatech, www.acatech.de/allgemein/acatech-position-werkstoffe-sind-systemrelevant-und-brauchen-faire-wettbewerbsbedingungen/, aufgerufen am: 01.02.2020.
- [2] W.J. Bräunling, *Flugzeugtriebwerke: Emissionen und Systeme*, 4. Aufl., Springer-Vieweg, Berlin Heidelberg, 2015.
- [3] H. Mensen, *Handbuch der Luftfahrt*, 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2014.
- [4] Europäische Kommission, *Flightpath 2050: Europe's vision for aviation*, report of the High-Level Group on Aviation Research, Luxembourg, 2011.
- [5] ACARE, *Strategic Research and Innovation Agenda, executive summary*, www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/files/document/ACARE-Strategic-Research-Innovation-Volume-1.pdf, aufgerufen am: 03.04.2021.
- [6] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen ; mit 65 Tabellen*, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 2001.
- [7] J. Steibel, *Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation*, *American Ceramic Society Bulletin* 98 (2019) 30–33.
- [8] T. Kellner, *Space age ceramics are aviation's new cup of tea*, www.ge.com/reports/space-age-cmc-s-aviations-new-cup-of-tea/, aufgerufen am: 03.04.2020.
- [9] S. Kumar, N.P. Padture, *Materials in the aircraft industry*, in: B. Kaufman, C.L. Briant (Hrsg.), *Metallurgical Design and Industry*, Springer International Publishing, Cham, 2018, 271–346.
- [10] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, *The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite*, *Metallurgical Transactions A* 27 (1996) 3801–3808.
- [11] K.S. Chan, *Alloying effects on the fracture toughness of Nb-based silicides and Laves phases*, *Materials Science and Engineering A* 409 (2005) 257–269.
- [12] R. Smith, *The development of oxidation-resistant niobium alloys*, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 191–206.
- [13] R. Mitra, *Oxidation Behavior of Silicides*, *Diffusion Foundations* 21 (2019) 127–156.
- [14] J.G. Keller, D.L. Douglass, *The high-temperature oxidation behavior of vanadium-aluminum alloys*, *Oxidation of Metals* 36 (1991) 439–464.
- [15] J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen, *High-Entropy alloys – A new era of exploitation*, *Materials Science Forum* 560 (2007) 1–9.
- [16] D.B. Miracle, O.N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, *Acta Materialia* 122 (2017) 448–511.
- [17] O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, J.-P. Couzinie, *Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review*, *Journal of Materials Research* 33 (2018) 3092–3128.
- [18] J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou, *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004) 2533–2536.

- [19] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia* 61 (2013) 2628–2638.
- [20] S. Gorsse, J.-P. Couzinié, D.B. Miracle, From high-entropy alloys to complex concentrated alloys, *Comptes Rendus Physique* 19 (2018) 721–736.
- [21] S. Gorsse, D.B. Miracle, O.N. Senkov, Mapping the world of complex concentrated alloys, *Acta Materialia* 135 (2017) 177–187.
- [22] Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George, Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys, *Intermetallics* 46 (2014) 131–140.
- [23] O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle, Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system, *Acta Materialia* 61 (2013) 1545–1557.
- [24] E. Doering, *Grundlagen der Technischen Thermodynamik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [25] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [26] A.F. Guillermet, P. Gustafson, M. Hillert, The representation of thermodynamic properties at high pressures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46 (1985) 1427–1429.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* 6 (1996) 15–50.
- [28] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The CALPHAD method*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2007.
- [29] G. Inden, Report on the Project Meeting Calphad V, in: *Max Planck Institut fuer Eisenforschung (Hrsg.), Proceedings of CALPHAD V*, Duesseldorf, 1976, 1–13.
- [30] M. Hillert, M. Jarl, A model for alloying in ferromagnetic metals, *Calphad* 2 (1978) 227–238.
- [31] F.C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008.
- [32] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10. Aufl., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2018.
- [33] P.W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [34] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2. Aufl., Cambridge University Press, New York, 2006.
- [35] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, 1. Aufl., Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [36] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [37] M. Schütze, *Protective Oxide Scales and Their Breakdown*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [38] K. P. Lillerud, P. Kofstad, On high temperature oxidation of chromium: I Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°C, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 2397–2410.
- [39] P. Kofstad, K. P. Lillerud, On high temperature oxidation of chromium: II Properties of and the oxidation mechanism of chromium, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 2410–2419.

- [40] P. Hancock, R.C. Hurst, The mechanical properties and breakdown of surface oxide films at elevated temperatures, in: M.G. Fontana, R.W. Staehle (Hrsg.), *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York.
- [41] W. Christl, A. Rahmel, M. Schütze, Behavior of oxide scales in 2.25 Cr-1Mo steel during thermal cycling. I. Scales formed in oxygen and air, *Oxidation of Metals* 31 (1989) 1.
- [42] R.E. Pawel, J.V. Cathcart, J.J. Campbell, Stress generation in tantalum during oxidation, *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963) 551–557.
- [43] R.F. Tylecote, Factors influencing the adherence of oxides on metals, *The Journal of the Iron and Steel Institute* 196 (1960) 135–141.
- [44] J. Robertson, M.I. Manning, Limits to adherence of oxide scales, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 81–92.
- [45] M.G. Fontana, R.W. Staehle (Hrsg.), *Advances in Corrosion Science and Technology*, Springer US, Boston, MA, 1980.
- [46] P. Vallet, P. Raccach, Contribution to the study of the thermodynamic properties of solid iron protoxide, *Revue de métallurgie / Mémoires scientifiques* 62 (1965) 1–29.
- [47] N.F. Mott, F.R. Nabarro, Dislocation theory and transient creep, *Physical Society Bristol Conference Report* (1948) 1–19.
- [48] C. Herring, Diffusional viscosity of a polycrystalline solid, *Journal of Applied Physics* 21 (1950) 437–445.
- [49] R.L. Coble, A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials, *Journal of Applied Physics* 34 (1963) 1679–1682.
- [50] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements, *Advanced Engineering Materials* 6 (2004) 299–303.
- [51] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Annales de Chimie Science des Matériaux* 31 (2006) 633–648.
- [52] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie, High-entropy alloys, *Nature Reviews Materials* 4 (2019) 515–534.
- [53] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 18 (2010) 1758–1765.
- [54] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 698–706.
- [55] G.T. Murray, Preparation and Characterization of Pure Metals, in: J.R. Davis (Hrsg.), *Metals Handbook Desk Edition*, ASM International, 1998.
- [56] J.P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, I. Guillot, Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy, *Materials Letters* 126 (2014) 285–287.
- [57] M.C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S.M. Guo, Senary refractory high-entropy alloy HfNbTaTiVZr, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 3333–3345.
- [58] O.N. Senkov, S.L. Semiatin, Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working, *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015) 1110–1123.
- [59] L. Lilensten, J.-P. Couzinié, L. Perrière, A. Hocini, C. Keller, G. Dirras, I. Guillot, Study of a bcc multi-principal element alloy: Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms, *Acta Materialia* 142 (2018) 131–141.

- [60] N.N. Guo, L. Wang, L.S. Luo, X.Z. Li, R.R. Chen, Y.Q. Su, J.J. Guo, H.Z. Fu, Hot deformation characteristics and dynamic recrystallization of the MoNbHfZrTi refractory high-entropy alloy, *Materials Science and Engineering A* 651 (2016) 698–707.
- [61] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Pergamon, Oxford, New York, 2001.
- [62] H. Dobbstein, M. Thiele, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW, *Physics Procedia* 83 (2016) 624–633.
- [63] H. Huang, Y. Wu, J. He, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu, Z. Lu, Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering, *Advanced materials* 29 (2017).
- [64] C. Mathiou, A. Poulia, E. Georgatis, A.E. Karantzalis, Microstructural features and dry-sliding wear response of MoTaNbZrTi high entropy alloy, *Materials Chemistry and Physics* 210 (2018) 126–135.
- [65] O.N. Senkov, J.K. Jensen, A.L. Pilchak, D.B. Miracle, H.L. Fraser, Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr, *Materials & Design* 139 (2018) 498–511.
- [66] O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys, *Acta Materialia* 68 (2014) 214–228.
- [67] V. Soni, O.N. Senkov, B. Gwalani, D.B. Miracle, R. Banerjee, Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy, *Scientific Reports* 8 (2018) 8816.
- [68] H. Jiang, L. Jiang, Y.P. Lu, T.M. Wang, Z.Q. Cao, T.J. Li, Microstructure and mechanical properties of the W-Ni-Co system refractory high-entropy alloys, *Materials Science Forum* 816 (2015) 324–329.
- [69] S. Gorsse, M.H. Nguyen, O.N. Senkov, D.B. Miracle, Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys, *Data in brief* 21 (2018) 2664–2678.
- [70] O. Senkov, D. Isheim, D. Seidman, A. Pilchak, Development of a refractory high entropy superalloy, *Entropy* 18 (2016) 102.
- [71] R.C. Reed, *The superalloys: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [72] B. Kang, J. Lee, H.J. Ryu, S.H. Hong, Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process, *Materials Science and Engineering A* 712 (2018) 616–624.
- [73] C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai, C.-M. Lin, W.-R. Wang, C.-C. Yang, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 62 (2015) 76–83.
- [74] N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, D.V. Skibin, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 652 (2015) 266–280.
- [75] J.K. Jensen, B.A. Welk, R. Williams, J.M. Sosa, D.E. Huber, O.N. Senkov, G.B. Viswanathan, H.L. Fraser, Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy Al₁Mo_{0.5}Nb₁Ta_{0.5}Ti₁Zr₁, *Scripta Materialia* 121 (2016) 1–4.

- [76] E.O. Hall, The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951) 747–753.
- [77] S. Chen, K.-K. Tseng, Y. Tong, W. Li, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Grain growth and Hall-Petch relationship in a refractory HfNbTaZrTi high-entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 795 (2019) 19–26.
- [78] R. Labusch, Statistische Theorien der Mischkristallhärtung, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 917–927.
- [79] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 6043–6048.
- [80] L. Qi, D.C. Chrzan, Tuning ideal tensile strengths and intrinsic ductility of bcc refractory alloys, *Physical Review Letters* 112 (2014) 115503.
- [81] S. Sheikh, S. Shafeie, Q. Hu, J. Ahlström, C. Persson, J. Veselý, J. Zýka, U. Klement, S. Guo, Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys, *Journal of Applied Physics* 120 (2016) 164902.
- [82] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart, Closure to “Discussion of ‘Oxidation of Molybdenum, 550°C to 1700°C’ [E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, and F. A. Brassart (pp. 952–959, Vol. 110, No. 9)]”, *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964) 758.
- [83] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, Kinetics of the oxidation of pure tungsten from 500° to 1300°C, *Journal of the Electrochemical Society* 107 (1960) 619.
- [84] W.R. Price, J. Stringer, The oxidation of vanadium at high temperatures, *Journal of the Less Common Metals* 8 (1965) 165–185.
- [85] G.L. Miller, F.G. Cox, Development of oxidation resistance of some refractory metals, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 207–222.
- [86] E. Scheil, E.H. Schulz, Hitzebeständige Chrom-Aluminium-Stähle, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 6 (1932) 155–160.
- [87] C.-H. Chang, M.S. Titus, J.-W. Yeh, Oxidation Behavior between 700 and 1300 °C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum, *Advanced Engineering Materials* 20 (2018) 1700948.
- [88] S. Sheikh, M.K. Bijaksana, A. Motallebzadeh, S. Shafeie, A. Lozinko, L. Gan, T.-K. Tsao, U. Klement, D. Canadinc, H. Murakami, S. Guo, Accelerated oxidation in ductile refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 97 (2018) 58–66.
- [89] T.M. Butler, K.J. Chaput, J.R. Dietrich, O.N. Senkov, High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs), *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017) 1004–1019.
- [90] B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmaier, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 624 (2015) 270–278.
- [91] C.M. Liu, H.M. Wang, S.Q. Zhang, H.B. Tang, A.L. Zhang, Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 583 (2014) 162–169.
- [92] K.-C. Lo, H. Murakami, J.-W. Yeh, A.-C. Yeh, Oxidation behaviour of a novel refractory high entropy alloy at elevated temperatures, *Intermetallics* 119 (2020) 106711.

