

Einfluss der Zusammensetzung auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten im refraktären Hochentropielegierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al

STEVEN SCHELLERT



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 33/2023
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



Steven Schellert

Einfluss der Zusammensetzung auf das
Hochtemperaturoxidationsverhalten im refraktären
Hochentropielegierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al

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

Dissertation, Universität Siegen, 2023

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

© Copyright Steven Schellert 2023
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2023
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:467-25963
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/2596>
<https://doi.org/10.25819/ubsi/10385>
ISBN 978-3-00-076486-8
ISSN 2193-5114

Einfluss der Zusammensetzung auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten im refraktären Hochentropielegierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Steven Schellert, M.Sc.

aus Neuwied

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2023

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

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15. August 2023

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Schwerpunktprogramms „Compositionally Complex Alloys – High Entropy Alloys (CCA-HEA)“ (GO 2283/4-1 HE 1782/34-1 und GO 2283/4-2 HE 1782/34-2).

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ, für die Möglichkeit, in einem interessanten und zukunftssträchtigen Forschungsthema zu promovieren. Zudem danke ich meinem Doktorvater für die exzellenten Arbeits- und Forschungsbedingungen sowie für die lehrreichen Gesprächen und hilfreichen Anregungen, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

Meiner Betreuerin und ehemaligen Gruppenleiterin, der Hochtemperaturkorrosionsgruppe am Lehrstuhl, Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr, gilt ein besonderes Dankeschön für die sehr gute Betreuung, die stets mit hilfreichen Diskussionen und Denkanstößen zum Fortschritt dieser Dissertation verhalf. Der Dank gilt nicht nur für die fachliche Kompetenz, sondern auch für ihr stetiges Engagement und die motivierende Zusammenarbeit.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen am Institut für Werkstofftechnik für die schöne Zeit, das familiäre Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft bedanken. In erster Linie danke ich meinem Vorgänger Dr.-Ing. Franz Müller, für die Einarbeitung in das gemeinsame Forschungsprojekt und die tatkräftige Unterstützung in der Anfangszeit der Promotionsphase. Mein besonderer Dank gilt meinem „wissenschaftlichen Bruder“ M.Sc. Matthias Weber für die unerbittliche Hilfsbereitschaft, die kameradschaftliche, gegenseitige Unterstützung und die Motivation. Zudem danke ich dem ehemaligen Laboringenieur Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer, der sich trotz Ruhestands als technische Unterstützung bei Problemen engagierte. Zuletzt gilt mein Dank meiner studentischen Hilfskraft am Lehrstuhl, Herrn Dimitri Laumann, welcher mich jahrelang im Labor unterstützt hat.

Am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoanalytik und Tomographie möchte ich mich für die Einarbeitung in die Mikroskopie, der Unterstützung und die fachlichen Gespräche bei Prof. Dr. rer. nat. Benjamin Butz, Dr. rer. nat. Christian Wiktor und Dr.-Ing. Julian Müller bedanken.

Meinen Projektpartnern am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dr.-Ing. Stephan Laube, Dr.-Ing. Alexander Kauffmann sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmeier danke ich für die freundliche Zusammenarbeit im Forschungsprojekt, das Probenmaterial, die stets schnelle und konstruktive Kritiken zu Manuskripten sowie die wissenschaftlichen Diskussionen und den Austausch.

Zuletzt möchte ich mich in ganz besonderem Maße bei meiner Partnerin Michelle Meyer und meiner Familie für die Förderung, Unterstützung, Rücksichtnahme und Liebe während der Promotionszeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	XII
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XIII
KURZFASSUNG	XVII
ABSTRACT	XIX
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN DER HOCHTEMPERATUROXIDATION	6
2.1 Grundlagen der chemischen Thermodynamik der Hochtemperaturoxidation	7
2.2 Kinetische Grundlagen	9
2.2.1 Grundlagen der Diffusion.....	9
2.2.2 Diffusionsprozesse in Festkörpern und Metalloxiden	10
2.2.3 Zeitgesetze.....	11
2.3 Kristallografischer Aufbau von Oxiden mit Rutil-Struktur	14
2.4 Fehlordnung in Metalloxiden.....	15
2.5 Spannungen in Oxiden.....	18
3 LITERATURKENNTNISSTAND	20
3.1 Legierungskonzept der Hochentropielegierungen	20
3.2 Klassifizierung refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen	22
3.3 Literaturkenntnisstand zum Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al	23
3.3.1 Grundidee des Legierungsdesigns Ta-Mo-Cr-Ti-Al	23
3.3.2 Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften	24
3.3.3 Oxidationsverhalten	26
3.4 Überblick über das Oxidationsverhaltens von refraktären Hochentropielegierungen und eine Einordnung des Oxidationsverhaltens des Legierungssystems Ta-Mo-Cr-Ti-Al	30
3.5 Komplexe Mischoxide mit Rutil-Struktur	38
4 EXPERIMENTELLE METHODEN	40
4.1 Probenherstellung	40
4.2 Probenpräparation.....	42
4.3 Dichtemessung.....	43
4.4 Thermogravimetrie	43
4.5 Röntgendiffraktometrie.....	44
4.6 Elektronenmikroskopie	45

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
5.1	Mikrostrukturanalyse der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al.....	51
5.2	Referenzlegierung TaMoCrTiAl.....	62
5.2.1	Hochtemperaturoxidationsverhalten.....	62
5.2.2	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	66
5.3	Legierungsserie der Ti-Reduzierung.....	69
5.3.1	Oxidationskinetik.....	69
5.3.2	Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte.....	70
5.3.3	Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten.....	71
5.3.4	Oxidationsstufen der Ionen in den Cr-Ta-(Ti)-Oxiden.....	75
5.3.5	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	78
5.4	Legierungsserie der Ta-Reduzierung.....	84
5.4.1	Oxidationskinetik.....	84
5.4.2	Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte.....	85
5.4.3	Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten.....	87
5.4.4	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	90
5.5	Legierungsserie der Al-Reduzierung.....	95
5.5.1	Oxidationskinetik.....	95
5.5.2	Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte.....	96
5.5.3	Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten.....	97
5.5.4	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	103
5.6	Legierungsserie der Cr-Reduzierung.....	107
5.6.1	Oxidationskinetik.....	107
5.6.2	Kristallografie der Korrosionsprodukte.....	108
5.6.3	Mikrostrukturelle Analyse der Oxidschicht.....	109
5.6.4	Oxidation der zusätzlichen Legierung TaTiAl.....	116
5.6.5	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	118
5.7	Legierung der Mo-Reduzierung (Mo-freie Legierung).....	122
5.7.1	Oxidationskinetik.....	122
5.7.2	Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte.....	123
5.7.3	Mikrostrukturelle Analyse der Oxidschicht.....	123
5.7.4	Diskussion des Oxidationsmechanismus.....	127
6	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	131
6.1	Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der Referenzlegierung TaMoCrTiAl mit anderen relevanten Hochtemperaturlegierungen.....	131
6.2	Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten und relevante Hochtemperaturlegierungseigenschaften.....	136
6.3	Einfluss der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al.....	145
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	147
8	LITERATURVERZEICHNIS	151
ANHANG		164
A.1	Literaturdaten des Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen.....	164
A.2	Analyse der Referenz-Oxide.....	170

A. 3	Theoretische Betrachtung der Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al	171
A. 4	Mikrostrukturanalysen der Legierungen	175
A. 4.1	Legierungsserie der Ta-Reduzierung $x\text{TaMoCrTiAl}$	175
A. 4.2	Legierungsserie der Cr-Reduzierung $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$	176
A. 4.3	Legierungsserie der Ti-Reduzierung $\text{TaMoCr}_x\text{TiAl}$	177
A. 4.4	Mo-freie Legierung TaCrTiAl	178
A. 4.4	XRD-Gitterparameter der Legierungsserien $x\text{TaMoCrTiAl}$, $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$ und $\text{TaMoCrTi}_x\text{Al}$	180
A. 5	Ergänzende Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Legierungen	181
A. 5.1	Legierungsserie der Ti-Reduzierung	181
A. 5.2	Legierungsserie der Ta-Reduzierung	184
A. 5.3	Methode zur Bestimmung des Mo Massenverlustes	185
A. 5.4	Legierungsserie der Al-Reduzierung	188
A. 6	Literaturdaten von Oxidationsparameter bei 1200°C	189
A. 7	Ermittelte Massenänderung, Schmelztemperatur und Dichte der untersuchten Legierungen	191
A. 8	Vergleich von BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) TaMoCrTiAl , (b) $13,4\text{Ta}15,2\text{Nb}20,3\text{Mo}25,2\text{Cr}5,4\text{Ti}2,9\text{Si}17,6\text{Al}$ (At.%)	192
PUBLIKATIONSLISTE.....		193

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellungen der kinetischen Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation. Abbildung entnommen aus Ref. [27].....	12
Abbildung 2:	Kristallstruktur von Rutil, Kristallografische Daten aus [68]. Schematische Darstellung mittels VESTA Vers. 3.5.8 (Visualisation For Electronic And Structural Analysis).....	14
Abbildung 3:	Schematische Darstellungen der nicht schützenden Oxidschicht nach der Pilling-Bedworth-Regel: (a) $PBR \ll 1$, (b) $PBR \gg 1$. Abbildung entnommen aus Ref. [27].....	19
Abbildung 4:	Mischungsentropie (schwarz) und die dazugehörige Elementkonzentrationen (blau) über der Anzahl der Basiselemente n . Abbildung entnommen aus Ref. [54].....	21
Abbildung 5:	BSE-REM-Querschliffaufnahmen von TaMoCrTiAl nach (a) 48h, (b) 100h, (c) 300h Oxidation bei 1000°C in Luft. (d) repräsentiert die EDS-Elementverteilungsbilder des in (a) rot umrahmten Bereichs. Die waagerechten schwarz gestrichelten Linien in (a-c) kennzeichnen den Beginn der Zone der inneren Korrosion. Abbildung entnommen aus Ref. [45]. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.....	28
Abbildung 6:	Oxidationsraten über der Temperatur von ausgewählten RMs und relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C.	31
Abbildung 7:	Freie Standardbildungsenthalpie über der Temperatur von RMs sowie relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen [123].....	33
Abbildung 8:	Vergleich der Massenänderungen verschiedener refraktärer Hochentropielegierungen nach 20h Oxidation in Luft bei 1000°C; Legierungen mit hinsichtlich einer möglichen Massenänderung aufgrund der Bildung gasförmiger Mo- und/oder V-Oxide unkorrigierten Werten sind mit * gekennzeichnet.	35
Abbildung 9:	Schematische Darstellungen der bisher identifizierten Oxidationsmechanismen in refraktären Hochentropielegierungen: (a) 1. Oxidationsmechanismus: Interstitiell gelöste Sauerstoff führt zu zur Rissbildung und zur teilweisen Ablösung der Oxidschicht, (b) 2. Oxidationsmechanismus: Bildung von schnell wachsenden und porösen mehrphasigen Oxidschichten, (c) 3. Oxidationsmechanismus: Bildung einer dünnen und relativ schützenden $CrTaO_4$ -Oxidschicht an der Oxid/Substrat-Grenzschicht, (d) 4. Oxidationsmechanismus: Bildung einer kontinuierlichen schützenden Al_2O_3 -Oxidschicht, welche die Einwärtsdiffusion unterbindet.	37
Abbildung 10:	Schematischer Aufbau des Thermogravimetriesystems mit Magnetschwebethermowaage der Fa. TA Instruments. Darstellung entnommen aus Ref. [151].....	44

Abbildung 11: Schematische Darstellung der drei gängigsten Abbildungsmodi im TEM: (a) STEM (b) BF-TEM, (c) DF-TEM. Darstellung in Anlehnung an Ref. [154].....	47
Abbildung 12: Schematische Darstellung des EELS-Systems am TEM. Darstellung entnommen aus Ref. [157].....	48
Abbildung 13: Typisches EELS-Spektrum. Das EELS-Spektrum zeigt die charakteristischen Bereiche des Null-Verlust-Maximums, des kleinen Energieverlustes (linke Seite) und des höheren Energieverlustes (rechte Seite). Im Bereich des höheren Energieverlustes ist die Ionisationskante in die kantennahe und kantenferne Feinstruktur unterteilt. Darstellung entnommen aus Ref. [157].....	49
Abbildung 14: Konzentrationsabhängige Phasenlandkarte der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al.....	52
Abbildung 15: REM-Analyse der Mikrostruktur der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h: (a) – (c) BSE-REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen, (d) REM-EDS-Elementverteilungsbilder der BSE-REM-Aufnahme in (c), (e) EBSD-Beugungsmuster der hexagonalen Laves-Phase Cr ₂ Ta (Strukturbericht C14).	53
Abbildung 16: TEM-Analyse der Mikrostruktur der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h: (a) SAD-TEM in [001] ZA (in Rot sind die Überstrukturreflexe der B2-Phase gekennzeichnet), (b) BF-TEM-Aufnahme ([110]) in [001] ZA, (c) dazugehörige DF-TEM-Aufnahme des Überstrukturreflexes [100] in [001] ZA.....	54
Abbildung 17: TEM-Mikrostrukturanalyse der APDBs der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme einer APDBs zwischen zwei Domänen mit B2-Kristallstruktur in [001] ZA. Der Bildeinsatz zeigt das FFT der ZA [001]. (b) STEM-EDS-Linienanalyse der APDBs entlang des Pfeils in (a); (c) Überstruktur-gefilterte Rücktransformation der hochauflösenden TEM-Aufnahme aus Abbildung 17 (a) unter Zuhilfenahme der <100>-Reflexe (Bildeinsatz) in [001] ZA.....	56
Abbildung 18: Ermittelter Volumenanteil der Laves-Phase C14 als Funktion der Ta- und Cr-Konzentration der Legierungsserien xTaMoCrTiAl und TaMoxCrTiAl. Bestimmt mittels BSE-REM-Aufnahmen.	57
Abbildung 19: BSE-REM-Aufnahme der Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl: (a) TaMoCr ₁₀ TiAl-Legierung, (b)-(c) TaMoCrAl-Legierung: BSE-REM-Aufnahmen in (a) und (b) wurden bei gleicher Vergrößerung aufgenommen.; (c) BSE-REM-Detailaufnahme bei höherer Vergrößerung.	58
Abbildung 20: DF-TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTi _x Al: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCrTi ₁₅ Al, (c) TaMoCrTi ₁₀ Al, (d) TaMoCrTi ₅ Al.....	59

Abbildung 21: Schematische Darstellung des quasibinären Phasendiagramms in Abhängigkeit von der Al-Konzentration im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al. Quasibinäres Phasendiagramm in Anlehnung an Ref. [160]; eigene schematische Darstellung der Phasenordnung.	60
Abbildung 22: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der TaMoCrTiAl-Legierung während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	63
Abbildung 23: Makroskopische Aufnahme der TaMoCrTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	63
Abbildung 24: REM-Analyse der Querschliffaufnahme der TaMoCrTiAl-Legierung nach 24h Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) dazugehörige EDS-Elementverteilungsbilder.....	64
Abbildung 25: BSE-REM-Querschliffaufnahmen des FIB-Marker-Experiments an der TaMoCrTiAl-Legierung: linke Aufnahme vor der Oxidation, rechte Aufnahme nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.....	65
Abbildung 26: Ermittelte Dicke der Zone der inneren Korrosion, der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht und der äußeren Oxidschicht (Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3), die sich auf der TaMoCrTiAl-Legierung nach 8-, 12- und 24-stündiger Oxidation bei 1200°C gebildet haben.....	66
Abbildung 27: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der TaMoCrTiAl-Legierung im Temperaturbereich von 1000°C bis 1500°C während isothermer Versuchsführung über 12h in Luft. Die TGA-Kurven von 1000°C, 1100°C und 1300°C bis 1500°C sind entnommen aus Ref. [49], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.	67
Abbildung 28: Doppeltlogarithmische Darstellung der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderung aus Abbildung 22 (auf der linken Y-Achse in Schwarz) und der Dicke der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht (auf der rechten Y-Achse in Rot) über die Zeit für die TaMoCrTiAl-Legierung bei isothermer Oxidation in Luft bei 1200°C.	68
Abbildung 29: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl (20, 10, 0 At.%) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.	69
Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der Oxidationsprodukte auf den Legierungen der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl (x = 20, 10, 0 At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	70
Abbildung 31: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCr10TiAl, (c) TaMoCrAl. Detailaufnahmen des gestrichelt rot markierten Bereichs in (b) sind im Anhang Abbildung A. 12 zu finden.	72
Abbildung 32: Ermittelte Dicke der äußeren Oxidschicht, der Cr-Ta-(Ti)-Oxidschicht sowie der Zone der inneren Korrosion der Legierungen der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl (x = 20, 10, 0 At.%) nach der Oxidation bei 1200°C und 24h in Luft.	72