- [93] K.-C. Lo, Y.-J. Chang, H. Murakami, J.-W. Yeh, A.-C. Yeh, An oxidation resistant refractory high entropy alloy protected by CrTaO₄-based oxide, *Scientific Reports* 9 (2019) 299.
- [94] S.K. Varma, F. Sanchez, S. Moncayo, C.V. Ramana, Static and cyclic oxidation of Nb-Cr-V-W-Ta high entropy alloy in air from 600 to 1400 °C, *Journal of Materials Science & Technology* 38 (2020) 189–196.
- [95] T.M. Butler, K.J. Chaput, Native oxidation resistance of Al₂₀Nb₃₀Ta₁₀Ti₃₀Zr₁₀ refractory complex concentrated alloy (RCCA), *Journal of Alloys and Compounds* 787 (2019) 606–617.
- [96] Y. Xiao, W. Kuang, Y. Xu, L. Wu, W. Gong, J. Qian, Q. Zhang, Y. He, Microstructure and oxidation behavior of the CrMoNbTaV high-entropy alloy, *Journal of Materials Research* 34 (2019) 301–308.
- [97] C.G. McKamey, P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, C.A. Carmichael, A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi₂, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 2747–2755.
- [98] T.C. Chou, T.G. Nieh, Mechanism of MoSi₂ pest during low temperature oxidation, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 214–226.
- [99] V.K. Tolpygo, H.J. Grabke, Mechanism of the intergranular disintegration (pest) of the intermetallic compound NbAl₃, *Scripta Metallurgica et Materialia* 28 (1993) 747–752.
- [100] H.J. Grabke, G.H. Meier, Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 147–176.
- [101] W. Ren, F. Ouyang, B. Ding, Y. Zhong, J. Yu, Z. Ren, L. Zhou, The influence of CrTaO₄ layer on the oxidation behavior of a directionally-solidified nickel-based superalloy at 850–900 °C, *Journal of Alloys and Compounds* 724 (2017) 565–574.
- [102] J.R. Donoso, R.E. Reed-Hill, Slow strain-rate embrittlement of niobium by oxygen, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 961–965.
- [103] C.T. Liu, H. Inouye, Internal oxidation and mechanical properties of TZM-Mo alloy, *Metallurgical Transactions* 5 (1974) 2515–2525.
- [104] P.Y. Hou, The Reactive Element Effect – Past, present and future, *Materials Science Forum* 696 (2011) 39–44.
- [105] D.P. Whittle, J. Stringer, Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences* 295 (1980) 309–329.
- [106] I. Rosales, H. Martinez, D. Bahena, J.A. Ruiz, R. Guardian, J. Colin, Oxidation performance of Mo₃Si with Al additions, *Corrosion Science* 51 (2009) 534–538.
- [107] 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.
- [108] B. Li, B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-Base chromia-forming alloys, *Oxidation of Metals* 65 (2006) 101–122.
- [109] *Metals handbook: Non-Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 10. Aufl., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [110] H. Chen, A. Kauffmann, S. Seils, T. Boll, C.H. Liebscher, I. Harding, K.S. Kumar, D.V. Szabó, S. Schlabach, S. Kauffmann-Weiss, F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, M.

- Heilmaier, Crystallographic ordering in a series of Al-containing refractory high entropy alloys Ta–Nb–Mo–Cr–Ti–Al, *Acta Materialia* 176 (2019) 123–133.
- [111] S. Laube, H. Chen, A. Kauffmann, S. Schellert, F. Müller, B. Gorr, J. Müller, B. Butz, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Controlling crystallographic ordering in Mo–Cr–Ti–Al high entropy alloys to enhance ductility, *Journal of Alloys and Compounds* 823 (2020) 153805.
- [112] L. Spieß, G. Teichert, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, 2005.
- [113] J. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 4. Aufl., Springer, New York, 2018.
- [114] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 64–77.
- [115] J.C. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminum–titanium phase diagram, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006) 255–277.
- [116] F.-S. Sun, C.-X. Cao, M.-G. Yan, S.-E. Kim, Yong-Tailee, Alloying mechanism of beta stabilizers in a TiAl alloy, *Metallurgical Transactions A* 32 (2001) 1573–1589.
- [117] E. Hamzah, M. Kanniah, M. Harun, Effect of chromium addition on microstructure, tensile properties and creep resistance of as-cast Ti-48Al alloy, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 9063–9069.
- [118] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T. Velikanova, Thermodynamic re-modelling of the ternary Al–Cr–Ti system with refined Al–Cr description, *Journal of Alloys and Compounds* 644 (2015) 939–958.
- [119] D.M. Cupid, M.J. Kriegel, O. Fabrichnaya, F. Ebrahimi, H.J. Seifert, Thermodynamic assessment of the Cr–Ti and first assessment of the Al–Cr–Ti systems, *Intermetallics* 19 (2011) 1222–1235.
- [120] I.I. Kornilov, R.S. Polyakova, Phase diagram of the ternary system Ti–Nb–Mo, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 3 (1958) 879–888.
- [121] J.J. English (Hg.), *Binary and Ternary Phase Diagrams of Columbium, Molybdenum, Tantalum and Tungsten*, Battelle Memorial Inst. Defense Metals Information Center, Columbus Ohio, 1961.
- [122] L.H. de Almeida, I.N. Bastos, I.D. Santos, A. Dutra, C.A. Nunes, S.B. Gabriel, Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) S666–S669.
- [123] D.M. Gordin, T. Gloriant, G. Texier, I. Thibon, D. Ansel, J.L. Duval, M.D. Nagel, Development of a β -type Ti–12Mo–5Ta alloy for biomedical applications: cytocompatibility and metallurgical aspects, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004) 885–891.
- [124] E. Delvat, D.M. Gordin, T. Gloriant, J.L. Duval, M.D. Nagel, Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti–Mo–Ta sintered alloys, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1 (2008) 345–351.
- [125] M.J. Donachie, *Titanium: A technical guide*, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [126] C. Lundin, A. Yamamoto, Equilibrium phase diagram, niobium (columbium)-aluminum., *Transactions of the Metallurgical* 236 (1966) 863–872.

- [127] C. Servant, I. Ansara, Thermodynamic assessment of the Al-Nb system, *Journal de Chimie Physique* 94 (1997) 869–888.
- [128] Z. Zhu, Y. Du, L. Zhang, H. Chen, H. Xu, C. Tang, Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al–Nb system, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 632–638.
- [129] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 133–161.
- [130] M.J. Richards, Contribution a l'étude du système niobium/ aluminium, *Journées Métallurgiques d'Automne Paris* (1962) 1–12.
- [131] V.D. Svechnikov, V.M. Pan, V.I. Latysheva, Phase diagram of niobium-aluminum system, *Metallofizika* 22 (1968) 54–61.
- [132] V.V. Baron, E.M. Savitskii, Diagramma sostoyaniya niobiy–alyuminiy, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 6 (1961) 182–185.
- [133] V.M. Glazov, V.N. Vigdorovich, G.A. Korolkov, Issledovanie vzaimodeistviya alyuminiyas niobium, *Zhurnal Neorganicheskoi* 4 (1959) 1620–1624.
- [134] V.M. Glazov, G.P. Lazarev, G.A. Korolkov, The solubility of certain transition metals in aluminum, *Metal Science and Heat Treatment* 1 (1959) 51–53.
- [135] P. George, S.C. Parida, R.G. Reddy, Thermodynamic studies on the system Nb–Al, *Metallurgical and Materials Transactions B* 38 (2007) 85–91.
- [136] K. Mahdouk, J.-C. Gachon, L. Bouirden, Enthalpies of formation of the Al–Nb intermetallic compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 268 (1998) 118–121.
- [137] H. Nowotny, C. Brukl, F. Benesovsky, Untersuchungen in den Systemen Tantal-Aluminium-Silicium und Wolfram-Aluminium-Silicium, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 92 (1961) 116–127.
- [138] A. Raman, About the tantalum-aluminum system, *Aluminium* 41 (1965) 318–319.
- [139] J.C. Schuster, Phases and phase relations in the system Ta–Al, *Zeitschrift für Metallkunde* 76 (1985) 724–727.
- [140] P.R. Subramanian, D.B. Miracle, S. Mazdiasni, Phase relationships in the Al–Ta system, *Metallurgical Transactions A* 21 (1990) 539–545.
- [141] S. Mahne, F. Krumeich, B. Harbrecht, Phase relations in the Al–Ta system: On the translational symmetries of Al_3Ta_2 and AlTa, *Journal of Alloys and Compounds* 201 (1993) 167–174.
- [142] S. Mahne, B. Harbrecht, $Al_{69}Ta_{39}$ - a new variant of a face-centred cubic giant cell structure, *Journal of Alloys and Compounds* 203 (1994) 271–279.
- [143] S. Mahne, B. Harbrecht, F. Krumeich, Phase relations in the Al–Ta system: On the translational symmetries of a triclinic structure and a new hexagonal giant cell structure, *Journal of Alloys and Compounds* 218 (1995) 177–182.
- [144] Y. Du, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic modeling of the Al–Ta system, *Journal of Phase Equilibria* 17 (1996) 311–324.
- [145] K. Girgis, A.B. Harnik, A new phase Ta_2Al_3 , *Die Naturwissenschaften* 57 (1970) 242.
- [146] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, J. Zollinger, V.M. Petyukh, O.S. Fomichov, V.M. Voblikov, S. Rex, Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Al–Ta system, *Intermetallics* 18 (2010) 92–106.
- [147] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, V.M. Voblikov, O.S. Fomichov, V.M. Petyukh, S. Rex, Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al–Ta–Ti system, *Intermetallics* 19 (2011) 234–259.