- Abbildung 33: HAADF-STEM-Aufnahmen mit entsprechenden STEM-EDS-Elementverteilungsbildern von herausgelösten TEM-Lamellen aus den rutilen Cr-Ta-(Ti)-Oxidschichten der untersuchten Legierungen nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCr10TiAl und (c) TaMoCrAl. X markiert den Aufnahmeort der EELS-Spektren.74
- Abbildung 34: STEM-EDS-Messergebnisse an den herausgelösten TEM-Lamellen in Abbildung 33 der auf der TaMoCrTiAl-, TaMoCr10TiAl- und TaMoCrAl-Legierung gebildeten Cr-Ta-(Ti)-Oxide nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die Elementverteilung wurde mittels Quantifizierung der integralen Spektralintensitäten aus homogenen Bereichen der der Cr-Ta-(Ti)-Oxide bestimmt.75
- Abbildung 35: EELS-Messspektren im Elektronen-Energieverlustbereich von: (a) 450 bis 600 eV (Ti-L-, O-K-, Cr-L-Kante) der Referenzmaterialien TiO₂, Cr₂O₃, Ta₂O₅ und Al₂O₃ (dargestellt in gestrichelten Linien) und der gebildeten Oxide auf den untersuchten TaMoCrTiAl-, TaMoCr10TiAl-, TaMoCrAl-Legierung, sowie der zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr und TaCrTi nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. (b) EELS-Messspektren der Ta-M-Kanten (Energieverlustfenster 1700 bis 2250 eV) des Referenzmaterials Ta₂O₅, des rutilen (Cr,Ta)O₂ der zusätzlichen Legierung 20Ta80Cr, sowie des rutilen (Cr,Ta,Ti)O₂ der zusätzlichen Legierung TaCrTi und der TaMoCrTiAl-Legierung. Die Spektren der Ta-M-Kanten des (Cr,Ta)O₂ auf der TaMoCrAl-Legierung sowie des (Cr,Ta,Ti)O₂ der TaMoCr10TiAl-Legierung sind identisch und hier nicht dargestellt.77
- Abbildung 36: Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (AlTaO₄, AlTaTiO₆, CrTaO₄, CrTaTiO₆, TaTiO₄) und Gitterparameter von den (Cr,Ta,(Ti))O₂, die sich auf den untersuchten Legierungen (TaMoCrTiAl, TaMoCr10TiAl, TaMoCrAl, 20Cr80Cr, TaCrTi) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft gebildet haben. Darüber hinaus sind die Gitterparameter des CrTaO₄-basierenden Oxides der Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti17,6Al2,9Si (At.%) nach 200-stündiger Oxidation bei 1000°C und 1100°C in Luft angegeben.80
- Abbildung 37: Schematische Darstellung des idealen Ionengitters von (Cr,Ta,Ti)O₂ und die Bildung von Leerstellen im (Cr,Ta,Ti)O₂ mit n-Halbleitereigenschaften.81
- Abbildung 38: Schematische Darstellung der Besetzung von Cr³⁺-Kationengitterplätzen durch Ti⁴⁺-Kationen im (Cr,Ta,Ti)O₂.81
- Abbildung 39: Thermodynamische Berechnungen der freien Standardbildungsenthalpien der relevanten Oxide bei 1200°C. Berechnet mithilfe des Reaction Module der Software Factsage V8.2 pro mol O₂. Die Werte von CrTaO₄ und CrTaTiO₂ wurden gemäß Gleichung (30) und (31) berechnet.83

Abbildung 40: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ At.}\%$) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl -Legierung ist Abbildung 22 entnommen.....	85
Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme (a) der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ At.}\%$) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft und (b) der von der TGA-Wand entfernten kondensierten Substanz nach der Oxidation der 15TaMoCrTiAl -Legierung.....	86
Abbildung 42: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$: (a) TaMoCrTiAl , (b) 15TaMoCrTiAl , (c) 10TaMoCrTiAl , (d) 5TaMoCrTiAl und (e) TaMoCrTiAl . Auf der linken Seite ist eine Übersichtsaufnahme und auf der rechten Seite eine detaillierte Aufnahme des rot markierten Bereichs dargestellt. Kontrastdefinitionen in der Oxidschicht: heller Kontrast $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, mittlerer Kontrast TiO_2 und dunkler Kontrast Al_2O_3 oder Cr_2O_3 ; in der Zone der inneren Korrosion zeichnen sich die sphärischen Al_2O_3 -Partikel durch einen mittleren Kontrast und die nadelförmigen TiN -Partikel durch einen dunklen Kontrast aus.	88
Abbildung 43: Ermittelte Dicke der Oxidschicht und der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von der Ta-Konzentration $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ At.}\%$) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	89
Abbildung 44: BSE-REM-Querschliffaufnahmen des FIB-Marker-Experiments an der 5TaMoCrTiAl -Legierung: linke BSE-REM-Aufnahme vor der Oxidation, rechte BSE-REM-Aufnahme nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	90
Abbildung 45: (a) Berechneter Mo-Massenverlust aufgrund der Verdampfung von MoO_3 in Abhängigkeit von der Ta-Konzentration; (b) gemessene und korrigierte Massenänderung unter Berücksichtigung der Verdampfung von Mo in den Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20 \text{ At.}\%$) nach der 24-stündigen Oxidation bei 1200°C in Luft.	93
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Oxidationsmechanismen der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ \AA}$) bei 1200°C in Luft: (a) TaMoCrTiAl und 15TaMoCrAl , (b) 10TaMoCrTiAl , 5TaMoCrTiAl und MoCrTiAl	94
Abbildung 47: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie $\text{TaMoCrTi}_x\text{Al}$ ($x = 20, 15, 10, 5 \text{ At.}\%$) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl -Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.	95
Abbildung 48: Röntgendiffraktogramme: (a) $\text{TaMoCrTi}_5\text{Al}$ -Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft; (b) von der TGA-Wand entnommene, kondensierte Substanz nach der Oxidation der $\text{TaMoCrTi}_5\text{Al}$ -Legierung.	97

- Abbildung 49: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 30min (jeweils links dargestellt) und 24h (jeweils rechts dargestellt) bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTixAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCrTi15Al, (c) TaMoCrTi10Al und (d) TaMoCrTi5Al. Die mehrphasige Oxidschicht umfasst die Oxide Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ und Ta₂O₅ (Ta₂O₅ heller Kontrast).99
- Abbildung 50: Ermittelte Tiefe der gesamten Zone der inneren Korrosion und der inneren Al₂O₃-Partikel in der Zone der inneren Korrosion sowie Dicke der gesamten Oxidschicht und der äußeren Oxidschicht (Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂) der Legierungsserie TaMoCrTixAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) nach (a) 30-minütiger und nach (b) 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.....100
- Abbildung 51: Volumenanteile der Elemente Al, Cr und Ti in der äußeren Oxidschicht nach (a) 30-minütiger und nach (b) 24-stündiger Oxidation der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTixAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) bei 1200°C in Luft. Bestimmt mittels REM-EDS-Elementverteilungsbildern.102
- Abbildung 52: Bestimmung der Volumenanteile der Elemente in der äußeren Oxidschicht der TaMoCrTi5Al-Legierung nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) BSE-REM-Querschliffaufnahme der oxidierten TaMoCrTi5Al-Legierung (äußere Oxidschicht wurde entfernt und mittels STEM-Techniken untersucht), (b) HAADF-STEM-Aufnahme der entfernten äußeren Oxidschicht, (c) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder des in (b) rot markierten Bereichs.103
- Abbildung 53: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus der TaMoCrTi10Al-Legierung und der TaMoCrTi5Al-Legierung bei 1200°C in Luft. Der Oxidationsmechanismus der TaMoCrTi15Al-Legierung entspricht der Abbildung 46 (a).106
- Abbildung 54: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.108
- Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme der Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.109
- Abbildung 56: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMo15CrTiAl, (c) TaMo10CrTiAl, (d) TaMo5CrTiAl. Alle Querschliffaufnahmen wurden bei gleicher Vergrößerung aufgenommen.111
- Abbildung 57: Ermittelte Dicke der Oxidschicht und der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.111

- Abbildung 58: REM-/STEM-EDS-Messergebnisse (* kennzeichnet STEM-EDS-Messung, § bedeutet REM-EDS-Analyse) der chemischen Zusammensetzungen des gebildeten (Al)-Cr-Ta-Ti-Oxids auf den Legierungen TaMoCrTiAl (entnommen aus Abbildung 34), TaMo15CrTiAl, TaMo10CrTiAl und TaMo5CrTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die Elementverteilung wurde mittels Quantifizierung der integralen Spektralintensitäten aus homogenen Bereichen der (Al)-Cr-Ta-Ti-Oxide bestimmt.....112
- Abbildung 59: STEM-EDS-Analyse einer herausgelösten TEM-Lamellen aus der Al-Cr-Ta-Ti-Oxidschicht der untersuchten Legierung TaMo5CrTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) HAADF-STEM-Aufnahme, (b) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a). X in Teilbild (a) markiert den Aufnahmeort der EELS-Spektren.....113
- Abbildung 60: EELS-Messspektren im Elektronen-Energieverlustbereich von: (a) 450 bis 600eV (Ti-L, O-K, Cr-L Kante), (b) 1530 bis 1700 eV (Al-K Kante) und (c) 1700 to 2250 eV (Ta-M Kante) von den Referenzmaterialien TiO₂, Cr₂O₃, Ta₂O₅ und Al₂O₃, (dargestellt in gestrichelten Linien) und vom (Al,Cr,Ta,Ti)O₂ gebildeten nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C auf der TaMo5CrTiAl-Legierung (grün).116
- Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der TaTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.117
- Abbildung 62: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten TaTiAl-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) dazugehörige REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).117
- Abbildung 63: STEM-EDS-Analyse einer herausgelösten TEM-Lamelle aus der (Al,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht der Legierung TaTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) HAADF-STEM-Aufnahme, (b) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).118
- Abbildung 64: Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (AlTaO₄, AlTaTiO₆, CrTaO₄, CrTaTiO₆, TaTiO₄) und Gitterparameter von ((Al),Cr,Ta,Ti)O₂, das sich auf den untersuchten Legierungen (TaMoCrTiAl, TaMo15CrTiAl, TaMo10CrTiAl, TaMo5CrTiAl) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft gebildet hat. Darüber hinaus sind die Gitterparameter des CrTaO₄-basierenden Oxides der Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti17,6Al2,9Si (At.%) nach 200-stündiger Oxidation bei 1000°C und 1100°C in Luft angegeben.119
- Abbildung 65: Schematische Darstellung der Besetzung von Ta⁵⁺ durch Al³⁺ auf Kationengitterplätzen in (Al,Cr,Ta,Ti)O₂.120
- Abbildung 66: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens der TaMo10CrTiAl- und der TaMo5CrTiAl-Legierung bei 1200°C in Luft.121
- Abbildung 67: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen TaCrTiAl und TaMoCrTiAl während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde aus Abbildung 22 entnommen.122

Abbildung 68: Röntgendiffraktogramm der Oxidationsprodukte auf der TaCrTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	123
Abbildung 69: REM-Analyse der Querschliffaufnahme (a) der TaCrTiAl-Legierung und (b) der TaMoCrTiAl-Legierung nach Oxidation bei 1200°C in Luft: Jeweils links: BSE-REM-Aufnahme nach 30min Oxidation, Mitte: BSE-REM-Aufnahme nach 24h Oxidation, Rechts: dazugehörige REM-EDS-Elementverteilungsbilder der Elemente Al und Ti, um die innere Korrosion zu verdeutlichen.....	125
Abbildung 70: REM-Detailanalyse der Querschliffaufnahme der TaCrTiAl-Legierung nach 30min Oxidation des grün umrahmten Bereiches in der Abbildung 69 (a): (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) und (c) EBSD-Beugungsmuster der Stellen 1. und 2. in Abbildung 70 (a).....	126
Abbildung 71: Vergleich der ermittelten Dicken der Oxidschicht und der Tiefe der Zone der inneren Korrosion der Legierungen TaCrTiAl und TaMoCrTiAl nach der Oxidation über 30min und 24h bei 1200°C in Luft.	127
Abbildung 72: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens der TaCrTiAl bei 1200°C in Luft.	129
Abbildung 73: Vergleich der Oxidschichtdicke von (Cr,Ta,Ti)O ₂ der untersuchten Legierung TaMoCrTiAl mit Literaturdaten von Cr ₂ O ₃ -, Al ₂ O ₃ - und SiO ₂ -bildenden Legierungen. Die Oxidationskennwerte aus den Literaturstellen finden sich in Tabelle A. 6 des Anhangs.	135
Abbildung 74: Vergleich der BSE-REM-Querschliffaufnahmen von für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) CMSX-4, (b) TaMoCrTiAl und (c) Alloy 602 CA. (c) aus Ref. [202] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.	136
Abbildung 75: Konzentrationsabhängige Oxidationslandkarte der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al.....	139
Abbildung 76: Vergleich der Dicken der Oxidschicht in Abhängigkeit von den Element-Konzentrationen in den Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.....	140
Abbildung 77: Vergleich der Tiefen der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von den Element-Konzentrationen in den Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	141
Abbildung 78: Oxidschichtdicke nach 24-stündiger Oxidation, Dichte und Schmelztemperatur der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, der vier publizierten Hochentropielegierungen bei 1200°C (abweichende Oxidationsdauer gekennzeichnet), sowie der beiden technischen Hochtemperaturwerkstoffe Alloy 602 CA und CMSX-4. Die Daten des Diagramms sind in Tabelle A. 7 des Anhangs zu finden. Abbildung in Anlehnung an Ref. [54].	144
Abbildung 79: Vergleich der Dichten und Schmelztemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen. Die Daten des Diagramms sind in Tabelle A. 7 im Anhang zu finden.	145

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ionenradius bei entsprechender Ladung von 3+-, 4+- und 5+-wertigen Kationen in pm. Werte entnommen aus Ref. [69].	15
Tabelle 2:	Eigenschaften der reinen Elemente in dem System Ta-Mo-Cr-Ti-Al, nach Ref. [69]. Die Eigenschaften beziehen sich auf die Raumtemperatur. Tabelle entnommen aus Ref. [54].	24
Tabelle 3:	Schmelz- und Sublimationstemperaturen von relevanten RMs und des hochschmelzenden Elements V.	30
Tabelle 4:	Pilling-Bedworth-Ratio von relevanten Oxiden in refraktären Hochentropielegierungen.	31
Tabelle 5:	Sauerstofflöslichkeit in At.% von RMs und relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen bei 1000°C.	32
Tabelle 6:	Chemische Zusammensetzung x_i [At.%] der untersuchten Legierungen nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h gemessen mittels REM-EDS: Die chemischen Zusammensetzung der TaMoCrTiAl-Legierung und der MoCrTiAl-Legierung wurden mittels ICP-OES bestimmt; diese Legierungen sind mit denen identisch, die in Ref. [93] behandelt wurden.	41
Tabelle 7:	Ermittelte Phasen, deren Phasenanteile, berechnete Schmelztemperaturen sowie die Dichten der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h. Die Volumenanteile der Phasen wurden mittels der Kombination der Ergebnisse aus BSE-REM und REM-EDS ermittelt. Die Schmelztemperaturen wurden aus den Schmelztemperaturen der Basiselemente unter Berücksichtigung der Konzentrationsanteile berechnet. Angaben der Dichten ohne Referenz wurden aus den XRD-Gitterkonstanten bestimmt. Angaben gekennzeichnet mit * entsprechen eigenen Messungen mittels Pyknometer.	61
Tabelle 8:	XRD-Messergebnisse der Gitterparameter der Cr-Ta-(Ti)-Oxide mit Rutil-Struktur auf den oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoCr _x TiAl ($x = 20, 10, 0$ At.%) sowie der zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr und TaCrTi nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.	71
Tabelle 9:	XRD-Messergebnisse zu den Oxidationsprodukten der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTi _x Al ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) nach 30-minütiger und 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft (X bedeutet, dass das entsprechende Oxid nachgewiesen wurde).	96
Tabelle 10:	Volumenanteile der Elemente in der äußeren Oxidschicht der TaMoCrTi ₅ Al-Legierung nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Bestimmt mittels STEM-EDS-Elementverteilungsbildern.	103
Tabelle 11:	XRD-Messergebnisse hinsichtlich der Gitterparameter der Oxide mit Rutil-Struktur auf den oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Gitterparameter der TaMoCrTiAl-Legierung wurde aus Kapitel 5.3.2 entnommen.	109
Tabelle 12:	Literaturdaten zum Hochtemperaturoxidationsverhalten relevanter Hochentropielegierungen bei 1200°C in Luft.	132

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a_i	Aktivität einer Komponente i	[-]
$a_{\text{Legierung}}$	Gitterparameter	[nm]
A	Fläche	[m ²]
A_{EC}	Anzahl Atome in der Einheitszelle	[-]
b	Anzahl der Sauerstoffatome	[-]
b_0	Breite der Probe	[cm]
c	Konzentration	[At.%]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
e'	Frei verfügbares Elektron im Zwischengitter	[-]
G	Gibbssche freie Enthalpie	[J/mol]
h^\bullet	Elektronenloch im Valenzband	[-]
h_0	Höhe der Probe	[cm]
H	Enthalpie	[J/mol]
H_{mix}	Mischungsenthalpie	[J/mol]
i	Komponente	[-]
J_x	Diffusionsstrom	[1/m ² ·s]
k_p	Massenbezogene parabolische Oxidationskonstante	[kg ² /(m ⁴ ·s)]
k_p'	Schichtdeckenbezogene parabolische Oxidationskonstante	[m ² /s]
k_v	Verdampfungskonstante	[m ² /s]
K_p	Gleichgewichtskonstante	[-]
l_0	Länge der Probe	[cm]
m	Masse	[kg]
m_{Mo}	Masse von Mo	[g]
m_{Ox}	Masse des Oxides	[mol]
M_i	Molmasse des Elements	[g/mol]
$M_i^{\bullet\bullet}$	Kationen auf Zwischengitterplatz	[-]
$\bar{M}_{\text{Legierung}}$	Mittleres Atomgewicht der Legierung	[At.%]
M_O	Molmasse des Sauerstoffs	[g/mol]
M_{Ox}	Molmasse des Oxides	[g/mol]
n	Ordnung	[-]
n_i	Molzahl einer Komponente i	[mol]
O_i''	Anion auf Zwischengitterplatz	[-]
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	[bar]
R	Universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]

s	Oxidschichtdicke	[μm]
S	Entropie	[J/(mol·K)]
S_{mix}	Mischungsentropie	[J/(mol·K)]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_m	Schmelztemperatur	[°C]
u	Oxidationsratenexponent	[-]
V_m	Molares Volumen Metall	[m ³ /mol]
V_M''	Kationenleerstelle	[-]
$V_O^{\bullet\bullet}$	Anionenleerstelle	[-]
V_{Ox}	Molares Volumen Oxid	[m ³ /mol]
w_{Mo}	Gewichtsanteil Mo	[Ma.%]
x	Weg	[m]
x_i	Molenbruch der i -Komponente	[-]
z	Abstand zwischen ursprünglicher Oberfläche und Grenzfläche Oxidschicht/Substrat	[cm]