- [148] T. Velikanova, M. Turchanin, S. Ilyenko, G. Effenberg, Critical evaluation of the Aluminium–Tantalum–Titanium system, *Calphad* 33 (2009) 192–199.
- [149] J. Froitzheim, G.H. Meier, L. Niewolak, P.J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 163–173.
- [150] M. Venkatraman, J.P. Neumann, The Cr-Nb (chromium niobium) system, *Bull Alloy Phase Diagrams* 7 (1986) 462–466.
- [151] C. Schmetterer, A. Khvan, A. Jacob, B. Hallstedt, T. Markus, A new theoretical study of the Cr-Nb system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35 (2014) 434–444.
- [152] I.I. Kornilov, P.B. Shakhova, P.B. Budberg, N.A. Nedumov, Phase diagrams in the system $\text{TiCr}_2\text{-NbCr}_2$, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 149 (1963) 1340–1342.
- [153] J. Aufrecht, A. Leineweber, A. Senyshyn, E.J. Mittemeijer, The absence of a stable hexagonal Laves phase modification (NbCr_2) in the Nb–Cr system, *Scripta Materialia* 62 (2010) 227–230.
- [154] V.M. Pan, Polymorphic Transformation in NbCr_2 , *Fizika Metallov i Metallovedenie* 12 (1961).
- [155] V.M. Pan, Definition of equilibrium diagrams for Cr-Nb and $\text{NbCr}_2\text{-Ni}_3\text{Nb}$ systems, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain'skoi RSR* 4 (1961) 332–334.
- [156] K.S. Kumar, P.M. Hazzledine, Polytypic transformations in Laves phases, *Intermetallics* 12 (2004) 763–770.
- [157] X.W. Nie, Comments on “The absence of a stable hexagonal Laves phase modification (NbCr_2) in the Nb–Cr system”, *Scripta Materialia* 64 (2011) 990–993.
- [158] A. Leineweber, J. Aufrecht, A. Senyshyn, E.J. Mittemeijer, Reply to comments on the absence of a stable hexagonal Laves phase modification (NbCr_2) in the Nb–Cr system, *Scripta Materialia* 64 (2011) 994–997.
- [159] J. Aufrecht, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, Metastable hexagonal modifications of the NbCr_2 Laves phase as function of cooling rate, *MRS Proceedings* 1128 (2008) 511.
- [160] N. Dupin, I. Ansara, Thermodynamic assessment of the Cr-Ta System, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 451–456.
- [161] O. Kubaschewski, H. Speidel, Oxidation-Resistance and some phase relationships in the system chromium-tantalum-nickel, *Journal of the Institute of Metals* (1949).
- [162] P. Feschotte, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of the Laves phase, Cr_2Ta , *Transactions of the Faraday Society* 60 (1964) 1941.
- [163] L. Kaufman, Thermodynamics and kinetics relevant to materials science, *Calphad* 15 (1991) 433.
- [164] J. Pavlů, J. Vřešťál, M. Šob, Re-modeling of Laves phases in the Cr–Nb and Cr–Ta systems using first-principles results, *Calphad* 33 (2009) 179–186.
- [165] Al-Cr-Nb (Aluminium - Chromium - Niobium), in: W. Martienssen, G. Effenberg, S. Ilyenko (Hrsg.), *Light Metal Systems. Part 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004, 360–370.
- [166] V. Raghavan, Al-Cr-Nb (Aluminum-Chromium-Niobium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 29 (2008) 173–174.
- [167] C. Hunt, A. Raman, Alloy chemistry of sigma (beta-U)-related phases. I. Extension of μ - and μ' -phases in the ternary systems Nb(Ta)-X-Al (X= Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo), *Zeitschrift für Metallkunde* 59 (1968) 701–707.

- [168] K. Mahdouk, J.-C. Gachon, A thermodynamic study of the Al–Cr–Nb ternary system, *Journal of Alloys and Compounds* 321 (2001) 232–236.
- [169] J.-C. Zhao, M.R. Jackson, L.A. Peluso, Evaluation of phase relations in the Nb–Cr–Al system at 1000°C using a diffusion-multiple approach, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 25 (2004) 152–159.
- [170] O. Prymak, F. Stein, The ternary Cr–Al–Nb phase diagram, *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012) 378–386.
- [171] F. Stein, C. He, I. Wossack, The liquidus surface of the Cr–Al–Nb system and re-investigation of the Cr–Nb and Al–Cr phase diagrams, *Journal of Alloys and Compounds* 598 (2014) 253–265.
- [172] F. Stein, C. He, Thermodynamic assessment of the Cr–Al–Nb system, *International Journal of Materials Research* 101 (2010) 1369–1375.
- [173] D. Shah, D. Anton, Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications, *Materials Science and Engineering A* 153 (1992) 402–409.
- [174] A. Misra, J. Petrovic, T. Mitchell, Microstructures and mechanical properties of a Mo_3Si – Mo_5Si_3 composite, *Scripta Materialia* 40 (1998) 191–196.
- [175] J. Zhou, M. Taylor, G.A. Melinte, A.J. Shahani, C.C. Dharmawardhana, H. Heinz, P.W. Voorhees, J.H. Perepezko, K. Bustillo, P. Ercius, J. Miao, Quantitative characterization of high temperature oxidation using electron tomography and energy-dispersive X-ray spectroscopy, *Scientific Reports* 8 (2018) 10239.
- [176] R. Darolia, NiAl alloys for high-temperature structural applications, *JOM* 43 (1991) 44–49.
- [177] R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal, Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl, *International Materials Reviews* 38 (1993) 193–232.
- [178] E. Lautenschlager, T. Hughes, J. Brittain, Slip in hard-sphere CsCl Lmodels, *Acta Metallurgica* 15 (1967) 1347–1357.
- [179] J. Li, B. Song, H. Nurly, P. Xue, S. Wen, Q. Wei, Y. Shi, Microstructure evolution and a new mechanism of B2 phase on room temperature mechanical properties of Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy prepared by hot isostatic pressing, *Materials Characterization* 140 (2018) 64–71.
- [180] I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida, Phase equilibria in the Ti–Al binary system, *Acta Materialia* 48 (2000) 3113–3123.
- [181] T.J. Jewett, B. Ahrens, M. Dahms, Stability of TiAl in the TiAlCr system, *Materials Science and Engineering A* 225 (1997) 29–37.
- [182] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida, Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L10) phases in Ti–Al base ternary alloys, *Intermetallics* 8 (2000) 855–867.
- [183] V. Soni, B. Gwalani, O.N. Senkov, B. Viswanathan, T. Alam, D.B. Miracle, R. Banerjee, Phase stability as a function of temperature in a refractory high-entropy alloy, *Journal of Materials Research* 33 (2018) 3235–3246.
- [184] M. Takeyama, C.T. Liu, Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr_2Nb , *Materials Science and Engineering A* 132 (1991) 61–66.
- [185] A. Bhowmik, H.J. Stone, Microstructure and mechanical properties of to-phase Cr– Cr_2Ta alloys, *Metallurgical Transactions A* 43 (2012) 3283–3292.
- [186] K.S. Kumar, L. Pang, C.T. Liu, J. Horton, E.A. Kenik, Structural stability of the Laves phase Cr_2Ta in a two-phase Cr– Cr_2Ta alloy, *Acta Materialia* 48 (2000).

- [187] Springer Materials, The binary system Ti-O, materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_010801_01_full_LnkDia0, aufgerufen am: 03.04.2021.
- [188] Springer Materials, O-Ta Binary Phase Diagram 93-100 at.% Ta, materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0981150, aufgerufen am: 03.04.2021.
- [189] Springer Materials, Mo-O Binary Phase Diagram 0-0.06 at.% O, materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0103471, aufgerufen am: 03.04.2021.
- [190] J. Stringer, G. Metcalf, M.L. Nicholson, The high-temperature oxidation of a commercial titanium-molybdenum alloy, *Journal of the Less Common Metals* 4 (1962) 69–77.
- [191] P.B. Anderson, P. Kofstad, O.J. Krudtaa, Oxidation of Ti in the temperature range 800-1200°C, *Journal of Less Common Metals* (1961) 89–97.
- [192] L. Zhu, Q.-M. Hu, R. Yang, G.J. Ackland, Atomic-Scale modeling of the dynamics of titanium oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 24201–24205.
- [193] H. Flower, P. Swann, An in situ study of titanium oxidation by high voltage electron microscopy, *Acta Metallurgica* 22 (1974) 1339–1347.
- [194] R.J. Hanrahan, D.P. Butt, Oxidation kinetics and mechanisms of Ti-Ta alloys, *Oxidation of Metals* 47 (1997) 317–353.
- [195] R.F. Vojtovich, E. Golovko, Oxidation of Ti-Ta and Ti-Nb alloys, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally* (1979) 222–225.
- [196] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, 1965.
- [197] Y.S. Chen, C.J. Rosa, Oxidation characteristics of Ti-4.37 wt.% Ta alloy in the temperature range 1258-1473 K, *Oxidation of Metals* 14 (1980) 167–185.
- [198] V.B. Voitovich, V.A. Lavrenko, V.M. Adejev, E.I. Golovko, High-temperature oxidation of tantalum of different purity, *Oxidation of Metals* 43 (1995) 509–526.
- [199] A.T. Nelson, E.S. Sooby, Y.-J. Kim, B. Cheng, S.A. Maloy, High temperature oxidation of molybdenum in water vapor environments, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 441–447.
- [200] M.-T. Tran, M. Boinet, A. Galerie, Y. Wouters, Detection of breakaway oxidation with Acoustic Emission during titanium oxide scale growth, *Corrosion Science* 52 (2010) 2365–2371.
- [201] J.L. Waring, R.S. Roth, Effect of oxide additions on polymorphism of tantalum pentoxide (system Ta₂O₅-TiO₂), *Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* 72A (1968) 175–186.
- [202] J. Stringer, Stress generation and relief in growing oxide films, *Corrosion Science* 10 (1970) 513–543.
- [203] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, F. Weng, High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 784–798.
- [204] J. Spyrdelis, O. Delavignette, S. Amelinckx, On the superstructures of Ta₂O₅ and Nb₂O₅, *Physica Status Solidi* 19 (1967) 683–704.
- [205] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, The Modifications of Niobium Pentoxide, *Angewandte Chemie International Edition in English* 5 (1966) 40–52.
- [206] K.S. Thomas, S.K. Varma, Oxidation response of three Nb–Cr–Mo–Si–B alloys in air, *Corrosion Science* 99 (2015) 145–153.

- [207] N. Esparza, V. Rangel, A. Gutierrez, B. Arellano, S.K. Varma, A comparison of the effect of Cr and Al additions on the oxidation behaviour of alloys from the Nb–Cr–Si system, *Materials at High Temperatures* 33 (2016) 105–114.
- [208] S.K. Varma, C. Parga, K. Amato, J. Hernandez, Microstructures and high temperature oxidation resistance of alloys from Nb–Cr–Si system, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3931–3937.
- [209] M.P. Arbutov, The oxidation of niobium and the structure of niobium oxides, *Soviet Physics Journal* 8 (1965) 87–89.
- [210] T.S. Ercit, Refinement of the structure of zeta-Nb₂O₅ and its relationship to the rutile and thoreaulite structures, *Mineralogy and Petrology* 43 (1991) 217–223.
- [211] N. Esparza, V. Rangel, A. Gutierrez, B. Arellano, S.K. Varma, A comparison of the effect of Cr and Al additions on the oxidation behaviour of alloys from the Nb–Cr–Si system, *Materials at High Temperatures* 33 (2016) 105–114.
- [212] A. Gulec, X.X. Yu, M. Taylor, A. Yoon, J.M. Zuo, J.H. Perepezko, L.D. Marks, Early stage of oxidation of Mo₃Si by in situ environmental transmission electron microscopy, *Corrosion* 74 (2018) 288–294.
- [213] F. Schlottig, J. Schreckenbach, G. Marx, Preparation and characterisation of chromium and sodium tantalate layers by anodic spark deposition, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 363 (1999) 209–211.
- [214] E.J. Felten, D.E. Fornwalt, A.V. Karg, The preparation and properties of the rutile phase VTaO₄, *Journal of Solid State Chemistry* 2 (1970) 295–298.
- [215] M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker, Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites, *Intermetallics* 8 (2000) 1111–1118.
- [216] M.P. Brady, P.F. Tortorelli, E.A. Payzant, L.R. Walker, Oxidation behavior of Cr₂N, CrNbN, and CrTa₂N phase mixtures formed on nitrided Cr and Laves-reinforced Cr alloys, *Oxidation of Metals* 61 (2004) 379–401.
- [217] X.G. Zheng, D.J. Young, High temperature reaction of chromium with multi-oxidant atmospheres, *Materials Science Forum* 251-254 (1997) 567–574.
- [218] A. Soleimani-Dorcheh, M.C. Galetz, Oxidation and nitridation behavior of Cr–Si alloys in air at 1473 K, *Oxidation of Metals* 84 (2015) 73–90.
- [219] R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, FeTiTaO₆, *Advanced Materials* 20 (2008) 1348–1352.
- [220] A. Kirnbauer, C. Spadt, C.M. Koller, S. Kolozsvári, P.H. Mayrhofer, High-entropy oxide thin films based on Al–Cr–Nb–Ta–Ti, *Vacuum* 168 (2019) 108850.
- [221] D. Caplan, M. Cohen, The volatilization of chromium oxide, *Journal of the Electrochemical Society* 108 (1961) 438–442.
- [222] T. E. Tiez and J. W. Wilson, *Behavior and Properties of Refractory Metals*, 1. Aufl., Edward Arnold (Publishers) LTD., London, 1965.
- [223] P. Caron, T. Khan, Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, *Aerospace Science and Technology* 3 (1999) 513–523.
- [224] R. Orosz, *Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasis-Superlegierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus mechanischer und thermozyklischer Beanspruchung*. Dissertationsschrift Universität Siegen, Der Andere Verlag, Tönning, Lübeck und Marburg, 2008.
- [225] G.A. Greene, C.C. Finfrock, Oxidation of Inconel 718 in Air at High Temperatures, *Oxidation of Metals* 55 (2001) 505–521.

- [226] M.C. Galetz, Coatings for superalloys, in: M. Aliofkhazraei (Hrsg.), *Superalloys*, IntechOpen, London, 2015.
- [227] S. Hong, C.L. Fu, Elastic Constants and Coefficients of Thermal Expansion of Laves Phase Cr_2X ($\text{X}=\text{Hf, Nb, Ta, Zr}$) Alloys, *MRS Proceedings* 552 (1998) 1908.
- [228] K.S. Kumar, C.T. Liu, Precipitation in a Cr-Cr₂Nb alloy, *Acta Materialia* 45 (1997) 3671–3686.
- [229] L.L. Zhao, G.Y. Li, L.Q. Zhang, J.P. Lin, X.P. Song, F. Ye, G.L. Chen, Influence of Y addition on the long time oxidation behaviors of high Nb containing TiAl alloys at 900 °C, *Intermetallics* 18 (2010) 1586–1596.
- [230] L.L. Xiang, L.L. Zhao, Y.L. Wang, L.Q. Zhang, J.P. Lin, Synergistic effect of Y and Nb on the high temperature oxidation resistance of high Nb containing TiAl alloys, *Intermetallics* 27 (2012) 6–13.
- [231] A. Bhowmik, H.T. Pang, I.M. Edmonds, C.M. Rae, H.J. Stone, Effect of silicon additions on the high temperature oxidation behaviour of Cr–Cr₂Ta alloys, *Intermetallics* 32 (2013) 373–383.
- [232] 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/Werkstoffe und Korrosion* 38 (1987) 521–531.
- [233] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel, *Oxidation of Metals* 19 (1983) 1–18.
- [234] 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.
- [235] J.F. Radavich, Effect of silicon on high temperature oxidation of stainless steels, *Corrosion* 15 (1959) 73–77.
- [236] 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.
- [237] Y.F. Gu, H. Harada, Y. Ro, Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service, *JOM* 56 (2004) 28–33.
- [238] H. Johansen, G. Asai, Room-temperature ductile chromium, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (1954) 604.
- [239] P. Heitjans, J. Kärger (Hrsg.), *Diffusion in Condensed Matter*, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [240] M.J. Murray, J.V. Sanders, Close-packed structures of spheres of two different sizes II. The packing densities of likely arrangements, *Philosophical Magazine A* 42 (1980) 721–740.
- [241] M.P. Brady, The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by γ -based Ti-Al-Cr alloys—I. Compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen, *Acta Materialia* 45 (1997) 2357–2369.
- [242] M.P. Brady, The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by γ -based Ti-Al-Cr alloys— II. Oxidation behavior in air, *Acta Materialia* 45 (1997) 2371–2382.
- [243] P.J. Statham, Limitations to accuracy in extracting characteristic line intensities from X-Ray spectra, *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 107 (2002) 531–546.

- [244] A. Bhowmik, H.J. Stone, A study on the influence of Mo, Al and Si additions on the microstructure of annealed dual phase Cr–Ta alloys, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 3283–3293.
- [245] S. Naka, T. Khan, Designing novel multiconstituent intermetallics: Contribution of modern alloy theory in developing engineered materials, *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997) 635–649.
- [246] V. Soni, B. Gwalani, T. Alam, S. Dasari, Y. Zheng, O.N. Senkov, D. Miracle, R. Banerjee, Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy, *Acta Materialia* 185 (2020) 89–97.
- [247] O.N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle, Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys, *JOM* 66 (2014) 2030–2042.
- [248] O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C. Woodward, Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system, *Materials Science and Engineering A* 565 (2013) 51–62.
- [249] N.D. Stepanov, N. Yurchenko, E.S. Panina, M.A. Tikhonovsky, S.V. Zherebtsov, Precipitation-strengthened refractory Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5} high entropy alloy, *Materials Letters* 188 (2017) 162–164.
- [250] F.G. Coury, T. Butler, K. Chaput, A. Saville, J. Copley, J. Foltz, P. Mason, K. Clarke, M. Kaufman, A. Clarke, Phase equilibria, mechanical properties and design of quaternary refractory high entropy alloys, *Materials & Design* 155 (2018) 244–256.
- [251] A. Lacour-Gogny-Goubert, Z. Zhao-Huvelin, A. Bachelier-Locq, I. Guillot, A. Denquin, Effect of Al content on microstructure and properties of Al_xMoNbTiV RCCA's Alloys, *Materials Science Forum* 941 (2018) 1111–1116.
- [252] N. Yurchenko, N.D. Stepanov, S.V. Zherebtsov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering A* 704 (2017) 82–90.
- [253] N. Yurchenko, N.D. Stepanov, A.O. Gridneva, M.V. Mishunin, G.A. Salishchev, S.V. Zherebtsov, Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018) 403–414.
- [254] N. Yurchenko, E. Panina, M. Tikhonovsky, G. Salishchev, S. Zherebtsov, N. Stepanov, Structure and mechanical properties of an in situ refractory Al₂₀Cr₁₀Nb₁₅Ti₂₀V₂₅Zr₁₀ high entropy alloy composite, *Materials Letters* 264 (2020) 127372.
- [255] J. Peng, S. Li, Y. Mao, X. Sun, Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system, *Materials Letters* 53 (2002) 57–62.
- [256] J.R. Wilson, M.E. Lewis, Oxidation of Vanadium in dry and moist oxygen–argon mixtures, *Nature* 206 (1965) 1350–1351.
- [257] H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube, I.-C. Choi, R. Schwaiger, Y. Huang, K. Lichtenberg, F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys, *Metallurgical Transactions A* 49 (2018) 772–781.
- [258] M. Ramsperger, R.F. Singer, C. Körner, Microstructure of the nickel-base superalloy CMSX-4 fabricated by selective electron beam melting, *Metallurgical Transactions A* 47 (2016) 1469–1480.
- [259] Cannon-Muskegon, cannonmuskegon.com/cmsx-4/, aufgerufen am: 02.02.2021.

- [260] W. Xiong, Y. Du, Y. Liu, B.Y. Huang, H.H. Xu, H.L. Chen, Z. Pan, Thermodynamic assessment of the Mo–Nb–Ta system, *Calphad* 28 (2004) 133–140.
- [261] C. Marker, S.-L. Shang, J.-C. Zhao, Z.-K. Liu, Thermodynamic description of the Ti–Mo–Nb–Ta–Zr system and its implications for phase stability of Ti bio-implant materials, *Calphad* 61 (2018) 72–84.
- [262] I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, European Cooperation in Scientific and Technical Research., European Commission., Thermochemical database for light metal alloys, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998.

Anhang

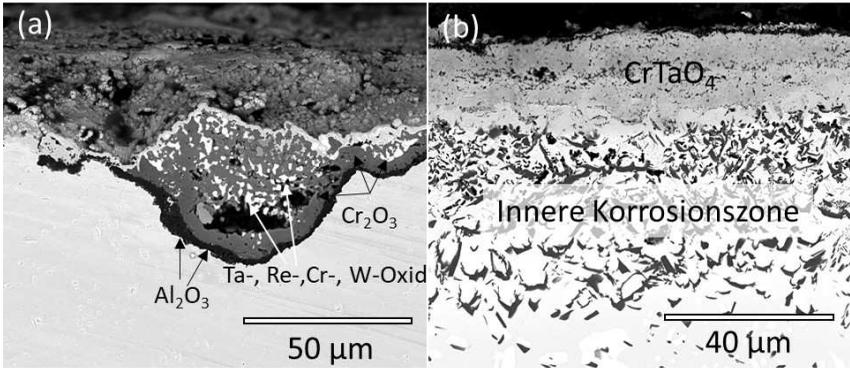


Abbildung 96: BSE-Querschliffaufnahmen von (a) CMSX-4 und (b) TaMoCrTiAl nach 10 Oxidationszyklen bei 1300 °C in Luft.