Griechische Symbole

δ	Abweichungen von der Stöchiometrie	[-]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	[J/mol]
ΔG^0	Änderung der Standardbildungsenthalpie	[J/mol]
ΔG_{Mix}	Änderung der freien Mischungsenthalpie	[J/mol]
ΔH_{Mix}	Änderung der Mischungsenthalpie	[J/mol]
ΔS_{Mix}	Änderung der Mischungsentropie	[J/(mol·K)]
θ	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie	[°]
λ	Wellenlänge	[nm]
μ_i	Chemisches Potential einer Komponente i	[J/mol]
μ_i^0	Chemische Potential des Standardzustandes einer Komponente i	[J/mol]
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ρ	Dichte	[g/cm ³]
$\bar{\rho}_{Legierung}$	Mittlere Dichte der Legierung	[g/cm ³]
ρ_{Ox}	Dichte des Oxides	[g/cm ³]

Abkürzungen

APDB	Antiphasen-Domänengrenze (engl. Anti-Phase Domain Boundaries)
At.%	Atomprozent
BF	Hellfeld (engl. Bright Field)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Back-Scatter Electron)
CCA	Kompositionell komplexe Legierungen (engl. Compositionally Complex Alloys)
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. charge-coupled-device)
DF	Dunkelfeld (engl. Dark Field)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskop(ie) (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy)
ELNES	Energieverlust-Nahkantenstrukturen (engl. Energy Loss Near Edge Structure)
EXAFS	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
EXELFS	Energieverlust-Fernkantenstrukturen (engl. Extended X-Ray Energy Loss Fine Structure)
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. Fast Fourier-Transformation)
HAADF	Ringförmiger Dunkelfelddetektor (engl. High-Angle Annular Dark Field)
HEA	Hochentropielegierung (engl. High-Entropy Alloy)
HEO	Hochentropieoxide (engl. High-Entropy Oxide)
HR	Hochauflösend (engl. High Resolution)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry)
krz	Kubisch-raumzentriert
Ma.%	Massensprozent (engl. Weight Percent)
PBR	Pilling-Bedworth-Verhältnis (engl. Pilling-Bedworth-Ratio)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition)
RCCA	Refraktäre kompositionell komplexe Legierungen (engl. Refractory Compositionally Complex Alloys)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie) (engl. Scanning Electron Microscopy)
RHEA	Refraktäre Hochentropielegierung (engl. Refractory High-Entropy Alloy)

RM	Refraktärmetalle (engl. Refractory Metals)
SAD	Feinbereichsbeugung (engl. Selected Area Diffraction)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie) (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie) (engl. Transmission Electron Microscopy)
TGA	Thermogravimetrischer Analys(en)
Vol.%	Volumenanteil (engl. Volume Percent)
Wb	Wärmebehandlung
XAS	Absorptionsspektroskopie (engl. X-Ray Absorption Spectroscopy)
XPS	Photoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)
ZA	Zonenachse (engl. Zone Axis)

Kurzfassung

Refraktäre Hochentropielegierungen (RHEAs) oder auch refraktäre kompositionell komplexe Legierungen (RCCAs) setzen sich, im Gegensatz zu konventionellen Legierungen, aus einer Vielzahl von Basiselementen in äquimolaren oder nahezu äquimolaren Anteilen zusammen. Die Legierungsklasse der RHEAs/RCCAs gilt als vielversprechender Kandidat für Hochtemperaturanwendungen aufgrund ihrer hohen Schmelztemperatur sowie ihrer außergewöhnlichen Hochtemperaturfestigkeit.

Allerdings ist die unzureichende Oxidationsbeständigkeit ein gravierender Nachteil der meisten RHEAs/RCCAs, welcher auf den hohen Refraktärmetallanteil zurückzuführen ist. In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass im Falle der äquimolaren Legierung TaMoCrTiAl eine, noch nahezu unerforschte, kontinuierliche komplexe Cr-Ta-Oxidschicht mit Rutil-Struktur einen Schutz vor Oxidation bietet.

Das Ziel der Arbeit besteht darin, ein fundiertes Grundlagenverständnis des Oxidationsmechanismus der TaMoCrTiAl-Legierung zu erlangen sowie die Effekte der einzelnen Basiselemente auf das Oxidationsverhalten zu verstehen. Weiteres Augenmerk liegt auf der Charakterisierung der Mikrostruktur im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al. Um die Ziele zu erreichen, wurden verschiedene Legierungsserien, ausgehend von der äquimolaren TaMoCrTiAl-Legierung, innerhalb derer die Konzentrationen eines Basiselements variiert wurde, vor und nach den Oxidationsexperimenten bei 1200°C in Luft, untersucht. Zur Charakterisierung wurden Röntgendiffraktometrie und skalenübergreifende Elektronenmikroskopieuntersuchungen in Kombination mit diversen Analysemethoden inklusive Elektronenenergieverlustspektroskopie angewendet.

Die Untersuchungen der Mikrostrukturen in Verbindung mit thermodynamischen Berechnungen belegen, dass durch eine Reduzierung von Ta oder Cr die Ausbildung der intermetallischen Laves-Phase Cr₂Ta (C14-Typ) unterdrückt wird, wohingegen eine Senkung der Ti- oder der Mo-Konzentration zu einem höheren Volumenanteil an Laves-Phase führt. Eine Reduzierung des Al-Gehalts bewirkt eine Stabilisierung der ungeordneten A2-Phase (W-Typ).

Es zeigte sich, dass die äquimolare TaMoCrTiAl-Legierung die beste Oxidationsbeständigkeit in der Studie aufweist, was auf ein komplexes Zusammenspiel aller Basiselemente mit hohen Konzentrationen zurückzuführen ist. Die Oxidationsresistenz beruht auf einer sich an der Grenzfläche Oxid/Substrat gebildeten nichtstöchiometrischen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht mit Rutil-Struktur, welche aufgrund der Sauerstoffeinwärtsdiffusion nach innen wächst. Die experimentellen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Ti⁴⁺ Kationen die Sauerstoffleerstellenkonzentration verringern. Eine Herabsenkung der Ta-Konzentration bewirkt die Bildung von dickeren und mehrphasigen Oxidschichten, welche eine Verdampfung von MoO₃ nicht verhindern. Quantitative Abschätzungen legen dar, dass die Mo-Verdampfung mit geringeren Ta-Konzentrationen signifikant zunimmt. Ein positiver Effekt von Al ab einer Konzentration von 15 At.%, wird durch den Keimbildungs-Effekt, dem Getter-Effekt von Al sowie einer beschleunigten Cr-Diffusion infolge von Al₂O₃ Partikel erklärt. Des Weiteren bedingt eine Reduzierung der Cr-Konzentration unter 15 At.% die Bildung von nicht schützenden

mehrphasigen, aufbuckelnden Oxidschichten bestehend aus $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ und hochvoluminösen Ta_2O_5 . Die Entfernung des Elements Mo bewirkt einen verstärkten inneren Korrosionsangriff aufgrund zusätzlicher Phasengrenzen. Zudem wird geschlossen, dass die Oxidation der Ti-Nitride zur Porenbildung und damit zu einer Herabsetzung der Oxidationsbeständigkeit führt.

Abstract

Refractory High Entropy Alloys (RHEAs) or Refractory Compositionally Complex Alloys (RCCAs), by contrast with conventional alloys, are composed of a large number of base elements in equimolar or near- equimolar ratios. The alloy class of RHEAs/RCCAs is regarded to be promising candidates for high-temperature applications due to their high melting temperature and outstanding high-temperature strength.

However, a serious disadvantage of most RHEAs/RCCAs is the insufficient oxidation resistance attributed to the high refractory metal content. In previous studies on equimolar TaMoCrTiAl, it was revealed that an almost unexplored, continuous oxide layer of rutile-type Cr-Ta oxides provides reliable protection against oxidation.

The work presented aims at a sound understanding of the oxidation mechanism of TaMoCrTiAl alloys as well as a mechanistic comprehension of the effects of the elements on the oxidation behavior. Another emphasis lies in the characterization of the microstructure in the Ta-Mo-Cr-Ti-Al system. To achieve these objectives, several series of alloys derived from the reference alloy TaMoCrTiAl, within which the concentrations of a single base element were varied, were investigated before and after the oxidation experiments carried out at 1200°C in air. X-ray diffraction and cross-scale electron microscopy studies in combination with various analytical methods including electron energy loss spectroscopy were applied for characterization.

Microstructural investigations in conjunction with thermodynamic calculations reveal a decrease of Ta or Cr to suppresses the formation of the intermetallic Laves phase Cr₂Ta (C14-type), whereas a reduction of the Ti or Mo concentration results in higher volume fractions of Laves phase. By reducing the Al content, the disordered A2 phase (W-type) is stabilized.

It is demonstrated that the equimolar TaMoCrTiAl alloy possesses the highest oxidation resistance, which is related to a complex interaction of all base elements. The oxidation resistance is attributed to a non-stoichiometric rutile (Cr,Ta,Ti)O₂ oxide layer formed at the oxide/substrate interface, which grows inward as a result of oxygen inward diffusion. The experimental results lead to the conclusion that the Ti⁴⁺ cations reduce the oxygen vacancy concentration. Reduction of the Ta concentration causes the formation of thicker and multi-phase oxide layers, which do not prevent evaporation. Quantitative assessments indicate significantly increasing Mo volatilization with lower Ta concentrations. A positive effect of Al exists above the content of 15 at.% that is explained by the nucleation effect, the getter effect of Al and an accelerated Cr diffusion due to Al₂O₃ particle formation. Decreasing the Cr concentration below 15 at.% leads to the formation of non-protective multi-phase buckling oxide layers consisting of (Al,Cr,Ta,Ti)O₂ and Ta₂O₅. The removal of the element Mo causes an enhanced internal corrosion attack due to additional phase boundaries. In addition, it is concluded that the oxidation of Ti nitrides leads to the formation of pores and consequently to a degradation of the oxidation resistance.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Luftfahrt ist ein wichtiger Sektor für unsere Gesellschaft und Wirtschaft. Aufgrund von Niedrigpreisen und immer besseren Infrastrukturen werden bis 2050 neun Milliarden Flugpassagiere erwartet. Dies entspricht mehr als einer Verdoppelung der Fluggäste im Vergleich zum aktuellen Stand 11.2021 [1]. Zurzeit werden täglich rund eine Milliarde Liter Kerosin von den rund 35.000 Flugzeugen (ausgenommen kleinere Flugzeuge und Helikopter) verbrannt [1]. Angesichts des prognostizierten Wachstums und der enormen Mengen von benötigtem Brennstoff muss die Luftfahrtbranche effizienter und damit klimafreundlicher werden [2,3]. Nach der Forschungs- und Innovationsstrategie Flightpath 2050, welche von der EU-Kommission und Luft- und Raumfahrtindustrie erarbeitet wurde, sollen bis 2050 die Emissionen an CO₂ und NO_x um 75%, bzw. 90% pro Passagierkilometer gesenkt werden [4]. Zudem soll der Lärmpegel um 65% reduziert werden (im Vergleich zum Jahr 2000). Um diese angestrebten Ziele zu erreichen sowie vor dem Hintergrund der Schonung fossiler Ressourcen und Rohstoffe, ist die Entwicklung effizienterer Flugtriebwerke unabdingbar. Die Steigerung des thermischen Wirkungsgrades bei den eingesetzten Triebwerken kann durch eine höhere Turbinen-eintrittstemperatur bei gleichbleibendem Verdichterverhältnis realisiert werden [2]. In den Hochdruckbereichen der Turbinen werden aktuell Nickelbasissuperlegierungen eingesetzt. Allerdings ist das dauerhafte Einsatzpotenzial aufgrund der geringen Schmelztemperatur ($T_m \approx 1350^\circ\text{C}$) auf 1100°C limitiert [2]. Daher wird der Bedarf nach neuen Hochtemperaturwerkstoffen mit einem Einsatzbereich jenseits der Nickelbasis-superlegierungen immer dringender.

Das Ziel ist die Entwicklung von neuartigen Werkstoffen, die eine vorteilhafte Kombination aus einer hohen Schmelztemperatur, geringen Dichte, Raumtemperatur-duktilität, Kriech- und Ermüdungsbeständigkeit sowie Hochtemperaturkorrosions-widerstand aufweisen. Trotz der zahlreichen Anstrengungen der Werkstoffwissenschaftler, existiert zurzeit kein Werkstoffsystem, welches ein besseres Gesamtlegierungseigen-schaftsportfolio besitzt als die Nickelbasissuperlegierungen. Die potenziellen Werkstoff-systeme lassen sich in Keramiken, keramische Faserverbundwerkstoffe, intermetallische Werkstoffe und Refraktärmetalle untergliedern.

Keramiken (z.B. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Si_3N_4) zeichnen sich vor allem durch einen hervorragenden Oxidations- und Kriechwiderstand bei einer geringen Dichte aus. Jedoch schränkt die hohe Kerbempfindlichkeit die Anwendbarkeit ein. Hingegen kommen faserverstärkte Keramiken (C/SiC und SiC/SiC) aufgrund ihrer höheren Bruchzähigkeit bereits in LEAP-Triebwerken zum Einsatz [4,5]. Allerdings ist die Fertigung von Bauteilen aus faserverstärkten Keramiken erschwert [2].

Intermetallische Werkstoffe auf Refraktärmetallbasis, wie beispielweise Nb- oder Mo-Silizide, zeichnen sich durch eine hohe Schmelztemperatur und Plastizität bei hohen Temperaturen aus [6–8]. Hingegen verhindern die geringe Raumtemperaturduktilität und die unzureichende Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit die praktische Anwendung [8–10]. Ein besonderes ungünstiges Oxidationsverhalten von Mo-Si-basierten Legierungen stellt das so genannte "Pesting"-Phänomen, d.h. die schnelle Zersetzung des metallischen

Substrats durch interkristalline Oxidation dar, das bereits bei moderaten Temperaturen von 500-900°C auftreten kann [11,12].

Anfang der 2000er-Jahre (2004) wurde ein neues Legierungskonzept, das der sog. Hochentropielegierungen (engl. High-Entropy Alloys, Abkürzung: HEAs), vorgeschlagen, um eine neue Generation von Legierungen für beispielweise Hochtemperaturwerkstoffe zu entwickeln [13–15]. Der grundlegende Unterschied zu klassischen Legierungen besteht darin, dass sich HEAs nach Yeh aus mindestens fünf Basiselementen mit Elementkonzentrationen zwischen 5-35 At.% zusammensetzen [16]. Aus theoretischer Sicht soll mithilfe der hohen Zahl an Elementen und die damit verbundene hohe Mischungsentropie, die Ausbildung eines einfachen ungeordneten Mischkristalls begünstigt und die Bildung geordneter oder intermetallische Verbindungen unterdrückt werden. Jedoch haben zahlreiche Studien belegt, dass dieser Ansatz zu allgemein ist und dass die Auswahl sowie die Konzentrationen der Basiselemente entscheidender für die Phasenausbildung sind [17–20]. Senkov et al. schlugen 2010 eine weitere neue Untergruppe der HEAs, die refraktärmetallbasierten Mehrkomponentenlegierungen, die sog. refraktären Hochentropielegierungen (engl. Refractory High-Entropy Alloys, Abkürzung: RHEAs) vor, welche typischerweise einen Refraktärmetallanteil von mindestens 50 At.% besitzen [21]. Zudem wurden die refraktären kompositionell komplexen Legierungen (engl. Refractory Compositionally Complex Alloys, Abkürzung: RCCAs) eingeführt.

Definitionsgemäß bestehen sie aus mindestens drei Basiselementen, deren Elementkonzentration 35 At.% überschreiten kann, wobei den Hauptanteil refraktäre Elemente bilden [15]. Darüber hinaus berücksichtigt die RCCAs-Definition Legierungen, welche ein mehrphasiges Gefüge aufweisen [15]. In der folgenden Arbeit werden diese Legierungsklassen nicht strikt unterschieden, sondern vereinfacht als Hochentropielegierungen bezeichnet.

Der hohe Anteil an refraktären Elementen in den Hochentropielegierungen führt zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur, daher kann die maximale Einsatztemperatur erweitert werden, sodass sie den Einsatzbereich der Nickelbasissuperlegierungen übertreffen. In Übereinstimmung mit diesem Legierungskonzept weisen einige Hochentropielegierungen beeindruckende spezifische Festigkeiten bei Temperaturen von 1000-1600°C auf [14,15,21,22]. Die unzureichende Raumtemperaturduktilität, die hohe Dichte sowie die meist geringe Oxidationsbeständigkeit schränken hingegen die Anwendungsmöglichkeiten der Hochentropielegierungen ein und dienen als Motivation, die Legierungszusammensetzung zu verfeinern und damit die Legierungseigenschaften gezielt zu verbessern [23–25].