Nb-Ti-Al

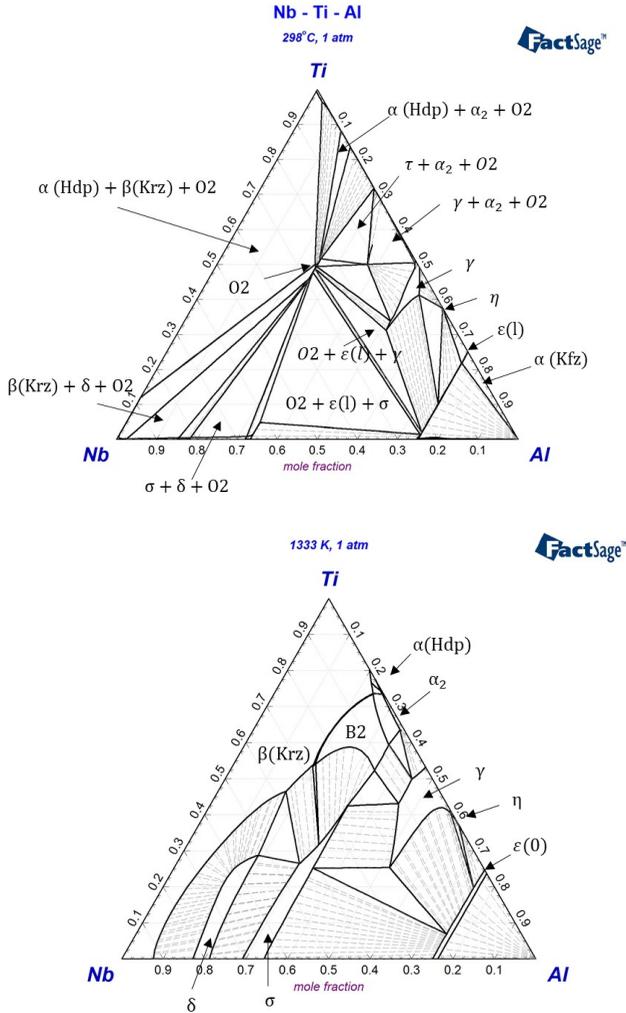


Abbildung 97: Berechnete Phasendiagramme von Nb-Ti-Al.

Ta-Al-Ti

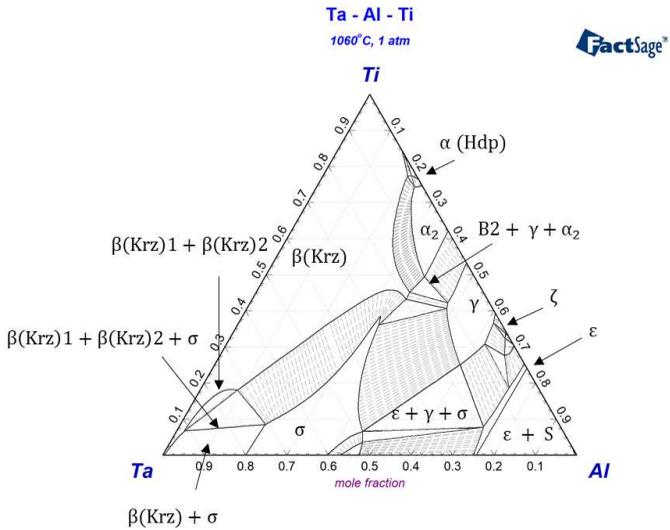
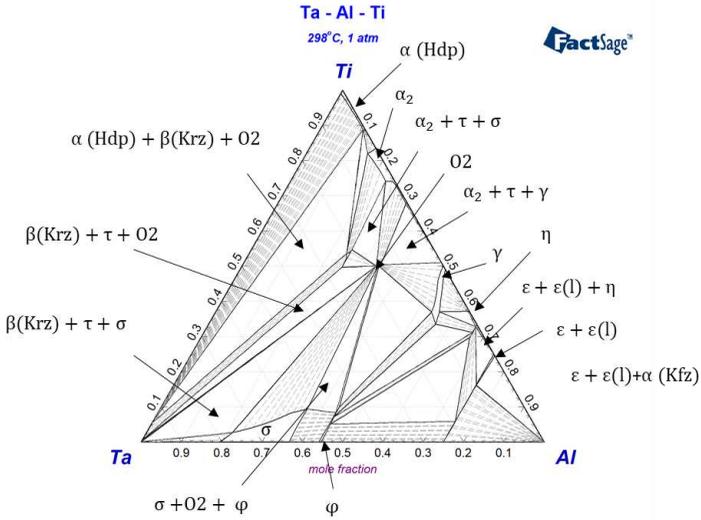


Abbildung 98: Berechnete Phasendiagramme von Ta-Ti-Al.

Nb-Ti

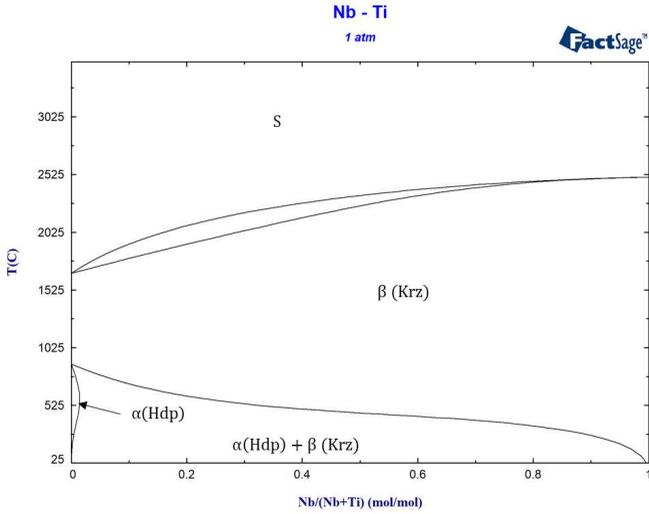


Abbildung 99: Berechnetes Phasendiagramm von Nb-Ti.

Ta-Ti

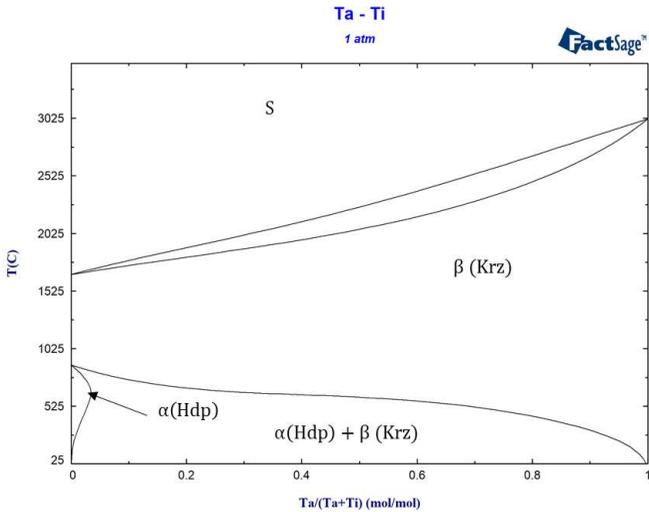


Abbildung 100: Berechnetes Phasendiagramm von Ta-Ti.

Tabelle 28: Massenänderung nach 20 h Oxidation bei 1000 °C in Luft, sowie Schmelztemperatur (T_s) und Dichte (ρ) verschiedener RHEAs/RCCAs. Angaben ohne Referenz bei T_s und ρ wurden durch eine arithmetische Mittelung anhand der Basiselemente berechnet. Angaben mit (*) entsprechen eigenen Messungen mittels Pyknometer bzw. TGA.

Legierung (At. %)	Massenänderung (mg/cm ²)	T_s (°C)	ρ (g/cm ³)
NbTiZrV	230	1977	6,5 [248]
NbTiZrCr	60	1973	6,7 [248]
CrMoNbTaV	45	2380	9,8
20Al20Cr10Mo10Ta20Ti20Zr	40	1779	6,9
10Al30Cr20Nb20Ti20Zr	38	1835	6,3
20Al30Nb10Ta30Ti10Zr	25	1858	6,9 [247]
NbZrCrTiAl	25	1711	5,9
20Al10Cr10Mo20Nb20Ti20Zr	21	1783	6,2
30Al10Cr20Nb20Ti20Zr	19	1587	5,5
NbMoCrAl	13	1912	7,2
TaMoTi	12,8*	2404	10,5
25,2Cr17,6Al20,3Mo15,2Nb2,9Si13,4Ta5,4Ti	10	2167	7,7
WMoCrTiAl	6,5 [90]	2054	8,8
MoCrTiAl	4,2*	1712	5,98[257]
NbMoCrTiAl1Y	4,05*	1860	6,62
NbMoCrTiAl0,5Y	3,2*	1862	6,6
NbMoCrTiAl	3,1*	1863	6,6/ 6,5[257]
NbMoCrTiAl1Si	2,78*	1858	6,6
TaMoCrTiAl1Si	0,8*	1963	8,2
TaMoCrTiAl	0,6*	1969	8,2/ 8,8*
TaMoCrAl	0,4*	2044	9,2
CMSX-4	0,4 [224]	1394 [258]	8,7 259/ 8,9*

Thermodynamische Datenbank

Tabelle 29: Thermodynamische Parameter des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al Systems. Daten von Mo-Cr-Ti-Al entstammen aus der FRANN Datenbank von FactSage, sofern diese nicht aufgeführt sind.

Phase	Parameter
Schmelze	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	${}^0L_{Al,Ti}^S = -118048 + 41,972T$
	${}^1L_{Al,Ti}^S = -23613 + 19,704T$
	${}^2L_{Al,Ti}^S = 34757 - 13,844T$
	${}^0L_{Al,Ta}^S = -55024,576 + 9,489T$
	${}^1L_{Al,Ta}^S = -32750,134 + 19,689T$
	${}^2L_{Al,Ta}^S = 26570 - 4,667T$
	${}^0L_{Ta,Ti}^S = 1000$
	${}^1L_{Ta,Ti}^S = -7000$
	${}^0L_{Al,Ta,Ti}^S = 135190 - 107T$
	${}^1L_{Al,Ta,Ti}^S = 73700 - 48T$
	${}^2L_{Al,Ta,Ti}^S = -15550 - 46T$
	Xiong et al., Ref. [260]
	${}^0L_{Mo,Ta}^S = 13978,9$
	${}^1L_{Mo,Ta}^S = 577,5$
${}^0L_{Nb,Ta}^S = 0$	
${}^0L_{Mo,Nb}^S = 15253,7$	
${}^1L_{Mo,Nb}^S = 10594,2$	
Dupin und Ansara, Ref. [160]	
${}^0L_{Cr,Ta}^S = -18600 + 6,2T$	
${}^1L_{Cr,Ta}^S = 12600 - 4,2T$	
Schmetterer et al. Ref. [151]	
${}^0L_{Cr,Nb}^S = -10856$	
${}^1L_{Cr,Nb}^S = -5056$	
${}^1L_{Cr,Nb}^S = -2520$	
Witusiewicz et al., Ref. [129]	
${}^0L_{Al,Nb}^S = -106943 + 28,263T$	
${}^1L_{Al,Nb}^S = 8552$	
${}^0L_{Nb,Ti}^S = 3000$	
${}^0L_{Al,Nb,Ti}^S = -23459 - 70,310T$	
${}^1L_{Al,Nb,Ti}^S = +97894 - 34,381T$	
${}^2L_{Al,Nb,Ti}^S = -120999 + 32,097T$	

Phase	Parameter
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [118]</div> ${}^0L_{Cr,Ti}^S = 5250$ ${}^1L_{Cr,Ti}^S = 1500$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Cupid et al., Ref. [119]</div> ${}^0L_{Al,Cr}^S = -29000$ ${}^1L_{Al,Cr}^S = -11000$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Eigener Datensatz</div> ${}^0L_{Al,Cr,Ta}^S = 120000$
B2	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Ti:Al:Va}^{B2} = -17500,5$ $G_{Al:Ti:Va}^{B2} = -17500,5$ $G_{Ta:Al:Va}^{B2} = -8656 + 1,5T$ ${}^0L_{Al,Ti:Al:Va}^{B2} = 6155,1$ ${}^1L_{Al,Ti:Al:Va}^{B2} = 6291,8$ ${}^0L_{Al:Al,Ti:Va}^{B2} = 6155,1$ ${}^1L_{Al:Al,Ti:Va}^{B2} = 6291,8$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti:Va}^{B2} = -21405,7$ ${}^1L_{Ti:Al,Ti:Va}^{B2} = -1079,6$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti:Va}^{B2} = -21405,7$ ${}^1L_{Al,Ti:Ti:Va}^{B2} = -1079,6$ ${}^0L_{Al,Ta:Al:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ ${}^0L_{Al:Al,Ta:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ ${}^0L_{Ta:Al,Ta:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ ${}^0L_{Al,Ta:Ta:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ ${}^0L_{Al,Ta:Ti:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ ${}^0L_{Ti:Al,Ta:Va}^{B2} = 8656 - 1,5T$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</div> $G_{Nb:Al:Va}^{B2} = -15164 + 6,694T$ $G_{Al:Nb:Va}^{B2} = G_{Nb:Al:Va}^{B2}$ $G_{Nb:Nb:Va}^{B2} = 0$ $G_{Ti:Nb:Va}^{B2} = G_{Nb:Ti:Va}^{B2} = 0$ ${}^0L_{Al,Nb:Al:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$ ${}^0L_{Al:Al,Nb:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$

Phase	Parameter
	${}^0L_{Nb:Al,Nb:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$ ${}^0L_{Ti:Al,Nb:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$ ${}^0L_{Al,Nb:Nb:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$ ${}^0L_{Al,Nb:Ti:Va}^{B2} = 15164 - 6,694T$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;">Witusiewicz et al., Ref. [118]</div> ${}^0L_{Al:Cr:Va}^{B2} = -8800 - 1,42T$ ${}^0L_{Cr:Al:Va}^{B2} = -8800 - 1,42T$ ${}^0L_{Al,Ti:Cr:Va}^{B2} = 23400 - 12,5T$ ${}^0L_{Cr:Al,Ti:Va}^{B2} = 23400 - 12,5T$ ${}^0L_{Al,Cr:Ti:Va}^{B2} = -72300 + 35T$ ${}^0L_{Ti:Al,Cr:Va}^{B2} = -72300 + 35T$ ${}^0L_{Al:Cr,Ti:Va}^{B2} = -10900 + 12,5T$ ${}^0L_{Cr,Ti:Al:Va}^{B2} = -10900 + 12,5T$
β-krz (A2)	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Al:Va}^{krz_A2} = {}^0G_{Al}^{krz_A2}$ $G_{Ta:Va}^{krz_A2} = {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Va}^{krz_A2} = {}^0G_{Ti}^{krz_A2}$ ${}^0L_{Al,Ti:Va}^{krz_A2} = -132903 + 39,961T$ ${}^1L_{Al,Ti:Va}^{krz_A2} = 4890$ ${}^2L_{Al,Ti:Va}^{krz_A2} = 399,7$ ${}^0L_{Al,Ta:Va}^{krz_A2} = -579$ ${}^0L_{Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = 12000$ ${}^0L_{Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -2500$ ${}^0L_{Al,Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -85600 - 50T$ ${}^1L_{Al,Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -291500$ ${}^2L_{Al,Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -25500 - 50T$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;">He und Stein, Ref. [172]</div> ${}^0L_{Al,Cr,Nb}^{krz_A2} = 0$ ${}^1L_{Al,Cr,Nb}^{krz_A2} = -35196 + 72T$ ${}^2L_{Al,Cr,Nb}^{krz_A2} = 0$

Phase	Parameter
	Marker et al. Ref. [261]
	${}^0L_{Ti,Mo,Ta:Va}^{krz_A2} = -154731,2$ ${}^0L_{Nb,Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -136603,3$ ${}^1L_{Nb,Ta,Ti:Va}^{krz_A2} = -136602,7$
	Xiong et al., Ref. [260]
	${}^0L_{Mo,Ta:Va}^{krz_A2} = -75129,2 + 30T$ ${}^1L_{Mo,Ta:Va}^{krz_A2} = 6039,24$ ${}^0L_{Nb,Ta:Va}^{krz_A2} = 1298,03$ ${}^0L_{Mo,Nb:Va}^{krz_A2} = -68202,6 + 29,85596T$ ${}^1L_{Mo,Nb:Va}^{krz_A2} = 8201,3$
	Schmetterer et al., Ref. [151]
	${}^0L_{Cr,Nb:Va}^{krz_A2} = 61904 - 23,12T$ ${}^1L_{Cr,Nb:Va}^{krz_A2} = 37791 - 19,31T$
	Dupin und Ansara, Ref. [160]
	${}^0L_{Cr,Ta:Va}^{krz_A2} = 46800 - 11,4T$ ${}^1L_{Cr,Ta:Va}^{krz_A2} = 37200 - 17,2T$ ${}^2L_{Cr,Ta:Va}^{krz_A2} = 16200 - 5,4T$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Nb:Va}^{krz_A2} = {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Nb:Va}^{krz_A2} = -95384,4 + 20,186T$ ${}^1L_{Al,Nb:Va}^{krz_A2} = -5995$ ${}^0L_{Nb,Ti:Va}^{krz_A2} = 8900$ ${}^0L_{Al,Nb,Ti:Va}^{krz_A2} = -23459 - 70,310T$ ${}^1L_{Al,Nb,Ti:Va}^{krz_A2} = 97894 - 34,381T$ ${}^2L_{Al,Nb,Ti:Va}^{krz_A2} = -120999 + 32,097T$
	Marker et al., Ref. [261]
	${}^0L_{Ti,Mo,Ta}^{krz_A2} = -154731,2$ ${}^0L_{Nb,Ta,Ti}^{krz_A2} = -136603,3$ ${}^1L_{Nb,Ta,Ti}^{krz_A2} = -136603,7$
	Eigene Daten
	${}^0L_{Al,Cr,Ta}^{krz_A2} = 0$ ${}^1L_{Al,Cr,Ta}^{krz_A2} = -35196 + 72T$ ${}^2L_{Al,Cr,Ta}^{krz_A2} = 0$

Phase	Parameter
kfz (A1)	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Va}^{kfz,A1} = {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Ta:Va}^{kfz,A1} = {}^0G_{Ta}^{kfz,A1}$ $G_{Ti:Va}^{kfz,A1} = {}^0G_{Ti}^{kfz,A1}$ ${}^0L_{Al,Ti:Va}^{kfz,A1} = -119185 + 40,723T$ ${}^0L_{Al,Ti:Va}^{kfz,A1} = -125394,75 + 78,85T$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Nb:Va}^{kfz,A1} = {}^0G_{Nb}^{kfz,A1}$ ${}^0L_{Al,Nb:Va}^{kfz,A1} = -61684$ ${}^1L_{Al,Nb:Va}^{kfz,A1} = -40679$
hdp (A3)	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Va}^{Hdp,A3} = 5481 - 1,8T + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Ta:Va}^{Hdp,A3} = 12000 + 2,4T + {}^0G_{Ta}^{HSER}$ $G_{Ti:Va}^{Hdp,A3} = {}^0G_{Ti}^{HSER}$ ${}^0L_{Al,Ti:Va}^{Hdp,A3} = -134164 + 37,863T$ ${}^1L_{Al,Ti:Va}^{Hdp,A3} = -3475 + 0,825T$ ${}^2L_{Al,Ti:Va}^{Hdp,A3} = -7756$ ${}^0L_{Al,Ta:Va}^{Hdp,A3} = -111000 + 36,6T$ ${}^0L_{Ta,Ti:Va}^{Hdp,A3} = 8500$ ${}^0L_{Al,Ta,Ti:Va}^{Hdp,A3} = 40630 - 103T$ ${}^1L_{Al,Ta,Ti:Va}^{Hdp,A3} = 39500 - 103T$ ${}^2L_{Al,Ta,Ti:Va}^{Hdp,A3} = 87090 - 103T$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
$G_{Nb:Va}^{Hdp,A3} = {}^0G_{Nb}^{Hdp,A3}$ ${}^0L_{Al,Nb:Va}^{Hdp,A3} = -13400 + 38T$ ${}^0L_{Nb,Ti:Va}^{Hdp,A3} = 13150$	

Phase	Parameter
	${}^0L_{Al,Nb,Ti:Va}^{Hdp_A3} = -100600 - 63,442T$ ${}^1L_{Al,Nb,Ti:Va}^{Hdp_A3} = -31084 - 55,794T$ ${}^2L_{Al,Nb,Ti:Va}^{Hdp_A3} = 30394 - 73T$
σ	<p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</p> $G_{Al:Al:Ta}^{\sigma} = -11403 + 7,0992T + 0,866 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al:Ta}^{\sigma} = -22048 + 3,0651T + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,667 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta:Ta}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,467 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta:Ta}^{\sigma} = 2,4499T + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta:Ta}^{\sigma} = 5000 + 0,467 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,533 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Ta}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti:Ta}^{\sigma} = 5000 + 0,667 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Ta}^{\sigma} = 5000 + 0,134 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,866 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta:Ti}^{\sigma} = 5000 + 0,866 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta:Ti}^{\sigma} = 5000 + 0,866 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta:Ti}^{\sigma} = 5000 + 0,866 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti:Ti}^{\sigma} = 5000 + 0,467 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,533 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Ti}^{\sigma} = 7500 + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta:Ti}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al:Ti}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,866 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,667 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,467 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Ta}^{\sigma} = -29000 + 2,8T + 0,533 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ta:Al:Ta}^{\sigma} = -22068$ ${}^0L_{Al,Ti:Al:Ta}^{\sigma} = -44720 + 32,571T$ <p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</p> $G_{Al:Al:Nb}^{\sigma} = -27837,5 + 2,679T + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,667 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Nb}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,467 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Nb}^{\sigma} = 0,866 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb:Nb}^{\sigma} = 3000 + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb:Nb}^{\sigma} = 7500 + 0,533 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,467 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Nb}^{\sigma} = 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti:Nb}^{\sigma} = 7500 + 0,333 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,667 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Nb}^{\sigma} = 7500 + 0,866 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,533 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$