Die geringe Oxidationsresistenz der meisten Hochentropielegierungen kann auf die unzureichende intrinsische Oxidationsbeständigkeit von reinen Refraktärmetallen (RMs) zurückgeführt werden. Reine und niedrig legierte RMs bilden je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck poröse und schnell wachsende Oxide, wie WO_3 [26], Nb_2O_5 [27] und Ta_2O_5 [28], oder volatile Oxide, wie V_2O_5 [29], MoO_3 [29] und WO_3 [29], aus. Darüber hinaus besitzen die meisten RMs sowie die Elemente der Gruppe IV, wie Zr [30], α -Hf [31] und α -Ti [32], die häufig in Hochentropielegierungen vorkommen, eine sehr hohe Sauerstofflöslichkeit. Einige RMs wie W [33] und Mo [33] weisen hingegen eine

sehr geringe Sauerstofflöslichkeit auf. Um die Hochtemperaturoxidationseigenschaften von Hochentropielegierungen nach dem klassischen Konzept zu verbessern, werden die Elemente Cr, Al oder Si hinzugefügt, da diese Schutzschichten aus Cr_2O_3 (Korund), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) oder SiO_2 (Amorph) bilden können [34–36]. Die schützenden Oxide bilden schnell, dünne, kontinuierliche Oxidschichten aus, welche langsam nach einem parabolischen Zeitgesetz wachsen und das Substrat von der umgebenden Atmosphäre trennen und somit eine Materialschädigung verhindern [37]. Allerdings bilden die meisten Hochentropielegierungen dicke, nicht schützende mehrphasige Oxidschichten aus [23–25,38–44]. Im Gegensatz zu den klassischen Al_2O_3 -, Cr_2O_3 - und SiO_2 -Oxidschichten bilden einige Cr-, Al-, Ta- und Ti-haltige Hochentropielegierungen schützende Cr-Ta-haltige Oxidschichten mit Rutil-Struktur aus, welche auf die chemische Reaktion von einfachen Oxiden zu komplexeren Mischoxiden zurückzuführen ist [41–43,45].

Es kristallisierte sich in den Vorarbeiten heraus, dass die äquimolare TaMoCrTiAl-Legierung über ein vielversprechendes Hochtemperatureigenschaftsportfolio verfügt. Die Dichte der TaMoCrTiAl-Legierung liegt auf dem Niveau der Nickelbasissuperlegierungen [46]. Zudem weist die TaMoCrTiAl-Legierung sowohl eine exzellente Hochtemperaturfestigkeit als auch Duktilität oberhalb von 1100°C auf. Allerdings verhält sich die Legierung unterhalb von 1000°C spröde. Das spröde Verhalten kann auf die geordnete krz-Kristallstruktur sowie die intermetallische Laves-Phase Cr_2Ta zurückgeführt werden. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde intensiv in einem Verbundprojekt am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) vorangetrieben. Die Ergebnisse wurden von Herrn S. Laube in gemeinsamen Arbeiten veröffentlicht [47–49]. Die Besonderheit der TaMoCrTiAl-Legierung ist die hohe intrinsische Oxidationsbeständigkeit. Die Voruntersuchungen zeigten, dass die Legierung eine komplexe schützende Cr-Ta-Oxidschicht mit Rutil-Struktur bildet, welche sich durch eine geringe Wachstumsrate auszeichnet und die Einwärtsdiffusion von N_2 und O_2 im Temperaturbereich von $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ und von $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ stark verringert [41,43,50]. Allerdings sind die chemisch/physikalischen Eigenschaften des Oxides und der exakte Oxidationsmechanismus sowie die Auswirkungen der einzelnen Basiselemente auf die Oxidschicht noch völlig unerforscht.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, ein fundamentales Verständnis über das schützende Cr-Ta-Oxid, den Einfluss der einzelnen Basiselemente auf die Mikrostruktur sowie das Oxidationsverhalten zu erlangen und die elementabhängigen Oxidationsmechanismen sowie die minimale erforderlichen Elementkonzentrationen, die notwendig sind, um eine schützende Oxidschicht im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu etablieren, abzuleiten. Mithilfe dieser Erkenntnisse soll die intrinsisch Oxidationsbeständigkeit von Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al weiter verbessert werden.

Um die oben genannten Ziele zu erreichen, wurden Element-reduzierte Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al vor und nach thermogravimetrischen Analysen (TGA) in Luft bei 1200°C über 24h mittels skalenübergreifenden Materialanalysemethoden einschließlich Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in Kombination mit Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) charakterisiert [51–53]. Unterstützend zu den Mikrostrukturuntersuchungen wurden thermodynamische Berechnungen mit der Software

FactSage herangezogen. Um die chemisch/physikalischen Eigenschaften der gebildeten Oxide auf den Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu verstehen, wurden die zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr (At.%), TaCrTi (äquimolar) sowie TaTiAl (äquimolar) hergestellt, oxidiert und ihre Oxidschichten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. In der vorgelegten Arbeit sind alle Legierungsbezeichnungen ohne Elementkonzentrationsangaben als äquimolare Zusammensetzung definiert. Die Mikrostruktur der zusätzlichen Legierungen sowie die Oxidationskinetik wurden nicht eingehend charakterisiert. Die zusätzliche Legierung 20Ta80Cr wurde ausgewählt, weil diese nach 24-stündiger Oxidation bei 1100°C ein Cr-Ta-Oxid auf der Laves-Phase unter einer deckenden Cr₂O₃-Oxidschicht bildet [54]. Die Legierung TaCrTi basiert auf den Elementen, welche die Bestandteile des Ta-Cr-Ti-Oxids mit Rutil-Struktur darstellen. Gleiches gilt für die zusätzliche Legierung TaTiAl, deren Elemente die Hauptbestandteile des rutilen Ta-Ti-Al-Oxids sind. Die Oxidationsprodukte der zusätzlichen Legierungen in Kombination mit Al₂O₃, Cr₂O₃, Ta₂O₅ und TiO₂ Pulvern liefern EELS-Referenzen zur eindeutigen Identifizierung der Oxidationsstufen der Ionen in den gebildeten Cr-Ta-(Ti)-Oxiden auf den Legierungen im Ta-Mo-Cr-Ti-Al-System. Die Oxidationszustände sowie die quantitative energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analysen (EDS) dienen als Grundlage für die Diskussion der Schutzeigenschaften der verschiedenen gebildeten Oxide.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert: Zuerst werden im zweiten Kapitel die Grundlagen der Hochtemperaturoxidation sowie die Besonderheiten der Rutil-Struktur erläutert, um die Interpretation der später dargestellten Ergebnisse zu erleichtern. Danach werden im dritten Kapitel *Literaturkenntnisstand* zuerst das Konzept von Hochentropielegierungen theoretisch betrachtet und dann die Vorarbeiten im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al vorgestellt. Anschließend folgt ein Literaturüberblick über das Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen sowie die Einordnung des Oxidationsverhaltens des Systems Ta-Mo-Cr-Ti-Al. Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen liegt, wird für einen allgemeinen Literaturüberblick zur Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften von Hochentropielegierungen auf die Vorarbeiten von Herrn H. Chen verwiesen [55]. Weiter folgt ein Überblick der in dieser Arbeit relevanten Ta-haltigen Mischoxide mit Rutil-Struktur. Im darauffolgenden Kapitel *Experimentelle Methoden* werden die angewandten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Zu Beginn des Kapitels *Ergebnisse und Diskussion* wird zuerst ein Überblick über die Mikrostrukturen aller untersuchten Legierungen gegeben (Phasen-Landkarte). Danach wird das Oxidationsverhalten der Referenzlegierung TaMoCrTiAl bei 1200°C in Luft erläutert. Anschließend folgen kapitelweise die Untersuchungen des Oxidationsverhaltens der einzelnen Element-reduzierten Legierungsserien ausgehend von der TaMoCrTiAl-Legierung. Die Diskussion der elementabhängigen Oxidationsmechanismen erfolgt kapitelweise nach der Präsentation der jeweiligen Ergebnisse. Im Kapitel *Zusammenfassende Diskussion* wird der Einfluss der einzelnen Basiselemente auf das Oxidationsverhalten im System im Gesamtbild dargestellt (Oxidations-Landkarte) und diskutiert, sowie mit anderen Hochentropielegierungen und konventionellen Legierungen verglichen, um das Potenzial des Legierungssystems Ta-Mo-Cr-Ti-Al hervorzuheben.

Mithilfe aller Erkenntnisse können die minimalen Elementkonzentrationen definiert werden, die für die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht notwendig sind. Zuletzt folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick (Kapitel *Zusammenfassung und Ausblick*).

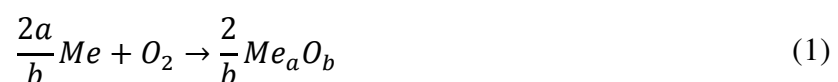
2 GRUNDLAGEN DER HOCHTEMPERATUROXIDATION

Die Hochtemperaturoxidation definiert Korrosionsvorgänge eines Metalls mit dem umgebenden Sauerstoff aus der Atmosphäre (i.d.R. Luft) bei Temperaturen oberhalb von 500°C, bei der es infolge der Reaktion zwischen dem Metall und dem umgebenden Medium zur Bildung von Korrosionsprodukten in fester, flüssiger oder gasförmiger Art kommt [27,56].

Nach der chemischen Begriffsfestlegung stellt die Oxidation jene Abgabe von Elektronen und somit den Übergang von Atomen in positiv geladene Kationen dar. Somit muss nicht zwangsläufig Sauerstoff an der Reaktion beteiligt und das Reaktionsprodukt muss kein Oxid sein. Je nach Gaszusammensetzung des Oxidationsmediums wird zwischen verschiedenen Arten der Hochtemperaturkorrosion unterschieden: Hochtemperaturoxidation (Sauerstoff), Sulfidierung (Schwefel), Aufkohlung (Kohlenstoff) und Nitrierung (Stickstoff) [57].

Durch die Reaktion zwischen Metallen und ihrer Umgebung kann es zur Bildung von festen, flüssigen oder gasförmigen Korrosionsprodukten kommen, welche eine Werkstoffschädigung bzw. ein Bauteilversagen zur Folge haben können, oder es bildet sich eine schützende, haftende und langsame wachsende Oxidschicht aus, die das Substrat von der oxidierenden Umgebung abtrennt und das Metall vor weiterem Verfall schützt. Das Oxidationsverhalten ist ein komplexer Vorgang und wird von vielen Faktoren beeinflusst, wie der chemischen Legierungszusammensetzung, der Oxidationstemperatur, der Oxidationsdauer und der Atmosphäre [26,58].

Um den Oxidationsvorgang zu beschreiben, müssen die zwei Themengebiete der physikalischen Chemie: die Thermodynamik und die Kinetik berücksichtigt werden. Erstere definiert, ob die Oxidationsreaktion gemäß Gleichung (1) zwischen Metall und Sauerstoff zur Bildung eines Metalloxides stattfinden kann.



Die Kinetik beschreibt, basierend auf Diffusionsprozessen, den zeitlichen Ablauf des Oxidationsvorgangs und muss aufgrund dessen separat betrachtet werden. Nur unter dem Verständnis und der Einbeziehung beider Themengebiete, der Thermodynamik und der Kinetik, kann der Oxidationsmechanismus beschrieben werden [57].

2.1 Grundlagen der chemischen Thermodynamik der Hochtemperaturoxidation

Gemäß der chemischen Thermodynamik kann die Stabilität eines thermodynamischen Zustandes über die Gibbs'sche freie Enthalpie G bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nach Gleichung (2) beschrieben werden:

$$G = H - TS \quad (2)$$

In Gleichung (2) stellt H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie des Systems dar.

Die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie lässt sich mit dem chemischen Potential μ_i der Komponente i ausdrücken:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

Dabei ist n_i die Molzahl der Komponente i . In allgemeiner Form ist das chemische Potential μ_i wie folgt definiert:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4)$$

In Gleichung (4) charakterisiert μ_i^0 das chemische Potential des Standardzustandes der Komponente i , a_i die Aktivität der Komponente i und R die universelle Gaskonstante (8,314 J/K·mol).

Die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie (ΔG) einer Reaktion (z.B. Oxidation) ist über folgende Beziehung beschrieben:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i \quad (5)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet v_i den vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten einer Komponente i . Produkte einer Reaktion erhalten ein positives Vorzeichen, hingegen weisen Edukte ein negatives Vorzeichen auf.

Aus den beiden Gleichungen (4) und (5) resultiert folgender Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential μ_i sowie der Aktivität a_i der Komponente i :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0 v_i + RT \sum_i v_i \ln a_i \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (7)$$

ΔG^0 bezeichnet die freie Standardreaktionsenthalpie und K_p stellt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei einem konstantem Druck dar.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann eine chemische Reaktion spontan ablaufen, wenn $\Delta G < 0$ gilt. Im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht G ein Minimum und die Änderung der freien Enthalpie beträgt $\Delta G = 0$ [59,60]. Daher ergibt sich für die freie Standardreaktionsenthalpie folgender Zusammenhang zur Gleichgewichtskonstante K_p :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (8)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p für eine beliebige chemische Reaktion gemäß Gleichung (1) entspricht nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_p = \frac{(a_{Me_aO_b})^{\frac{2}{b}}}{(a_{Me})^{\frac{2a}{b}} p_{O_2}} \quad (9)$$

In Gleichung (9) steht p_{O_2} für den Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck. Unter der Annahme, dass das Metall und das Oxid unter den Reaktionsbedingungen reine feste Stoffe sind, betragen deren Aktivitäten per Definition eins und, dass die Sauerstoffaktivität gleich dem Sauerstoffpartialdruck ist, kann unter Einbeziehung von den Gleichungen (8) und (9) der Gleichgewichtspartialdruck für Oxide wie folgt ausgedrückt werden:

$$p_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (10)$$

Die Differenzen der ΔG^0 von Edukt zu Produkt (Differenzen der chemischen Standardpotentiale) können als Triebkraft der Oxidation angesehen werden [57]. Aus Gleichung (10) resultiert die notwendige Voraussetzung für die Bildung eines Oxides, nämlich dass der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung größer sein muss, als der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck des Oxides.

Mithilfe eines sog. Ellingham-Richardson Diagramms lässt sich in grafischer Form die Stabilität von Metallen in umgebenden Reaktionsgasen (z.B. O_2 , N_2) beurteilen. In diesem Diagramm sind die Gibbsschen Standardreaktionsenthalpien verschiedener Metall-Oxidreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht der Reaktion, d. h. der Dissoziationsdruck des Oxides, dargestellt [27].

2.2 Kinetische Grundlagen

2.2.1 Grundlagen der Diffusion

Die Diffusion beruht auf der regellosen, thermischen Bewegung von Teilchen [61]. Infolge von örtlichen Konzentrationsunterschieden in einem System resultiert ein Teilchenstrom, um den Konzentrationsgradienten auszugleichen [62]. Die zugrundeliegende Triebkraft der Diffusion in Feststoffen ist allerdings nicht auf den Abbau des Konzentrationsgradienten zurückzuführen, sondern beruht auf der Minimierung der Gibbsschen freien Enthalpie um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Um in den Gleichgewichtszustand zu gelangen, ist der Abbau des Gradienten des chemischen Potentials notwendig [63].

Mathematisch lässt sich der vereinfachte Fall der diffusionskontrollierenden Diffusion mittels des 1. Fickschen Gesetzes ausdrücken (für den eindimensionalen Fall in x -Richtung):

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

Nach Gleichung (11) ist der Diffusionsstrom J_x , welcher die Anzahl der Teilchen beschreibt, die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche fließen, proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass der Teilchen-transport in Richtung abnehmender Konzentration erfolgt, somit ist der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt. Der Diffusionskoeffizient D ist eine temperatur- und materialabhängige Größe, die beschreibt, mit welcher Geschwindigkeit sich die Teilchen bewegen [62]. Nach dem 1. Fickschen Gesetz wird der Diffusionskoeffizient D als Konstante betrachtet, streng genommen hängt diese Größe jedoch auch mit der Konzentration selbst zusammen. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung und unter der Annahme, dass D konzentrations- und ortsunabhängig ist, lässt sich das 2. Ficksche Gesetz ableiten (Gleichung (12)).

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (12)$$

Mithilfe dessen kann das zeitabhängige Verhalten der Diffusion an einem bestimmten Punkt im System ausgedrückt werden. Die Diffusionskoeffizienten D in Feststoffen sind in der Regel um mehrere Größenordnungen geringer im Vergleich zu denen in Flüssigkeiten [64]. In kristallinen Festkörpern ist die Diffusion aufgrund der Bindungskräfte zwischen den Atomen stark von der Temperatur, der Kristallstruktur sowie den Gitterfehlern abhängig.

2.2.2 Diffusionsprozesse in Festkörpern und Metalloxiden

Die Diffusion in kristallinen Festkörpern beruht auf dem Vorhandensein von Gitterdefekten in Festkörpern. Infolge dieser Defekte kann ein Stofftransport über Platzwechselforgänge von Atomen bzw. Ionen stattfinden.

Kleinere, interstitiell eingelagerte Atome können in die freien benachbarten Zwischengitterplätze springen. Diese Art des Stofftransports wird als interstitielle Diffusion bzw. Zwischengittermechanismus bezeichnet.

Bei der Diffusion von Elementen mit vergleichbarer Atomgröße wie die Gitteratome findet häufig Volumendiffusion nach dem Leerstellenmechanismus statt. Bei diesem Vorgang wechselt ein Atom von seinem regulären Gitterplatz in einen benachbarten unbesetzten Gitterplatz, dadurch verschiebt sich die Leerstelle in die entgegengesetzte Richtung. Die Diffusionsgeschwindigkeit korreliert mit der Konzentration an Leerstellen. Auch wenn die Leerstellen nicht einem idealen Kristallgitter entsprechen, verfügen Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht über eine gewisse Leerstellendichte. Die Leerstellendichte nimmt mit steigender Temperatur nach einer Arrheniusabhängigkeit zu.

Aus thermodynamischer Sicht können Punktdefekte in einem Kristall oberhalb des absoluten Nullpunkts vorhanden sein. Die Entstehung eines Punktdefekts über 0 K in einem idealen Kristall führt sowohl zu einer Erhöhung der inneren Energie als auch der Entropie des Systems. Die Gleichgewichtskonzentration der Defekte wird erreicht, wenn die freie Enthalpie des Systems minimal ist [61]. Aufgrund der zwangsläufigen Existenz von Leerstellen, nimmt der Leerstellenmechanismus eine zentrale Rolle ein.

Zudem sind Phasengrenzen, Korngrenzen und Oberflächen eine Störung der idealen Gitterstruktur. Als Folge der höheren Defektdichte, d.h. niedrigeren Aktivierungsenergie, erfolgt ein schnellerer Stofftransport im Vergleich zur Diffusion im Korninneren (sog. Kurzschlussdiffusion gegenüber der Volumendiffusion). Somit stellen die Grenzen zusätzliche Diffusionspfade mit einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit dar.

Die Diffusionsprozesse in kristallinen Oxiden unterliegen grundsätzlich den gleichen Mechanismen wie in kristallinen Festkörpern. Allerdings beruhen die Transportvorgänge in Oxiden auf der Bewegung von Ionen. Die Oxide sind i. d. R. Ionenkristalle und bestehen aus Kationen und Anionen mit spezifischen, entgegengesetzten Ladungen. Die kristallinen Metalloxide setzen sich aus mindestens zwei Untergittern, einem Kationen- und einem Anionen-Kristallgitter, zusammen.

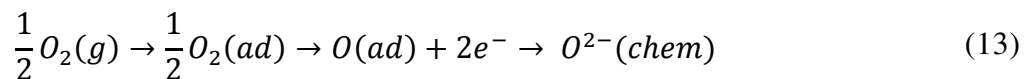
Wenn sich eine porenfreie Oxidschicht gebildet hat und diese das Metall von der Atmosphäre abtrennt, kann das Wachstum der Oxidschicht nur durch die Diffusion der Reaktanten (Metall, Sauerstoff) durch das Oxid ablaufen. Dieser Vorgang ist im Falle schützender Oxidschichten geschwindigkeitsbestimmend. Das Verständnis über das Wachstum der Oxidschicht von Metallen erfordert daher die Kenntnis des vorherrschenden Diffusionsprozesses.

Nach dem Wagnerschen Modell des parabolischen Oxidschichtwachstums, basierend auf einem zweiwertigen MeO -Oxid (Me = Metall, O = Sauerstoff), werden prinzipiell zwei Transportmechanismen zu den Grenzflächen unterschieden, an der die Oxidschicht aufwachsen kann. Findet eine bevorzugte Metallkationendiffusion durch die Oxidschicht

nach außen statt, wächst infolgedessen die Oxidschicht an der Oxid/Atmosphären-Grenzschicht vorwiegend nach außen; Beispiele sind CoO, FeO, Cu₂O und NiO [27]. Dominiert dagegen die Einwärtsdiffusion von Sauerstoffanionen, resultiert ein nach innen gerichtetes Wachstum der Oxidschicht an der Grenzschicht zum Metall; Beispiele sind Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ und ZrO₂ [27]. Die Wachstumsrichtung kann mittels sog. Marker-Experiments nachgewiesen werden [65]. Informationen zu Diffusionsvorgängen können ebenfalls sog. Tracer-Versuche und Isotopenmessungen liefern [66].

2.2.3 Zeitgesetze

Die Oxidationskinetik veranschaulicht die Reaktionsgeschwindigkeit des Oxidationsprozesses. Zu Beginn des Oxidationsprozesses finden die Adsorption und die Dissoziation von Sauerstoff an der Metalloberfläche statt. Ist durch die Anlagerung von Sauerstoff der zur Oxidbildung notwendige, spezifische Sauerstoffpartialdruck erreicht, folgt im nachfolgenden Schritt ein Elektronenaustausch zwischen den Metallatomen und dem aufgespaltenen Sauerstoff (Chemisorption). Die Teilschritte sind in der folgenden Reaktionsgleichung (13) dargestellt [26,58]:



Durch die Phasengrenzreaktion (Chemisorption von Sauerstoff und Ionisation des Metalls sowie der Reaktion der einzelnen Reaktionspartner) findet die Bildung und das Wachstum von Oxidkeimen auf der Oberfläche statt, welche mit der Zeit zu einer Oxidschicht zusammenwachsen.

Experimentell wird die Oxidationsgeschwindigkeit von Legierungen gewöhnlich mittels thermogravimetrischen *in situ* Messungen (siehe Kapitel 4.4) erfasst. Dabei wird kontinuierlich über die Zeit die Massenänderung bezogen auf die ursprüngliche Probenoberfläche aufgezeichnet. Außerdem kann die Änderung der Masse auch in fest definierten, diskreten Zeitintervallen aufgenommen werden (diskontinuierliche Messung). Darüber hinaus können auch die Messungen der Oxidschichtdicke mittels aufwendiger Querschliffuntersuchungen herangezogen werden.

Die Massenänderung resultiert aus der Reaktion der Legierung mit Sauerstoff. Zudem können Abplatzungen der Oxidschicht zu einem plötzlichen Massenverlust beitragen. Der zeitliche Ablauf des Oxidationsprozesses hängt im Wesentlichen von dem Werkstoff und den Versuchsparametern (Atmosphäre, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) ab und kann grundsätzlich nach folgenden kinetischen Gesetzmäßigkeiten untergliedert werden: lineares Oxidationsgesetz, parabolisches Oxidationsgesetz, Durchbruchoxidation, linearer Massenverlust (Abbildung 1).

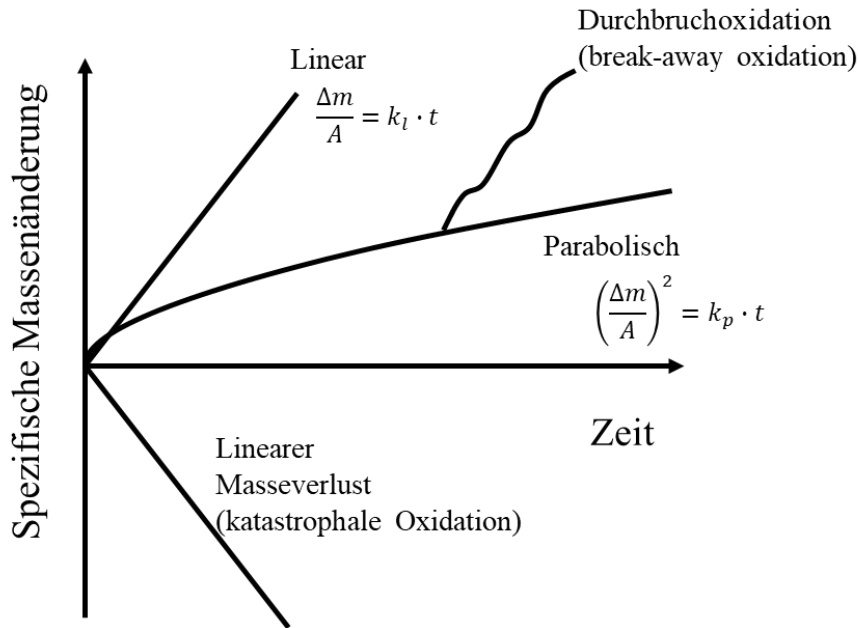


Abbildung 1: Schematische Darstellungen der kinetischen Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation. Abbildung entnommen aus Ref. [27].

Die Oxidationskinetik der meisten Metalle und Legierungen im Temperaturbereich unterhalb von 500°C gehorcht einer logarithmischen Abhängigkeit. Bei höheren Temperaturen lässt sich die Oxidationskinetik durch die oben genannten Zeitgesetze ausdrücken. Für Hochtemperaturanwendungen sollen Legierungen idealerweise dem parabolischen Oxidationsgesetz gehorchen. Nach der parabolischen Oxidation verlangsamt sich der Oxidationsvorgang mit der Zeit. Jedoch kommt er nicht zum Erliegen. Ein parabolisches Zeitgesetz impliziert das Wachstum einer kontinuierlichen, dichten, rissfreien, gut haftenden und schützenden Oxidschicht, welche das Substrat vollständig von der Atmosphäre abschirmt und vor weiteren Oxidationsangriffen schützt. Das Oxidationswachstum wird in diesem Fall durch die Diffusionsgeschwindigkeit eines oder mehrerer Reaktionspartner durch die ausgebildete Oxidschicht bestimmt. Das parabolische Oxidationsgesetz bezogen auf die Massenänderung lautet:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (14)$$

In Gleichung (14) entspricht Δm der Massenzunahme der Probe, A der Probenoberfläche, t der Zeit und k_p der massebezogenen parabolischen Oxidationskonstante, wobei k_p eine Funktion der Temperatur darstellt. Analog lässt sich die Schichtdicke nach dem Tammanschen Zundergesetz aus dem 1. Fickschen Gesetz herleiten, da die Diffusion für das Schichtdickenwachstum maßgeblich ist [27].

$$s^2 = k_p' \cdot t \quad (15)$$

Gemäß Gleichung (16) können die masse- (k_p) und schichtdickenbezogenen (k_p')- Oxidationskonstanten ineinander umgerechnet werden.

$$k_p' = k_p \left(\frac{s \cdot A}{\Delta m} \right)^2 = k_p \left(\frac{V_{Ox}}{\Delta m} \right)^2 = k_p \left(\frac{m_{Ox}}{\rho_{Ox} \cdot \Delta m} \right)^2 \quad (16)$$

In Gleichung (16) definieren V_{Ox} , m_{Ox} und ρ_{Ox} das Volumen, die Masse und die Dichte des Oxides.

Dabei wird Folgendes näherungsweise angenommen:

- $V_{Ox} = s \cdot A$, da das Oxid lediglich in der Dicke wächst und nicht seitlich
- Δm entspricht der aufgenommenen Masse des Sauerstoffs

Infolgedessen können allgemein für ein Oxid M_aO_b (a und b definieren die Stöchiometrie des Oxids; bspw. gilt für Al_2O_3 ; a = 2, b = 3) die Massen m_{Ox} und Δm mittels der relativen Atom- oder Molmassen ausgedrückt werden: $m_{Ox}/\Delta m = M_{Ox}/(b \cdot M_o)$, wobei M_{Ox} die relative Molmasse des Oxides und M_o die relative Atommasse des Sauerstoffs ist.

Unter Einbeziehung dieses Zusammenhangs kann k_p' mithilfe von k_p ausgedrückt werden (Gleichung(17)):

$$k_p' = k_p \left(\frac{M_{Ox}}{\rho_{Ox} \cdot b \cdot M_o} \right)^2 \quad (17)$$

Die lineare Oxidationskinetik, beschreibt einen Oxidationsverlauf mit einer zeitlich konstanten Änderungsrate und deutet auf die Bildung von nicht schützenden Oxidschichten mit hoher Porosität hin. Schnelle Einwärtsdiffusion der Spezies O und N ist möglich, wodurch Oberflächen- oder Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sein können.

Bei der Durchbruchoxidation (engl. Break-away Oxidation) verliert die schützende, nach den parabolischen Gesetzmäßigkeiten wachsende Oxidschicht, nach relativ kurzer Zeit, ihre Schutzwirkung z.B. aufgrund von Rissbildung. Der Sauerstoff erhält direkten Zugang zum Metall. Eine periodische Delamination der Oxidschicht und ein „Ausheilen“ gemäß einer parabolischen Oxidationskinetik führt zu den charakteristischen periodischen Intervallen der Durchbruchoxidation.

Während der Oxidation bestimmter Metalle (Mo, V, W) können je nach Temperaturbereich und Sauerstoffpartialdruck gasförmige Oxide entstehen. Die Abdampfung der Oxide führt zu einem linearen Massenverlust, der als katastrophale Oxidation bezeichnet

wird. Mathematisch lässt sich der Massenverlust mittels eines diffusionskontrollierten Oxidschichtwachstumsterms k_p und einer Verdampfungskonstante k_v ausdrücken:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{k_p}{s} - k_v \quad (18)$$

2.3 Kristallografischer Aufbau von Oxiden mit Rutil-Struktur

Die schützenden Oxide $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 kristallisieren in der Korund-Struktur, wohingegen schützendes SiO_2 eine amorphe (glasartige) Struktur besitzt [57]. Das Oxid TiO_2 gehört zu den nicht schützenden Oxiden, jedoch ist es für dieses Legierungssystem von Relevanz, daher wird im Folgenden die Kristallstruktur näher betrachtet. Das Oxid TiO_2 weist zwei metastabile Modifikationen, Anatas und Brookit, auf. Thermodynamisch stabil ist lediglich die dritte Modifikation mit Rutil-Struktur. Zudem stellt die Rutil-Struktur die wichtigste Kristallstruktur der MeO_2 -Oxide dar.

Der Rutil-Strukturtyp bezeichnet ein tetragonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit dem Pearson-Symbol $tP6$. In der Rutil-Struktur entspricht die Anordnung der Sauerstoffanionen in guter Näherung einer verzerrten und gewellten hexagonalen dichtesten Kugelpackung, in der die Metallkationen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Die Metallkationen bilden ein innenzentriertes tetragonales Gitter aus, wobei jedes Metallkation von sechs Sauerstoffanionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben ist (Koordinationszahl 6), während je drei Metallkationen zu den Sauerstoffanionen trigonal-planar angeordnet sind (Koordinationszahl 3). Daher lässt sich die Rutil-Struktur als eine Reihung von kantenverbundenen MeO_6 -Oktaeder-Ketten betrachten, die mit Kationen in der Mitte der einzelnen Oktaeder parallel zur c-Achse verlaufen. Die Ketten sind über die Ecken der Oktaeder zu einem dreidimensionalem $[\text{MeO}_{6/3}]$ -Netzwerk verknüpft, woraus die Summenformel MeO_2 resultiert [67,68].

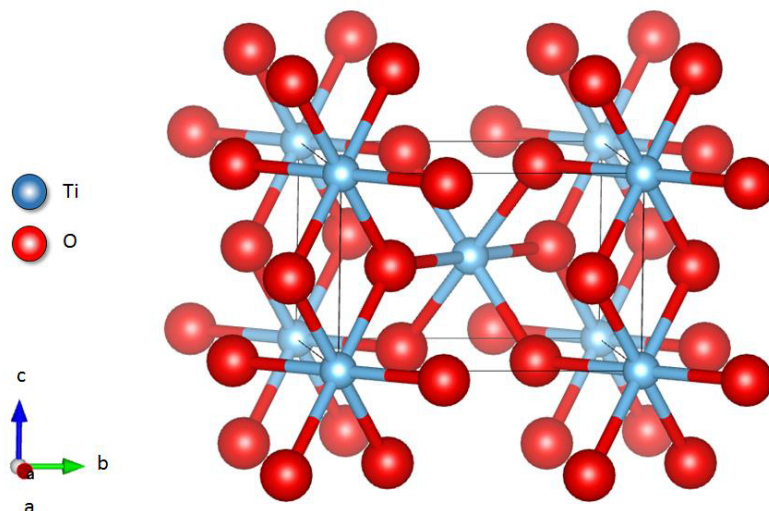


Abbildung 2: Kristallstruktur von Rutil, Kristallografische Daten aus [69]. Schematische Darstellung mittels VESTA Vers. 3.5.8 (Visualisation For Electronic And Structural Analysis)

In dem Oxid TiO_2 besitzt das Kation von Ti die Oxidationsstufe 4+; der ermittelte Ionenradius von Ti beträgt 61 pm [70]. TiO_2 wird als Referenzmodell der Rutil-Struktur betrachtet. Eine Vielzahl refraktärer Mischoxide oder Sb-haltiger Oxide des Verbindungstyps ABO_4 , oder ABCO_6 kristallisieren in der Rutil-Struktur mit statistischer Verteilung der Kationen. In den Verbindungstypen betragen die Wertigkeiten der Kationen: A 3+ (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Rh^{3+}), B 5+ (Ta^{5+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Sb^{5+}) und C 4+ (Ti^{4+}) [71,72]. In arithmetischer Mittelung entsprechen die Kationenwertigkeiten in den Verbindungstypen ABO_4 , und ABCO_6 4+, wie bei dem Referenzmodell von TiO_2 . Zudem wird die Rutil-Kristallstruktur aufgrund der Ionenradienverhältnisse durch die Kombination von mittelgroßen und relativ kleinen Kationen im Vergleich zum Ionenradius von Ti^{4+} begünstigt. Die Ionenradien der Kationen in den Mischoxiden mit Rutil-Struktur liegen zwischen 54 pm bis 76 pm [71,72]. In Tabelle 1 ist eine Übersicht der relevanten Ionenradien der Kationen in den Mischoxiden mit Rutil-Struktur gegeben. Die unterschiedlichen Ionenradien bewirken eine Zunahme der Gitterparameter im Vergleich zu TiO_2 mit $a = 4,59 \text{ \AA}$ und $c = 2,96 \text{ \AA}$ [71,72].

Tabelle 1: Ionenradius bei entsprechender Ladung von 3+-, 4+- und 5+-wertigen Kationen in pm. Werte entnommen aus Ref. [70].