Phase	Parameter
	$G_{Al:Nb:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,533 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,134 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,866 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,667 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti:Ti}^{\sigma} = 7500 + 0,467 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,533 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Nb}^{\sigma} = -27629 + 0,579T + 0,533 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,333 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,134 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Nb:Al:Nb}^{\sigma} = -10564$ ${}^0L_{Al,Nb:Nb:Nb}^{\sigma} = -10564$ ${}^0L_{Al,Nb,Ti:Al:Nb}^{\sigma} = -55000$
O1 (h)	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</p> $G_{Al:Al}^{O-Phase} = 5000 + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^{O1} = 10000 + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{O1} = 5000 + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{O1} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{O1} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{O1} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti}^{O1} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{O1} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{O1} = -17500 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ ${}^0L_{Ta,Ti:Al}^{O1} = -72900 + 35,28T$ ${}^1L_{Ta,Ti:Al}^{O1} = 18000$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</p> $G_{Nb:Nb}^{O1} = {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al}^{O1} = 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb}^{O1} = 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb}^{O1} = 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti}^{O1} = 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Nb,Ti:Al}^{O1} = -90000 + 32,25T$ </div>

Phase	Parameter
τ	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Ti:Al:Al}^{\tau} = -79500 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Al}^{\tau} = -183000 + 48,5T + 4 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta:Al}^{\tau} = -216000 + 48,5T + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ ${}^0L_{Ti:Al,Ta:Al}^{O-Phase} = -123000$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Al:Nb:Ti}^{\tau} = -29300 + 49,772T + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 4 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$
η	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Al}^{\eta} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{\eta} = 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{\eta} = 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\eta} = -78000 + 20T + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^{\eta} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{\eta} = 15000 + 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{\eta} = -117175 + 28,124T + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti}^{\eta} = 15000 + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\eta} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ti:Al}^{\eta} = -50997 + 14,098T$ ${}^0L_{Al:Al,Ti}^{\eta} = -50997 + 14,098T$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti}^{\eta} = -65359 + 12,733T$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti}^{\eta} = -65359 + 12,733T$ ${}^0L_{Al,Ti:Ta}^{\eta} = 25000$ ${}^0L_{Al,Ta:Ti}^{\eta} = 25000$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Nb:Al}^{\eta} = 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb}^{\eta} = -37000 + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb}^{\eta} = 26000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb}^{\eta} = 300 + 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti}^{\eta} = 26000 + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al:Nb,Ti}^{\eta} = -103385 + 33,784T$

Phase	Parameter
$\varepsilon(\text{I})$ (D022)	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Al:Al}^\varepsilon = 8000 + 4 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^\varepsilon = -72097 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^\varepsilon = -119800 + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^\varepsilon = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^\varepsilon = -143733 + 35,088T + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^\varepsilon = 80000 + 4 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ti:Al}^\varepsilon = -67583$ ${}^0L_{Al:Al,Ti}^\varepsilon = -67583$ ${}^0L_{Al:Al,Ta}^\varepsilon = -5976 - 42,484T$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti}^\varepsilon = -93086$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti}^\varepsilon = -93086$ ${}^0L_{Al,Ti:Ta}^\varepsilon = 71100 - 94,1T$
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</div> $G_{Al:Nb}^\varepsilon = 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al}^\varepsilon = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb}^\varepsilon = 80000 + 4 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb}^\varepsilon = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti}^\varepsilon = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$
$\varepsilon(0)$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Al:Al}^{\varepsilon 0} = 80000 + 4 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{\varepsilon 0} = -53950 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\varepsilon 0} = 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{\varepsilon 0} = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{\varepsilon 0} = -147620 + 38,395T + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\varepsilon 0} = 80000 + 4 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ti:Al}^{\varepsilon 0} = -79752 + 26,614T$ ${}^0L_{Al:Al,Ti}^{\varepsilon 0} = -79752 + 26,614T$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti}^{\varepsilon 0} = -118520$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti}^{\varepsilon 0} = -118520$
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</div> $G_{Al:Nb}^{\varepsilon 0} = -170988,7 + 36,086T + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al}^{\varepsilon 0} = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb}^{\varepsilon 0} = 80000 + 4 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$

Phase	Parameter
	$G_{Ti:Nb}^{\varepsilon 0} = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti}^{\varepsilon 0} = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al:Nb:Al}^{\varepsilon 0} = -110692 + 85T$ ${}^0L_{Al:Nb:Nb}^{\varepsilon 0} = -110692 + 85T$ ${}^0L_{Al,Ti:Nb}^{\varepsilon 0} = -50000$ ${}^0L_{Al:Nb,Ti}^{\varepsilon 0} = -5000$
ζ	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Al:Al}^{\zeta} = 60000 + 7 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{\zeta} = 5 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{\zeta} = 987760 + 5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\zeta} = -20000 + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^{\zeta} = 35000 + 7 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{\zeta} = 35000 + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{\zeta} = -264790 + 67,463T + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti}^{\zeta} = 35000 + 67,463T + 5 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + Ti \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\zeta} = 55000 + 7 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ti:Al}^{\zeta} = -108171$ ${}^0L_{Al:Al,Ti}^{\zeta} = -108171$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti}^{\zeta} = -232241 + 10,101T$ ${}^0L_{Ta,Ti:Ta}^{\zeta} = 5000$ ${}^0L_{Ta:Ta,Ti}^{\zeta} = 5000$ ${}^0L_{Ti:Ta,Ti}^{\zeta} = 5000$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti}^{\zeta} = 5000$ ${}^0L_{Ta,Ti:Ti}^{\zeta} = 5000$ ${}^0L_{Al:Ta,Ti}^{\zeta} = -149900$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</div> $G_{Nb:Al}^{\zeta} = 5 \cdot {}^0G_{Nb}^{FCC} + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb}^{\zeta} = 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{FCC}$ $G_{Nb:Nb}^{\zeta} = 35000 + 7 \cdot {}^0G_{Nb}^{FCC}$ $G_{Ti:Nb}^{\zeta} = 5 \cdot {}^0G_{Ti}^{FCC} + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{FCC}$ $G_{Nb:Ti}^{\zeta} = 5 \cdot {}^0G_{Nb}^{FCC} + 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{FCC}$

Phase	Parameter
	${}^0L_{Al:Nb,Ti}^{\zeta} = -408974 + 38T$ ${}^1L_{Al:Nb,Ti}^{\zeta} = -124000$
Al_5Ti_3	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Ta}^{Al_5Ti_3} = -200000 + 75T + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{Al_5Ti_3} = -311977 + 70,97T + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Al:Nb}^{Al_5Ti_3} = 5000 + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{Al_5Ti_3} = -311977 + 70,97T + 5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$
κ	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Al}^{\kappa} = 3000 + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{\kappa} = 0,6389 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\kappa} = -25904 + 3,502T + 0,6389 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^{\kappa} = 9000 + {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti}^{\kappa} = 5000 + 0,6389 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{\kappa} = 5000 + 0,6389 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\kappa} = 3000 + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{\kappa} = 0,6389 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti}^{\kappa} = -16900 + 0,6389 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,3611 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$
	${}^0L_{Al,Ta,Ti}^{\kappa} = -41500$ ${}^0L_{Al,Ta,Ti}^{\kappa} = -14500$
ϕ	Witusiewicz et al., Ref. [147]
	$G_{Al:Al}^{\phi} = 500 + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{\phi} = 0,8837 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^{\phi} = 0,8837 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\phi} = -49300 + 5,021T + 0,8837 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^{\phi} = 22500 + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ta}^{\phi} = 32000 + 0,8837 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ti}^{\phi} = 32000 + 0,8837 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\phi} = 32000 + 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$

Phase	Parameter
	$G_{Al:Ti}^{\varphi} = -70340 + 32,3T + 0,8837 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 1,1163 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al:Al,Ta}^{\varphi} = -52500 + 32,7892T$ ${}^0L_{Al,Ta:Al}^{\varphi} = -27895,627 + 8,5005T$ ${}^0L_{Al,Ta:Ti}^{\varphi} = -12200$
γ -TiAl	<p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</p> $G_{Al:Al}^Y = 4 + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^Y = -37275 + 5,236T + {}^0G_{Ta}^{kfs,A2} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^Y = -37275 + 5,236T + {}^0G_{Ta}^{kfs,A2} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al}^Y = -81008 + 14,722T + {}^0G_{Ti}^{kfs,A2} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ta:Ta}^Y = 50000 + 2 \cdot {}^0G_{Ta}^{kfs,A2}$ $G_{Ti:Ta}^Y = 10000 + {}^0G_{Ta}^{kfs,A2} + {}^0G_{Ti}^{kfs,A2}$ $G_{Al:Ti}^Y = -81008 + 14,722T + {}^0G_{Al}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{kfs,A2}$ $G_{Ta:Ti}^Y = 10000 + {}^0G_{Ta}^{kfs,A1} + {}^0G_{Ti}^{kfs,A2}$ $G_{Ti}^Y = 2 \cdot {}^0G_{Ti}^{kfs,A2}$ ${}^0L_{Al:Ti,Al}^Y = -88993 + 41,695T$ ${}^1L_{Al:Ti,Al}^Y = 27363$ ${}^2L_{Al:Ti,Al}^Y = 42189$ ${}^0L_{Al:Ta,Al}^Y = -50678$ ${}^0L_{Al:Ta,Al}^Y = 30932$ ${}^0L_{Al:Al,Ti}^Y = -88993 + 41,695T$ ${}^1L_{Al:Al,Ti}^Y = 27363$ ${}^2L_{Al:Al,Ti}^Y = 42189$ ${}^0L_{Al:Al,Ta}^Y = -50678$ ${}^1L_{Al:Al,Ta}^Y = 30932$ ${}^0L_{Ta:Ti,Al}^Y = -42551 + 11,125T$ ${}^0L_{Ta:Al,Ti}^Y = -18706 - 48,835T$ ${}^0L_{Ti:Al,Ti}^Y = -31963 + 6,952T$ ${}^0L_{Al,Ti:Ta}^Y = -18706 - 48,835T$ ${}^0L_{Al,Ta:Ti}^Y = -42551 + 11,125T$ ${}^0L_{Ta,Ta,Ti}^Y = 4250$ ${}^0L_{Ta,Ta,Ti}^Y = 4250$ ${}^0L_{Ti:Ta,Ti}^Y = 4250$ ${}^0L_{Al,Ti:Ti}^Y = -31963 + 6,952T$ ${}^0L_{Ta,Ti:Ti}^Y = 4250$