Element	Ionenradius bei entsprechender Ladung in pm		
	3+	4+	5+
Al	54		
Cr	62		
Fe	65		
Ga	62		
Rh	67		
Ti	67	61	
Ta	72	68	64
Nb	72	68	64
V			54
Sb	76		

2.4 Fehlordnung in Metalloxiden

Die Diffusionsmechanismen und die Diffusionsgeschwindigkeit sind stark von den Punktdefekten und deren Konzentrationen in den Oxiden abhängig. Die Kenntnisse über die Defektarten und Defektstrukturen ist wiederum Voraussetzung für das Verständnis des vorliegenden Mechanismus des Oxidschichtwachstums. Die Defektstruktur definiert nach Bürgel et al. alle punktförmigen Gitterfehler sowie elektronischen Defekte in Form von zusätzlichen Elektronen oder Defektelektronen innerhalb des Ionenkristalls [27]. Die Triebkraft des Diffusionsvorganges ist der Konzentrationsgradient zwischen Metall/Oxid-Grenze und der Oxid/Gas-Oberfläche. Dies entspricht der freien Bildungsenthalpie des Oxids. Im Oxidgitter können punktförmige Gitterfehler oder elektronische Defekte, unter

Einhaltung der Elektroneutralitätsbedingung, auftreten. Aufgrund dessen existieren mehrere Varianten von Punktdefekten in einem Oxid, um die Elektroneutralität zu gewährleisten. Allgemein kann ein Oxid mit der Stöchiometrie MeO gemäß der Nomenklatur nach Kröger [73] folgende Punktdefekte aufweisen [26]:

V_M''	Kationenleerstelle
M_i^{**}	Kationen auf Zwischengitterplatz
V_O^{**}	Anionenleerstelle
O_i''	Anion auf Zwischengitterplatz
e'	frei verfügbares Elektron im Zwischengitter
h^\bullet	Elektronenloch im Valenzband

Der hochgestellte Akzentstrich in der Nomenklatur steht für ein negativ geladenes Teilchen, wohingegen der hochgestellte Punkt einer positiven Ladung entspricht. Die Anzahl der hochgestellten Zeichen steht für die Wertigkeit des Ions.

Wenn Oxide nicht die gleichen Konzentrationen an komplementären Punktdefekten aufweisen, resultiert daher zwangsläufig eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung. Allerdings gilt die Elektroneutralitätsbedingung, da die Defektstrukturen sowohl Gitterdefekte als auch elektronische Defekte beinhalten. Eine exakte Stöchiometrie ist nur unter bestimmten physikalischen Bedingungen möglich. Infolge der stöchiometrischen Abweichungen und der dominierenden Defektstruktur entstehen Halbleitereigenschaften. Da die meisten Oxide mehrere Defektarten beinhalten können, ist eine genaue Kategorisierung häufig nicht möglich.

Bei stöchiometrischer Abweichung aufgrund eines Metalldefizits ($Me_{1-\delta}O$) (δ repräsentiert die Abweichungen von der Stöchiometrie) oder einem Sauerstoffüberschuss ($MeO_{1+\delta}$), treten p-Halbleitereigenschaften auf, da die äquivalente Anzahl an positiven Ladungen fehlt. Ein Metalldefizit, basierend auf Kationenleerstellen, führt zu einer Entstehung von Elektronenlöchern im Valenzband (Defektelektronen). Durch Sauerstoffanionen auf Zwischengitterplätzen resultiert ein Sauerstoffüberschuss. Klassische Vertreter der p-Leiter mit Kationenleerstellen und damit ein Oxidschichtwachstum, bestimmt durch die Metaldiffusion, sind beispielweise die Oxide Cu_2O , NiO und Li_2O [26].

Im Gegensatz dazu sind n-Halbleitereigenschaften auf einen Metallüberschuss ($Me_{1+\delta}O$) oder einem Sauerstoffdefizit ($MeO_{1-\delta}$) zurückzuführen. Die Kationen im Ionenzwischengitter generieren einen Metallüberschuss. Das bekannteste Beispiel eines n-Halbleiters mit Metallüberschuss stellt ZnO dar. In diesem Oxid existieren Zn^\bullet Zwischengitterkationen im Ionengitter [74].

Alternativ können n-Halbleitereigenschaften auch durch ein Sauerstoffdefizit, infolge Leerstellen im Anionengitter verursacht werden. Bei Oxiden kann dies durch das Herauslösen und anschließender Verdampfung eines Sauerstoffanions resultieren. Dabei

kompensieren zwei frei verfügbare Elektronen im Zwischengitter die Ladung der Leerstelle im Anionengitter.

Charakteristisch für eine ($MeO_{1-\delta}$) Stöchiometrie eines n-Halbleiters ist das Oxid TiO_2 . Die vorliegenden Punktdefekte in dem Oxid sind überwiegend Sauerstoffleerstellen. Zum anderen liegen Zwischengitterkationen vor. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird aufgrund der Anisotropie der Rutil-Struktur (Reihung von Oktaedern parallel zur c-Achse) entlang der c-Achse begünstigt [58]. Parameter wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck sowie weitere Randbedingungen beeinflussen die Diffusionsmechanismen.

Der k_p -Wert ist proportional zur Defektkonzentration und damit zur stöchiometrischen Abweichung. Die für die Hochtemperaturanwendung relevanten Oxide Al_2O_3 und Cr_2O_3 zeichnen sich neben einer hohen homologen Temperatur auch durch eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung aus. Folglich enthalten diese Oxide nur wenige Ionendefekte, woraus niedrige Diffusionsraten in diesen Oxiden und eine geringe Wachstumsrate der Oxidschicht resultieren [27].

Aufgrund hoher Keimzahlen zu Beginn der Oxidation bildet sich oft eine feinkörnige Oxidschicht aus. In Cr_2O_3 -Oxidschichten ist die Diffusion von Anionen und Kationen entlang von Korngrenzen ungefähr gleich groß. Aufgrund dessen resultiert ein Wachstum innerhalb der Oxidschicht, welches zu Spannungen und Rissbildung führen kann [27].

Cr_2O_3 besitzt bei Temperaturen oberhalb von $1000^\circ C$ und einem geringen Sauerstoffpartialdruck n-Halbleitereigenschaften (Punktdefekte sind Zwischengitterkationen) und bei einem nahezu atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck ein p-Halbleiterverhalten (Kationenleerstellen) [75–77]. Darüber hinaus kann unter der Annahme des Gleichgewichtszustands für thermisch gewachsenes Chromoxid auf reinem Cr-Substrat angenommen werden, dass der Selbstdiffusionsprozess von Cr an der Oxid-Substrat-Grenzfläche durch Cr-Zwischengitterkationen kontrolliert wird, während die Diffusion an der Gas/Oxidschichtgrenzfläche durch Kationenleerstellen bestimmt wird [75–77].

Der Oxidationsmechanismus von Al_2O_3 wird in der Literatur kontrovers diskutiert [26,27,78,79]. Beispielsweise bilden sich während der transienten Oxidation von Ni-Al Legierungen metastabile Al_2O_3 -Phasen (γ , δ oder θ) aus. Nach kurzer Zeit findet der Übergang dieser metastabilen Phasen in das stabile α - Al_2O_3 statt. Dies führt zu einer deutlichen Verringerung der Wachstumsrate und Veränderung der Oxidmorphologie [26,79]. Es hat sich gezeigt, dass die Übergangsaluminiumoxide primär durch die Auswärtsdiffusion von Kationen, während α -Aluminiumoxid primär durch den Einwärts-transport von Sauerstoff entlang der Oxidkorngrenzen wachsen. Die Zugabe von Cr zu Ni-Al Legierungen beschleunigt die Umwandlung zu α - Al_2O_3 , da Cr_2O_3 als Keimbildungsstelle dient, wodurch ein feinkörnigeres α - Al_2O_3 resultiert, das geringfügig schneller wächst als auf Ni-Al Legierungen [26].

Zudem wird in der Literatur diskutiert, ob in Al_2O_3 -Oxidschichten möglicherweise der Elektronentransport den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschnitt darstellt, weil dieser Vorgang langsamer abläuft als der Ionentransport. Das Wachstum der Al_2O_3 -Oxidschicht erfolgt überwiegend von der Grenzschicht Oxid/Metall nach innen gerichtet [27].

Nach der Wagner-Hauffe-Valenzregel [80] läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit der Mischkristalloxide durch Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten, sogenannte aliovalente Ionen, verändern, da die Konzentration der Punktdefekte beeinflusst wird. Zum Beispiel resultiert durch die Dotierung von TiO_2 mit Ta_2O_5 unter Einhaltung der Neutralitätsbedingung, eine abnehmende Oxidationsgeschwindigkeit von Ta-haltigen Ti-Legierungen, da die Dotierung von TiO_2 (mögliche Bildung einer Anionenleerstelle nach Kofstad [37]: Gleichung (19)) zu einer Reduktion der Anionenleerstellen führt (Gleichung (20)), infolgedessen die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff abnimmt [81].

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (19)$$

$$V_O^{\bullet\bullet} + Ta_2O_5 = 2Ta_{Ti}^{\bullet} + 5O_o \quad (20)$$

Die ersten fundamentalen Einschätzungen der Defektkonzentrationen mithilfe der Defektgleichungen gehen auf Carl Wagner zurück [26]. Die Konzentration der Punktdefekte ist maßgeblich vom Sauerstoffpartialdruck abhängig und kann mittels des Massenwirkungsgesetz ermittelt werden [26]. Zudem ist es möglich über Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten auf die Defektkonzentrationen zu schließen. Nach der von Kofstad und Anderson vorgeschlagenen Messmethode kann die Defektkonzentration, die Entropie sowie die Enthalpie für die Bildung von Sauerstoffleerstellen (unter der Annahme, dass das Sauerstoffanion die Oxidationsstufe -2 besitzt) aus TGA-Daten als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks bestimmt werden [82,83]. Anstelle der TGA-Daten kann ebenfalls die Oxidschicht herangezogen werden.

2.5 Spannungen in Oxiden

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Volumina zwischen dem Metall, aus dem sich das Oxid bildet, und dem Oxid selbst, können Spannungen durch eine eingeschränkte Ausdehnung entstehen. Die auftretenden Spannungen können zu einer Verformung des Substrats oder des Oxides führen. Wird die maximale Festigkeit überschritten, kann es zur Rissbildung kommen.

Pilling und Bedworth haben 1923 ein einfaches Kriterium, das sog. Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBR, engl. Pilling-Bedworth-Ratio) postuliert, um zu bewerten, ob sich eine schützende Oxidschicht ausbilden kann. Das Modell basiert auf einer Oxidschicht, die aufgrund der Sauerstoffeinwärtsdiffusion nach innen wächst und stellt das Verhältnis zwischen dem molaren Volumen des Oxides V_{ox} zum molaren Volumen des Metalls V_{Me} über folgende Beziehung dar [27]:

$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_{Me}} \quad (21)$$

Für ein Verhältnis von $PBR < 1$ entstehen Zug-Wachstumsspannungen parallel zur Oberfläche, die beim Überschreiten der Zugfestigkeit des Oxides zu einem Aufreißen der

Oxidschicht führen. Das Resultat ist eine poröse und nicht schützende Oxidschicht. Ein solches Verhalten tritt nur bei Alkali- und Erdalkalimetallen auf.

Ein Verhältnis von $PBR > 1$ wird allgemein bei allen gängigen Hochtemperaturoxiden beobachtet. Zwischen Metall und Oxid resultieren Druck-Wachstumsspannungen. Geringe Druckspannungen besitzen einen positiven Einfluss auf die Oxidschicht. Sie sind notwendig, damit sich eine schützende und haftende Oxidschicht ausbilden kann. Ein $PBR \gg 1$ wirkt sich hingegen nachteilig auf die Oxidschicht aus. Aufgrund der vorherrschenden Spannungen kann es zum Abheben, Ausreißen oder sogar zu Abplatzungen der Oxidschicht kommen, wodurch der Sauerstoff direkten Zugang zum nicht oxidierten Metall hat.

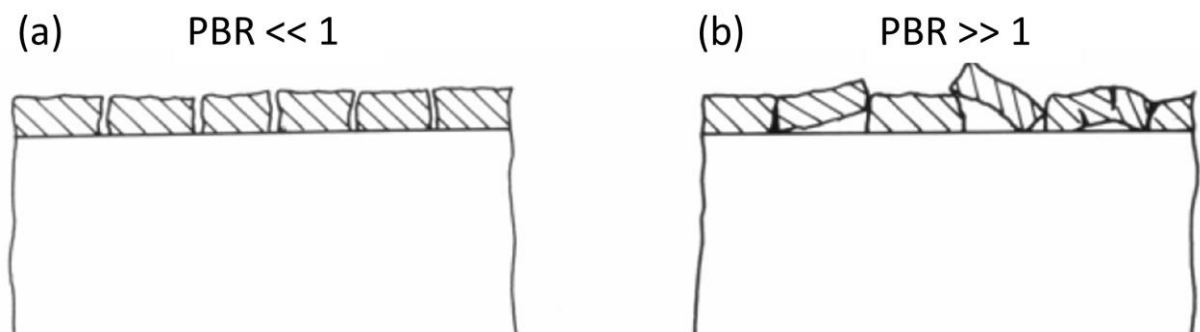


Abbildung 3: Schematische Darstellungen der nicht schützenden Oxidschicht nach der Pilling-Bedworth-Regel: (a) $PBR \ll 1$, (b) $PBR \gg 1$. Abbildung entnommen aus Ref. [27].

Die Bewertung des Pilling-Bedworth-Verhältnisses ist eher qualitativ zu betrachten, da der reale Oxidationsprozess sehr komplex ist. Verschiedene Einflussfaktoren, wie beispielsweise Radian an Rändern, die Atmosphäre (Sauerstoffpartialdruck, Temperatur), Phasen- und Korngrenzen, bleiben in diesem einfachen Modell unberücksichtigt. Zudem wachsen zahlreiche Oxide über einen kationenauswärtsdiffusionsdominierten Oxidationsmechanismus, für den das Modell keine Gültigkeit besitzt.

3 LITERATURKENNTNISSTAND

In diesem Kapitel wird zunächst allgemein das Hochentropielegierungskonzept unter dem metallphysikalischen Aspekt vorgestellt. Dann wird ein genereller Überblick über die Vorarbeiten zur Mikrostruktur und zum Oxidationsverhalten im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al gegeben. Im Vordergrund stehen die Hochtemperaturoxidationseigenschaften. Anschließend folgt ein Literaturüberblick über das Oxidationsverhalten und charakteristische Oxidationsmechanismen von Hochentropielegierungen sowie ein Vergleich des Oxidationswiderstandes der Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al mit anderen Hochentropielegierungen. Als letztes wird ein Überblick über die Oxidationsschutzwirkung von relevanten komplexen Mischoxiden mit Rutil-Struktur gegeben.

Die bisherigen veröffentlichten Oxidationsstudien zu Hochentropielegierungen variieren stark in ihren Versuchsbedingungen. Es kristallisiert sich heraus, dass der Vergleich der Massenänderungen der publizierten Hochentropielegierungen nach 20h bei 1000°C einen sehr guten Gesamtüberblick liefert. Einen umfassenden Vergleich des Oxidationsverhaltens von Hochentropielegierungen, bei den in dieser Arbeit ausgewählten Versuchsbedingungen (1200°C/24h) aufzustellen, ist nicht möglich, da lediglich vier Studien das Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen bei einer Temperatur von 1200°C mit unterschiedlichen Versuchszeiten untersucht haben. Diese Studien werden in dem Kapitel *Zusammenfassende Diskussion* aufgeführt und im Zusammenhang mit den eigenen Ergebnissen diskutiert.

3.1 Legierungskonzept der Hochentropielegierungen

Die Grundidee für die Entwicklung von Hochentropielegierungen resultiert aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik für ein System bei konstantem Druck und Temperatur, wonach die Ausbildung einer ungeordneten Mischkristallphase aufgrund der damit verbundenen hohen Mischungsentropie begünstigt ist. Das System strebt den thermodynamischen Gleichgewichtszustand an. Dieser ist erreicht, wenn die freie Enthalpie G minimal ist. Die Entstehung eines Mischkristalls aus mehreren metallischen Elementen kann aus thermodynamischer Sicht mittels der Änderung der freien Enthalpie eines Mischungsvorgangs ΔG_{mix} gemäß Gleichung (22) beschrieben werden:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (22)$$

In Gleichung (22) entspricht ΔH_{mix} der Mischungsenthalpie, T der Temperatur in Kelvin und ΔS_{mix} der Mischungsentropie der festen Lösung. Im Folgenden wird nur der Anteil der Konfigurationsentropie als Mischungsentropie betrachtet. Nach Ludwig Boltzmann kann die Mischungsentropie ΔS_{mix} nach Gleichung (23) mittels der universellen Gaskonstante R und des Molenbruchs x_i der Komponente i ausgedrückt werden:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln x_i \quad (23)$$

Wenn alle n Elemente im System in gleicher Konzentration vorliegen (Gleichung (24)), erreicht die Mischungsentropie den maximalen Wert $R \cdot \ln(n)$ in der Lösungsphase.

$$x_1 = x_2 = \dots = x_n \quad (24)$$

Eine hohe Mischungsentropie ΔS_{mix} reduziert besonders bei hohen Temperaturen die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} und begünstigt somit die homogene Lösung. Weil die Mischungsentropie ΔS_{mix} von intermetallischen Phasen (komplexe, geordnete Phasen und damit ein höherer Ordnungsgrad) erheblich geringer ist und die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} der geordneten intermetallischen Phase und des homogenen Mischkristalls nahezu gleich groß sind, werden aus thermodynamischer Sicht die homogenen Phasen stabilisiert und die intermetallischen Phasen gehemmt. Da die Mischungsentropie ΔS_{mix} in äquimolaren Legierungen mit steigender Anzahl an Elementen logarithmisch zunimmt, sind nach Yeh et al. mindestens fünf verschiedene Basiselemente notwendig, um den ungeordneten Mischkristall zu begünstigen (Abbildung 4) [84]. Es sei jedoch anzumerken, dass das oben beschriebene Konzept nur für die sog. reguläre Lösung unter bestimmten Voraussetzungen gilt, reale Lösungen weisen erhebliche Abweichungen von dem Modell auf [85].