Phase	Parameter
	${}^0L_{Al,Ta,Ti:Al}^Y = -90000$ ${}^1L_{Al,Ta,Ti:Al}^Y = -95000$ ${}^2L_{Al,Ta,Ti:Al}^Y = -30000$ ${}^0L_{Al:Al,Ta,Ti}^Y = -90000$ ${}^1L_{Al:Al,Ta,Ti}^Y = -95000$ ${}^2L_{Al:Al,Ta,Ti}^Y = -95000$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</div> $G_{Nb:Nb}^Y = 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{Kfz}$ $G_{Ti:Nb}^Y = 500 + {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti}^Y = 500 + {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al}^Y = -45865 - 0,77T + {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb}^Y = -45865 - 0,77T + {}^0G_{Nb}^{HSEr} + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ ${}^0L_{Al,Ti:Nb}^Y = 85251 - 69,277T$ ${}^0L_{Nb,Al:Ti}^Y = 85251 - 69,277T$ ${}^0L_{Al,Nb:Ti}^Y = -38768 + 14,647T$ ${}^0L_{Nb,Ti:Al}^Y = -38768 + 14,647T$ ${}^0L_{Al:Al,Nb,Ti}^Y = -250887$ ${}^1L_{Al:Al,Nb,Ti}^Y = -290000 + 38,399T$ ${}^2L_{Al:Al,Nb,Ti}^Y = -177314 + 98,024T$ ${}^0L_{Al,Nb,Ti:Al}^Y = -250887$ ${}^1L_{Al,Nb,Ti:Al}^Y = -290000 + 38,399T$ ${}^2L_{Al,Nb,Ti:Al}^Y = -177314 + 98,024T$
α_2 (D019)	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [147]</div> $G_{Al:Al}^{\alpha_2} = 4 \cdot {}^0G_{Al}^{hdp_A3}$ $G_{Ti:Al}^{\alpha_2} = -113676 + 20,833T + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{hdp_A3} + {}^0G_{Al}^{hdp_A3}$ $G_{Ta:Ta}^{\alpha_2} = 1000 + 4 \cdot {}^0G_{Ta}^{hdp_A3}$ $G_{Al:Ti}^{\alpha_2} = -16443 + 5,4T + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{hdp_A3} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti}^{\alpha_2} = 20 + 4 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Ta}^{\alpha_2} = -5000 + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{hdp_A3} + {}^0G_{Ta}^{hdp_A3}$ $G_{Ti:Ta}^{\alpha_2} = 12000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + {}^0G_{Ta}^{hdp_A3}$ $G_{Ta:Ti}^{\alpha_2} = 12000 + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{hdp_A3} + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ta:Al}^{\alpha_2} = -5000 + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{hdp_A3} + {}^0G_{Al}^{hdp_A3}$ ${}^0L_{Al,Ti:Al}^{\alpha_2} = -269912 + 86,338T$

Phase	Parameter
	${}^0L_{Ti:Al,Ti}^{\alpha 2} = -13704 + 5,318T$ ${}^0L_{Ta,Ti:Al}^{\alpha 2} = -105000$ ${}^0L_{Ta:Ta,Ti}^{\alpha 2} = 12000$ ${}^0L_{Ti:Ta,Ti}^{\alpha 2} = 12000$ ${}^0L_{Ta,Ti:Ti}^{\alpha 2} = 12000$ ${}^0L_{Ta,Ti:Ta}^{\alpha 2} = 12000$ ${}^0L_{Al,Ta,Ti:Al}^{\alpha 2} = -1100000 + 535T$ ${}^1L_{Al,Ta,Ti:Al}^{\alpha 2} = -1700000 + 535T$ ${}^2L_{Al,Ta,Ti:Al}^{\alpha 2} = -9900000 + 535T$
	Witusiewicz et al., Ref. [129]
	$G_{Nb:Al}^{\alpha 2} = -20000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{hdp,A3} + {}^0G_{Al}^{hdp,A3}$ $G_{Al:Nb}^{\alpha 2} = 3 \cdot {}^0G_{Al}^{hdp,A3} + {}^0G_{Nb}^{hdp,A3}$ $G_{Nb:Nb}^{\alpha 2} = 20 + 4 \cdot {}^0G_{Nb}^{hdp,A3}$ $G_{Ti:Nb}^{\alpha 2} = 20000 + 3 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSER} + {}^0G_{Nb}^{hdp,A3}$ $G_{Nb:Ti}^{\alpha 2} = 40000 + 3 \cdot {}^0G_{Nb}^{hdp,A3} + {}^0G_{Ti}^{HSER}$ ${}^0I_{Nb,Ti:Al}^{\alpha 2} = -96753$ ${}^1L_{Nb,Ti:Al}^{\alpha 2} = 54543$ ${}^0L_{Al,Nb,Ti:Al}^{\alpha 2} = 0$ ${}^1L_{Al,Nb,Ti:Al}^{\alpha 2} = -1337440$ ${}^2L_{Al,Nb,Ti:Al}^{\alpha 2} = -392000$
	Dupin und Ansara, Ref. [160]
γ -C14	$G_{Cr:Ta}^{C14} = -9750 - 7,95T + 2 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER} + {}^0G_{Ta}^{HSER}$ $G_{Cr:Cr}^{C14} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER}$ $G_{Ta:Ta}^{C14} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSER}$ $G_{Ta:Cr}^{C14} = -G_{Cr:Ta}^{C14} + G_{Cr:Cr}^{C14} + G_{Ta:Ta}^{C14}$ ${}^0L_{Cr,Ta:Cr}^{C14} = 236700 - 71,1T$ ${}^0L_{Cr,Ta:Ta}^{C14} = 236700 - 71,1T$ ${}^0I_{Cr:Cr,Ta}^{C14} = 81000 - 26,4T$ ${}^0I_{Ta:Cr,Ta}^{C14} = 81000 - 26,4T$
	He und Stein, Ref. [172]
	$G_{Cr:Al}^{C14} = -33431,714 + 2 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER} + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Cr}^{C14} = 63431,714 + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER} + {}^0G_{Cr}^{HSER}$ $G_{Nb:Al}^{C14} = 129475,996 - 20,8863T + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER} + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Nb}^{C14} = -99475,996 + 20,8863T + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER} + {}^0G_{Nb}^{HSER}$ $G_{Al:Al}^{C14} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER}$ ${}^0L_{Al:Cr:Nb}^{C14} = -114405,904 + 31,654T$ ${}^0I_{Al,Nb:Nb}^{C14} = -50000,00$

Phase	Parameter
α-C15	Dupin und Ansara, Ref. [160]
	$G_{Ta:Ta}^{C15} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Ta}^{HSER}$ $G_{Cr:Ta}^{C15} = -27000 + 0,6T + 2 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER} + {}^0G_{Ta}^{HSER}$ $G_{Cr:Cr}^{C15} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER}$ ${}^0L_{Cr,Ta:Cr}^{C15} = 270000 - 90T$ ${}^0L_{Cr,Ta:Ta}^{C15} = 270000 - 90T$ ${}^0L_{Ta:Cr,Ta}^{C15} = 117000 - 39T$ ${}^0L_{Cr:Cr,Ta}^{C15} = 117000 - 39T$
	Eigener Datensatz
	${}^0L_{Al,Cr:Nb}^{C15} = -150000 + 40.1646T$
α-C15	Schmetterer et al., Ref. [151]
	$G_{Nb:Cr}^{C15} = 222090 + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER} + {}^0G_{Cr}^{HSER}$ $G_{Cr:Nb}^{C15} = -6976 - 10,46T + 2 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER} + {}^0G_{Nb}^{HSER}$ $G_{Nb:Nb}^{C15} = 48600 + 3 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER}$ ${}^0L_{Cr,Nb:Cr}^{C15} = 35896$ ${}^0L_{Cr,Nb:Nb}^{C15} = 35896$ ${}^0L_{Cr:Cr,Nb}^{C15} = -55035$ ${}^0L_{Nb:Cr,Nb}^{C15} = -55035$
	He und Stein, Ref. [172]
	$G_{Cr:Al}^{C15} = -25827,834 + 2 \cdot {}^0G_{Cr}^{HSER} + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Cr}^{C15} = 55827,834 + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER} + {}^0G_{Cr}^{HSER}$ $G_{Nb:Al}^{C15} = 84322,957 + 2 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER} + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Nb}^{C15} = -54322,957 + 2 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER} + {}^0G_{Nb}^{HSER}$ $G_{Al:Al}^{C15} = 15000 + 3 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER}$ ${}^0L_{Al,Cr:Nb}^{C15} = -147247 + 46,1646T$
δ-A15	$G_{Nb:Al}^{A15} = -19136,3 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Nb}^{A15} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Al:Al}^{A15} = 5000 + {}^0G_{Al}^{HSER}$ $G_{Nb:Nb}^{A15} = 4894 + {}^0G_{Nb}^{HSER}$ $G_{Ti:Nb}^{A15} = 10000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{BCC} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSER}$

Phase	Parameter
	$G_{Nb:Ti}^{A15} = 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{BCC}$ $G_{Al:Ti}^{A15} = 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{BCC}$ $G_{Ti:Al}^{A15} = -18000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{BCC} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ ${}^0L_{Nb,Al:Nb}^{A15} = -13780,3 + 5,736T$ ${}^0L_{Nb,Ti:Al}^{C15} = -9400 + 5,908T$
O2 (r) Ti₂NbAl	<p style="text-align: center;">Witusiewicz et al., Ref. [129]</p> $G_{Nb:Nb:Nb}^{O2} = 5000 + {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Ti}^{O2} = 5000 + {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Al}^{O2} = 5000 + {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al:Al}^{O2} = 5000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Al}^{O2} = 5000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb:Al}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb:Al}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Al}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti:Al}^{O2} = 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Al}^{O2} = 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Nb}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al:Nb}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb:Nb}^{O2} = 5000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb:Nb}^{O2} = 5000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Nb}^{O2} = 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti:Nb}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Ti:Nb}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Al:Ti}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Al:Ti}^{O2} = 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Ti}^{O2} = -17000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Al:Nb:Ti}^{O2} = 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Nb:Ti}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb:Ti}^{O2} = 5000 + 0,75 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ $G_{Al:Ti:Ti}^{O2} = -17000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr}$ $G_{Nb:Ti:Ti}^{O2} = 5000 + 0,5 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,5 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Nb:Al}^{O2} = -36000 + 9,56T + 0,5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr}$ $G_{Ti:Al:Nb}^{O2} = -36000 + 9,56T + 0,5 \cdot {}^0G_{Ti}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Al}^{HSEr} + 0,25 \cdot {}^0G_{Nb}^{HSEr}$ ${}^0L_{Ti:Nb,Ti:Al}^{O2} = -5000$ ${}^0L_{Ti:Al,Nb:Ti}^{O2} = -5000$ ${}^0L_{Nb,Ti:Nb:Al}^{O2} = -24000$ ${}^0L_{Nb,Ti:Al:Nb}^{O2} = -24000$ ${}^0L_{Ti:Al,Nb:Al}^{O2} = -30000$ ${}^0L_{Ti:Al:Al:Nb}^{O2} = -30000$