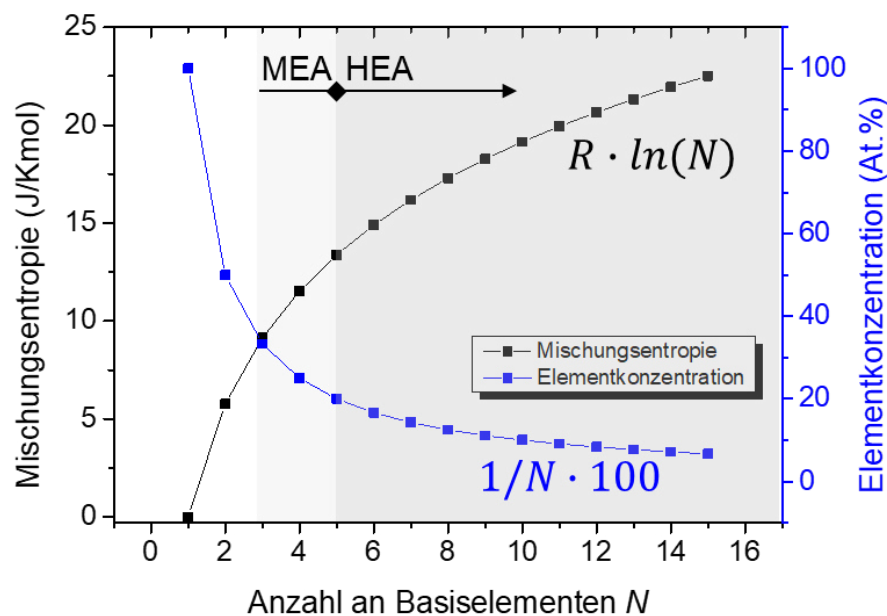


Abbildung 4: Mischungsentropie (schwarz) und die dazugehörige Elementkonzentrationen (blau) über der Anzahl der Basiselemente n . Abbildung entnommen aus Ref. [46].

Zahlreiche Studien konnten belegen, dass dieser Ansatz zu allgemein ist und dass vielmehr die Kombination der Elemente sowie die Elementkonzentrationen entscheidend für die Phasenausbildung sind. [86,87].

Die ursprünglichen Grundeffekte des neuen Legierungskonzepts lassen sich in vier Kategorien untergliedern; allerdings sind die meisten im Laufe der Zeit widerlegt worden.

- (i) Hohe Mischungsentropie: Wie bereits zuvor erläutert, sollen die geordneten intermetallischen Phasen unterdrückt werden und sich einphasige Mischkristalle ausbilden [88]. Jedoch konnte sowohl mittels thermodynamischer Berechnungen als auch experimenteller Studien belegt werden, dass der Einfluss der Mischungsenthalpie überwiegt und die Auswahl der Basiselemente sowie die Elementkonzentrationen entscheidend für die Phasenausbildung sind [86,87].
- (ii) Starke Gitterverzerrung: Die Vielzahl der Elemente mit meist unterschiedlichen Atomradien im ungeordneten Mischkristall führt zu einer starken Gitterverzerrung und damit zu einer hohen Festigkeit (Mischkristallverfestigung) [88].
- (iii) Cocktail-Effekt: Durch die Mischung der verschiedenen Elemente können neue unerwartete Eigenschaften auftreten, die bei den einzelnen Elementen getrennt voneinander betrachtet nicht zur Geltung kommen. Beim Cocktaileffekt handelt es sich um die Gesamtwirkung von Zusammensetzung, Struktur und Mikrostruktur [88].
- (iv) Langsame Diffusion: Die Diffusions- und Phasenumwandlungskinetik in Hochentropielegierungen soll langsamer als in konventionellen Legierungen sein. In Hochentropielegierungen sind die benachbarten Atome jedes Gitterplatzes oft unterschiedlich. Der Unterschied in der lokalen Atomkonfiguration soll zu lokal unterschiedlichen Bindungsenergien und damit zu einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit führen [88]. Die Ergebnisse zeigen, dass die langsame Diffusion von refraktären Legierungselementen eine große Chance für die Entwicklung einer Vielzahl von kinetisch stabilen Mikrostrukturen in Hochentropielegierungen bietet und somit eine anwendungsorientierte Optimierung der Eigenschaften ermöglicht [15]. Divinski et al. demonstriert, dass die langsame Diffusion nicht pauschalisiert werden kann, vielmehr hängt die Diffusion stark von den Elementen, der Matrix und den Elementkonzentrationen ab [89,90].

3.2 Klassifizierung refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen

Die insbesondere von der Luft- und Raumfahrt motivierte Entwicklung von Hochentropielegierungen für Hochtemperaturstrukturanwendungen kann in zwei Gruppen eingeteilt werden: (i) TM HEAs (TM engl. Transition Metals), d.h. 3D-Übergangsmetallbasierende Hochentropielegierungen, und (ii) RHEAs, d.h. Hochentropielegierungen [14,17] auf Basis vom refraktären Elementen.

Nach der klassischen Definition sind Refraktärmetalle (RMs) (engl. Refractory Metals), Elemente mit einer krz-Kristallstruktur (Strukturbericht A2, W-Prototyp), die einen Schmelzpunkt von über 2000°C aufweisen [91]. Typischerweise sind in refraktären Hochentropielegerungen die RMs Wolfram, Tantal, Niob und Molybdän enthalten [15]. Neben dem hohen Schmelzpunkt zeichnen sich RMs durch eine hohe Hochtemperaturfestigkeit aus. Allerdings weisen einige RMs eine hohe Dichte auf (Ta, W) und/oder zeigen Spröd-Duktil-Übergänge oberhalb der Raumtemperatur (Mo, W). Darüber hinaus stellt die unzureichende intrinsische Oxidationsbeständigkeit reiner RMs einen gravierenden Nachteil dar. Zusätzlich werden oft die hochschmelzenden Übergangsmetalle Zr, V, aber auch Ti, Cr, hinzulegiert, um die Eigenschaften zu verbessern [15]. Ferner wurde eine weitere Legierungskategorie, die sog. refraktären kompositionell komplexe Legierungen (RCCAs) (engl. Refractory Compositionally Complex Alloy), eingeführt, welche von der strengen HEA-Definition abweicht. RCCAs können aus drei oder mehreren Basiselementen in nicht äquimolarer Zusammensetzung bestehen, wobei der überwiegende Anteil refraktäre Elemente sind. RCCAs, welche zudem Al enthalten, können aufgrund der Element-Kombination (W, Ta, Nb oder Mo)-Al-(Ti,Zr) eine zweiphasige Mikrostruktur mit einer geordneten krz-Phase (Strukturbericht B2, CsCl-Prototyp) und einer ungeordneten krz-Phase (Strukturbericht A2, W-Prototyp) aufweisen. Diese Mikrostruktur kann so eingestellt werden, dass sie dem γ/γ' -Gefüge von Nickelbasissuperlegierungen bemerkenswert ähnlich ist. Allerdings zeigen die RCCAs meistens ein sprödes Verhalten bei Raumtemperatur [15,92].

Der Hauptanreiz bestand darin, neue Werkstoffe zu entwickeln, die ein herausragendes Hochtemperaturwerkstoffeigenschaftsportfolio besitzen. Die in den letzten Jahren durchgeführten intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der RHEAs/RCCAs zeigen in der Tat ein erhebliches Potenzial zur Erhöhung der Einsatztemperatur und/oder der Festigkeit im Vergleich zu Nickelbasissuperlegierungen. Einige RHEAs/RCCAs zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften bei Temperaturen über 1200°C aus [14,15,21,22], allerdings stellt die unzureichende Oxidationsbeständigkeit der meisten RHEAs/RCCAs einen signifikanten Schwachpunkt dar [23–25].

3.3 Literaturkenntnisstand zum Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al

3.3.1 Grundidee des Legierungsdesigns Ta-Mo-Cr-Ti-Al

Die Auswahl der Basiselemente des System Ta-Mo-Cr-Ti-Al zielt auf die Entwicklung neuer Werkstoffe ab, welche die Einsatztemperaturen der bisher eingesetzten Nickelbasissuperlegierungen übersteigen sollen. Erreicht werden soll eine herausragende Kombination aus den Eigenschaften, wie einer hohen Schmelztemperatur, Hochtemperaturfestigkeit, Bruchzähigkeit, Duktilität bei Raumtemperatur sowie Ermüdungs- und Oxidationsbeständigkeit bei einer geringen Legierungsdichte [46]. Mikrostrukturell soll eine zweiphasige Mikrostruktur, ähnlich denen von Nickelbasissuperlegierungen, etabliert werden. Die Matrix soll aus einem ungeordneten krz-Mischkristall bestehen, in der kohärente, fein verteilte krz-Ausscheidungen mit geordneter Kristallstruktur vorhanden sind.

Um eine hohe Schmelztemperatur und eine hohe Festigkeit zu gewährleisten, wurden die beiden hochschmelzenden refraktären Elemente Ta und Mo ausgewählt [46]. Da der Hochtemperaturoxidationswiderstand dieser beiden refraktären Elemente sehr gering ist, wurden nach dem klassischen Legierungskonzept zur Passivierung der Legierung die Elemente Cr und Al hinzugefügt [46]. Durch die Zugabe der beiden Elemente könnte der Synergieeffekt genutzt werden, wodurch bei niedrigen Elementkonzentrationen die Bildung einer schützenden Al_2O_3 - oder Cr_2O_3 -Oxidschicht begünstigt wird [27,37].

Die beiden Elemente Ti und Al tragen aufgrund ihrer sehr geringen Dichte, im Vergleich zu den refraktären Metallen (Tabelle 2), zu einer deutlichen Dichtereduzierung der Legierung bei [46]. Zudem besitzt Al die Eigenschaft, die geordnete krz-Phase im ternären System Ti-Al-X (mit X = Ta und Mo) gezielt zu fördern. Dies kann genutzt werden, um eine zweiphasige Mikrostruktur einzustellen, mit dem Ziel, hervorragende Hochtemperatureigenschaften der Legierung zu erreichen [47,48,93].

Tabelle 2: Eigenschaften der reinen Elemente in dem System Ta-Mo-Cr-Ti-Al, nach Ref. [70]. Die Eigenschaften beziehen sich auf die Raumtemperatur. Tabelle entnommen aus Ref. [46].

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

3.3.2 Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften

Der Literaturkenntnisstand in Kapitel 3.1 verdeutlicht, dass das Konzept der Hochentropielegierungen zu einschränkend ist und sowohl die Größe der Bildungsenthalpie der Fremdphasen als auch die chemische Zusammensetzung ausschlaggebend für die Bildung einphasiger, ungeordneter Legierungen sind. Daher können im System je nach Legierungszusammensetzung unterschiedliche Mikrostrukturen resultieren.

In Untersuchungen zur äquimolaren TaMoCrTiAl-Legierung und äquimolaren MoCrTiAl-Legierung wurde festgestellt, dass ein Phasenübergang der 2. Ordnung von einer bei hohen Temperaturen ungeordneten krz-Kristallstruktur (Strukturbericht A2, W-Prototyp) zu einer bei niedrigen Temperaturen geordneten krz-Kristallstruktur (Strukturbericht B2, CsCl-Prototyp) stattfindet [94,95]. Oberhalb der Ordnungsumwandlungstemperatur liegt eine makroskopisch beobachtbare plastische Verformbarkeit vor. Unterhalb des Spröd-

Duktil-Übergangs weisen die Legierungen mit geordneter krz-Kristallstruktur ein sprödes Verhalten auf. Mikroskopisch betrachtet besitzen die MoCrTiAl-Legierung sowie die TaMoCrTiAl-Legierung bei Raumtemperatur eine Matrix mit B2-Kristallstruktur. Im Falle von MoCrTiAl wurden die thermischen Antiphasen-Domänengrenzen (APDBs, engl. Anti-phase Domain Boundaries) zwischen den B2-Domänen eingehend charakterisiert. Die vorliegenden Informationen führen zu der Annahme, dass die Schmelze in einer A2-Struktur kristallisiert. Bei einer kritischen Temperatur von circa 990°C findet durch Kurzstreckendiffusion innerhalb der Längenskala einer Einheitszelle ein Phasenordnungsübergang zur B2-Struktur statt. Während dieses Übergangs werden die thermischen APDBs gebildet [94]. Zudem zeigt die TaMoCrTiAl-Legierung aufgrund der Elementkombination Ta und Cr die spröde, intermetallische Laves-Phase [41]. Nach der Wärmebehandlung bei 1400°C/20h treten drei Modifikationen (Strukturbericht C14, MgZn₂-Prototyp; Strukturbericht C15, MgCu₂-Prototyp; Strukturbericht C36, MgNi₂-Prototyp) der Laves-Phase Cr₂Ta auf. Der ermittelte Volumenanteil der Laves-Phasen beträgt 20 Vol.% [41]. F. Müller legt auf Basis von Auslagerungsversuchen an der TaMoCrTiAl-Legierung dar, dass die C14 sowie die C36 Modifikation metastabile Phasen sind, welche sich während des Abkühlvorgangs bilden [46,95]. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass Langzeitauslagerungsversuche bei der berechneten Temperatur von 700°C von mehr als 800h für die vollständige Umwandlung in die stabile Laves-Phase mit C15 Struktur notwendig sind [46,95]. Neben der Laves-Phase und der B2-Phase konnte bei der dreiphasigen TaMoCrAl-Legierung die A15-Phase Mo₃Al beobachtet werden [41]. Das Auftreten dieser Phase kann auf die hohen Konzentration der Elemente Mo und Al zurückgeführt werden [41].

Auf Basis der thermodynamischer Berechnungen und der experimentellen Erkenntnisse, wird geschlussfolgert, dass die Elemente Cr und Al entscheidend für die Ausscheidung der intermetallischen Phasen sind [46]. Die Bildung intermetallischer Phasen aus den Elementen Ta, Mo und Ti ist auszuschließen [46]. Untersuchungen an der 30Ta20Mo50Ti-Legierung (At.%) bestätigen einen ungeordneten krz-Mischkristall [46].

In dieser Arbeit zugrundeliegenden Verbundprojekt wurden auf Basis eigener thermodynamischen Berechnungen die TaMo8CrTi15Al-Legierung und die TaMo8CrTi10Al-Legierung vom Projektpartner hergestellt, um den Einfluss von Al auf die Reihenfolge der Phasenumwandlungen und der Ordnungseinstellungen zu untersuchen [48]. Aufgrund der reduzierten Cr-Konzentrationen besitzen die Legierungen einen vernachlässigbaren Phasenanteil (kleiner als 0,03 Vol.%) an Laves-Phase [48,49].

Die Legierung TaMoTi8Cr15Al zeigt einen kontinuierlichen Phasenübergang von A2 zu B2, welcher zu einer einphasigen B2-Matrix mit segregierten Flächendefekten, ähnlich der APDBs im Falle von der äquimolarem TaMoCrTiAl-Legierung führt [48]. Bei etwas niedrigeren Temperaturen findet zudem eine Phasenseparation statt, wodurch eine B2-Matrix mit segregierten Flächendefekten und quaderförmigen A2-Ausscheidungen entsteht [48].

Demgegenüber kann bei der TaMoTi8Cr10Al-Legierung ein diffusionskontrollierter, diskontinuierlicher Ausscheidungsprozess durch Keimbildung und Wachstum mit einer scharfen, beweglichen Grenzfläche nachgewiesen werden [49]. Die Reaktion führt zum

Vorliegen von Nanometer-großen B2-Ausscheidungen in einer kontinuierlichen A2-Matrix bei Raumtemperatur nach der Abkühlung im Ofen [48].

Im Vergleich der Legierungseigenschaften mit denen der konventionellen Nickelbasis-superlegierung CMSX-4 (Schmelztemperatur $\approx 1400^\circ\text{C}$, Dichte $8,9 \text{ mg/cm}^3$ [46]) weist die Legierung TaMo8CrTi10Al (Schmelztemperatur $\approx 2200^\circ\text{C}$, $9,8 \text{ mg/cm}^3$ [48]) aufgrund des großen Refraktärmetallanteils eine höhere Schmelztemperatur aber auch eine um circa $0,9 \text{ mg/cm}^3$ höhere Dichte auf. Die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften stehen noch aus. Aufgrund der Mikrostruktur könnten sich widersprechende Eigenschaften ergeben, d.h. erwartet wird eine hohe Duktilität und Festigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen unter 600°C . Dass eine solche Mikrostruktur mit B2-Ausscheidungen in einer kontinuierlichen A2-Matrix eine hohe Festigkeit, sowie eine ausreichende Duktilität bei Raumtemperatur (Druckstreckgrenze circa 1700 MPa, wahre Dehnung mehr als 60%) und bei 600°C (Druckstreckgrenze circa 1600 MPa, wahre Dehnung circa 15%) besitzen kann, bewiesen Soni et al. mit der Hochentropielegierung 11Al22Nb13Ta28Ti5V21Zr (At.%) [96].

3.3.3 Oxidationsverhalten

Das Hochtemperaturoxidationsverhalten der TaMoCrTiAl-Legierung sowie weiterer verschiedener Legierungsvarianten (30Ta20Mo50Ti (At.%), MoCrTiAl, TaMoCrAl, TaMoCrTiAl1Si) wurden in umfangreichen Studien von Müller et al. untersucht [41,46,50,95,97–99]. Hauptaugenmerk bei den Versuchen lag auf dem Temperaturbereich von 900 bis 1100°C und einer Versuchsdauer von 48h bis 100h. Nur die TaMoCrTiAl-Legierung wurde darüber hinaus in einem breiten Temperaturfenster von 500 bis 1500°C [50] und unter einer längeren Oxidationszeit, von bis zu 300h bei 1000°C untersucht [41]. Es fanden keine Versuche bei 1200°C statt. Zur Aufklärung des Oxidationsmechanismus der TaMoCrTiAl-Legierung sind gezielt, ausgehend von TaMoCrTiAl, die Basiselemente Cr und Al (30Ta20Mo50Ti), Ta (MoCrTiAl) sowie Ti (TaMoCrAl) entfernt worden [46]. Die 30Ta20Mo50Ti-Legierung bildet im Temperaturbereich von 900 bis 1100°C eine dicke, feinkörnige, zweiphasige Oxidschicht aus. Die Bestandteile sind TiO_2 und Ta_2O_5 , während Mo zu MoO_3 oxidiert und verdampft. Das hochvoluminöse Ta_2O_5 bewirkt ein Aufreißen der Oxidschicht, sodass Sauerstoff entlang der Risse und Phasengrenzen ins Material eindiffundieren kann. Nach 48-stündiger Oxidation in Luft ist die komplette Probe durchoxidiert [46].

Die Querschliffuntersuchungen der MoCrTiAl-Legierung ergeben, dass sich keine schützenden Cr_2O_3 - oder Al_2O_3 -Oxidschichten bilden, sondern es resultieren dicke, poröse mehrphasige Oxidschichten bestehend aus TiO_2 , Al_2O_3 und Cr_2O_3 . Der auftretende Massenverlust, während den TGA-Aufzeichnungen kann auf die Volatilität von Mo-Oxid zurückgeführt werden [46].

Die Ti-freie quaternäre TaMoCrAl-Legierung weist gerade im Anfangsstadium einen höheren Oxidationswiderstand im Vergleich zur ternären 30Ta20Mo50Ti-Legierung und zur quaternären MoCrTiAl-Legierung auf. Der erhöhte Oxidationswiderstand beruht auf

der Ausbildung einer CrTaO_4 -Oxidschicht mit Rutil-Struktur. Das CrTaO_4 ist das Produkt aus der chemischen Reaktion zwischen Ta_2O_5 und Cr_2O_3 [41,100–102].

Allerdings tritt nach längeren Oxidationszeiten eine starke Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit (50h/1000°C Massenzunahme von 22 mg/cm² innerhalb von 25h) ein, welche auf die Oxidation der intrinsisch nicht oxidationsbeständige A15-Phase Mo_3Al mit einem hohem Mo-Gehalt zurückzuführen ist [41,103,104]. Die Oxidation der A15-Phase Mo_3Al führt aufgrund des hohen Anteils des refraktären Elements Mo zur Verdampfung von MoO_3 . Infolgedessen resultiert eine zerstörerische Wirkung der makroskopischen Integrität der ursprünglich schützenden Oxidschicht [46].

Die TaMoCrTiAl-Legierung weist von allen untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al in einem breiten Temperaturspektrum die höchste Oxidationsresistenz auf. In Abbildung 5 sind beispielhaft Querschliffaufnahmen der TaMoCrTiAl-Legierung nach 48, 100 und 300 Stunden Oxidation bei 1000°C in Luft dargestellt. Unter Betrachtung thermodynamischer sowie kinetischer Aspekte kann der komplexe Mehrschichtaufbau wie folgt erklärt werden [46]:

Während der transienten Oxidation sind wahrscheinlich die großen thermodynamischen Triebkräfte von TiO_2 und Al_2O_3 für die Bildung der äußeren Oxidschicht verantwortlich. Die schnelle Wachstumsrate von TiO_2 kann unter anderem den großen Volumenanteil von TiO_2 in der äußeren Oxidschicht begründen. Messungen ergeben, dass die Dicke der äußeren Oxidschicht über die Versuchsdauer annähernd konstant bleibt [46]. Darunter kann eine semi-kontinuierliche Oxidschicht aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 identifiziert werden. Unterhalb der äußeren Oxidschichten bildet sich eine kontinuierliche schützende Rutil-Schicht auf CrTaO_4 -Basis (im Folgenden vereinfacht als CrTaO_4 bezeichnet) aus. Zudem zeigen EDS-Messungen, dass je nach Temperatur circa 8-11 At.% Ti oder auch Al (1-6 At.% Al) in dem CrTaO_4 gelöst sind [46]. Allerdings sei bei den angegebenen Konzentrationen anzumerken, dass die mittels REM-EDS gemessenen Konzentrationen von Al und Ti auch von kleineren Oxid-Partikeln im Messbereich resultieren können. Die thermodynamische Stabilität von CrTaO_4 ist deutlich höher als die von Cr_2O_3 , wodurch die Bildung der CrTaO_4 -Oxidschicht unterhalb von Cr_2O_3 begünstigt wird [46]. Aus dem Vergleich der Querschliffaufnahmen in Abbildung 5 geht hervor, dass die CrTaO_4 -Oxidschicht langsam nach innen wächst. Allerdings kann unterhalb dieser kontinuierlichen Oxidschicht die Ausbildung und das Wachstum einer relativ dicken Zone der inneren Korrosion mit TiN- sowie Al_2O_3 -Ausscheidungen nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass die Sauerstoff- und Stickstoffeinwärtsdiffusion nicht vollständig unterdrückt werden [46]. Die mittels Querschliffaufnahmen bestimmte zeitliche Änderung der Oxidschichtdicke lässt auf eine parabolische Wachstumskinetik der CrTaO_4 -Oxidschicht schließen, im Gegensatz dazu gehorchen die TGA-Kurven teils kubischen oder quartären Zeitgesetzen. Möglicherweise ist dies auf die Verdampfung von Mo zurückzuführen.

Die Schutzwirkung von CrTaO_4 wurde mittels eines sog. Abschleifexperiments verifiziert. Hierbei wurde nach 6-stündiger Voroxidation die äußere Oxidschicht abgeschliffen, sodass die CrTaO_4 -Oxidschicht als „neue äußere Oxidschicht“ verbleibt. Anschließend wurde die Probe für weitere 24h oxidiert. Es stellte sich heraus, dass nur die Dicke der

CrTaO₄-Oxidschicht sowie die Tiefe der Zone der inneren Korrosion zunehmen. Es kann daher angenommen werden, dass das metallische Substrat durch das langsame Wachstum von CrTaO₄ wirksam geschützt wird, wodurch die niedrigeren Oxidationsraten resultieren [41].

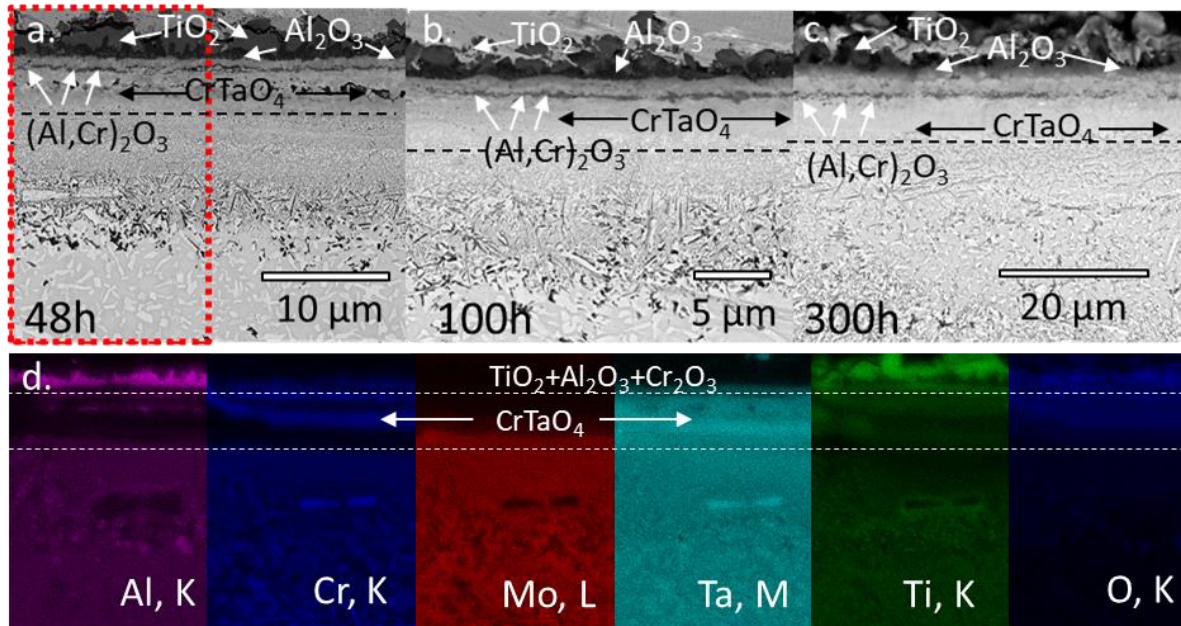


Abbildung 5: BSE-REM-Querschliffaufnahmen von TaMoCrTiAl nach (a) 48h, (b) 100h, (c) 300h Oxidation bei 1000°C in Luft. (d) repräsentiert die EDS-Elementverteilungsbilder des in (a) rot umrahmten Bereichs. Die waagerechten schwarz gestrichelten Linien in (a-c) kennzeichnen den Beginn der Zone der inneren Korrosion. Abbildung entnommen aus Ref. [45]. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Zudem zeigen die Querschliffuntersuchungen im weiten Temperaturbereich von 500 bis 1100°C und von 1300 bis 1500°C den gleichen komplexen Schichtaufbau. Daher wird angenommen, dass der beschriebene Oxidationsmechanismus bei 1000°C im gesamten Temperaturbereich seine Gültigkeit besitzt. Somit weist diese Legierung, nicht wie andere refraktärmetallbasierte Legierungen, ein sog. „Pesting“ im moderaten Temperaturbereich zwischen 500 und 900°C auf [11,12]. Darüber hinaus wurden hervorragende adhäsive Eigenschaften der CrTaO₄-Oxidschicht auch während der zyklischen Oxidation bei 1300°C festgestellt [46].

Wie in der Literatur bekannt, kann durch die Zugabe von Si der Oxidationswiderstand von Legierungen verbessert werden [105–108]. Je nach Si-Konzentration kann entweder ein unterstützender Effekt auf die Cr₂O₃-Oxidschichtausbildung durch Kristallisationskeime beobachtet werden, oder es bildet sich eine zusätzliche SiO₂-Oxidschicht aus [109–112]. Im Falle der TaMoCrTiAl-1Si-Legierung wirkt sich die Si-Zugabe negativ auf das Oxidationsverhalten im Temperaturbereich zwischen 900 und 1100°C aus. Durch die Zugabe von 1 At.% resultiert im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung aufgrund des höheren Volumengehalts der Laves-Phase ein verstärkter innerer Korrosionsangriff entlang der Phasengrenzen zwischen Laves-Phase und Matrix [46].

Des Weiteren stellte die chinesische Forschergruppe um Li et al., die äquimolaren Legierungen TaMoTi, TaMoTiAl, TaMoCrTi und TaMoCrTiAl her und untersuchten die Auswirkungen der Elemente Al und Cr auf das Oxidationsverhalten mittels TGA-Versuchen bei 1000°C über einen Zeitraum von 10h [113]. Im Einklang mit den Ergebnissen von F. Müller, erfolgt bei der TaMoTi-Legierung eine katastrophale Oxidation [46]. Es entsteht eine dicke ($\approx 160 \mu\text{m}$), poröse Oxidschicht bestehend aus TiO_2 und $\text{MoTiTa}_8\text{O}_{25}$. Das hochvoluminöse $\text{MoTiTa}_8\text{O}_{25}$ führt zum Aufbuckeln der Oxidschicht und infolge der MoO_3 -Verdampfung bleiben Poren in der Oxidschicht zurück [113]. Im Vergleich zur TaMoTi besitzen die Legierungen TaMoTiAl, TaMoCrTi und TaMoCrTiAl eine wesentlich bessere Hochtemperaturbeständigkeit [113].

Die Querschliffuntersuchungen der TaMoTiAl-Legierung ergeben, dass sich keine kontinuierliche und schützende Oxidschicht bilden kann. Die entstandene Oxidschicht auf der TaMoTiAl-Legierung ist circa $35 \mu\text{m}$ dick und besteht aus Al_2O_3 , TiO_2 und $\text{MoTiTa}_8\text{O}_{25}$. Zudem weist die Oxidschicht eine hohe Porosität auf. Li et al. berichteten, dass die Entfernung von Al aus der TaMoCrTiAl-Legierung aufgrund der Bildung einer kontinuierlichen CrTaO_4 -Oxidschicht zu einer besseren Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zur TaMoCrTiAl bei 1000°C für 10 Stunden führt. Der Grund für dieses verbesserte Oxidationsverhalten der TaMoCrTi wurde jedoch nicht geklärt [113].

Die Voruntersuchungen zur TaMoCrTiAl-Legierung deuten darauf hin, dass eine schützende CrTaO_4 -basierende Oxidschicht mit Rutil-Struktur als Barriere fungiert und die Einwärtsdiffusion von O_2 und N_2 im Temperaturbereich von 500 bis 1500°C reduziert. Die schützenden Eigenschaften dieser komplexen Oxidschicht sind jedoch noch nicht im Detail erforscht. Die vorangegangenen Studien zeigen, dass vermutlich beträchtliche Mengen verschiedener Elemente in dem CrTaO_4 -Oxid gelöst sind. Zudem können Übergangsmetalle in den Oxiden, z.B. Ti, verschiedene Oxidationsstufen annehmen, z.B. Ti^{2+} in TiO , Ti^{3+} in Ti_2O_3 oder Ti^{4+} in TiO_2 [114]. Die Stöchiometrie, die Oxidationsstufen sowie die Defektstruktur des CrTaO_4 -basierenden Oxids mit Rutil-Struktur, das sich auf der TaMoCrTiAl-Legierung bildet, sind noch nicht untersucht. Zudem ist der Einfluss der einzelnen Basiselemente auf das Oxid sowie die kritischen Konzentrationen der einzelnen Basiselemente, die für die Bildung einer CrTaO_4 -Oxidschicht notwendig sind, nicht bestimmt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Oxidationsmechanismen resultieren, wenn sich keine CrTaO_4 -Oxidschicht ausbildet. Möglicherweise bildet sich ein anderes Oxid mit einer höheren Schutzwirkung aus, wodurch die Oxidationsbeständigkeit im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al weiter gesteigert werden kann. Darüber hinaus ist der mögliche Einfluss der Verdampfung von MoO_3 auf die thermogravimetrischen Messungen nicht geklärt.

3.4 Überblick über das Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen und eine Einordnung des Oxidationsverhaltens des Legierungssystems Ta-Mo-Cr-Ti-Al

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über das Hochtemperaturoxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Alle in dem Überblick aufgeführten refraktären Hochentropielegierungen enthalten mindestens ein RMs (W, Ta, Nb, Mo), wobei abweichend von der Definition auch Legierungen enthalten sind, deren überwiegender Anteil nicht RMs sind. Zudem sind mikrolegierte Hochentropielegierungen mit aufgeführt. Der in diesem Kapitel dargestellte Überblick wurde vorab in Ref. [115] veröffentlicht und die dargestellten Ergebnisse werden nun zusammenfassend wiedergegeben.

Im Folgenden wird zuerst das Oxidationsverhalten von RMs sowie von RM-basierenden Legierungen vorgestellt. Zudem wird erläutert, ob durch die Zugabe von Cr, Al und Si zu RM-basierende Legierungen sich schützende Oxidschichten (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) ausbilden können. Mit Hilfe dieser Grundlagen können die Oxidationseigenschaften von refraktären Hochentropielegierungen verstanden werden. Nachfolgend wird das Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen verglichen und die vorherrschenden Oxidationsmechanismen daraus abgeleitet.

Oxidationsverhalten von RMs und RM-basierenden Legierungen

Die geringe intrinsische Oxidationsbeständigkeit von RMs sowie den hochschmelzenden Elementen Zr und V lässt sich auf folgende vier Aspekte zurückführen [115]:

(i) Niedrige Schmelz- und/oder Verdampfungstemperaturen der Oxide:

RMs neigen dazu ab einer bestimmten Temperatur neben festen Oxiden auch volatile Oxide zu bilden (Tabelle 3). Beispielsweise geht das V-Oxid bei einer Temperatur über 675°C in den flüssigen Zustand über. Die flüssigen oder flüchtigen Oxide führen zur Bildung einer nicht schützenden Oxidschicht und/oder zur katastrophalen Oxidation [58,115].

Tabelle 3: Schmelz- und Sublimationstemperaturen von relevanten RMs und des hochschmelzenden Elements V.

Element	Oxide	Eigenschaften der Oxide
V	V_2O_5	schmilzt oberhalb von 675°C [29]
Mo	MoO_3	verdampft oberhalb von 795°C [29]
W	WO_3	verdampft oberhalb von 1000°C [29]
Nb	Nb_2O_5	verdampft oberhalb von 1370°C [29]
Ta	Ta_2O_5	verdampft oberhalb von 1370°C [29]

(ii) Hohe Oxidationsraten:

In Abbildung 6 sind die Oxidationsraten von RMs und Zr im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C dargestellt. Die Oxidationsraten von reinen RMs sowie von Zr sind sehr hoch, weshalb dicke Oxidschichten resultieren [115]. Im Vergleich zu Cr (parabolische Oxidationsrate von 0,5 mg²/cm⁴h [116]) sind die Oxidationsraten um mehrere Größenordnungen höher.

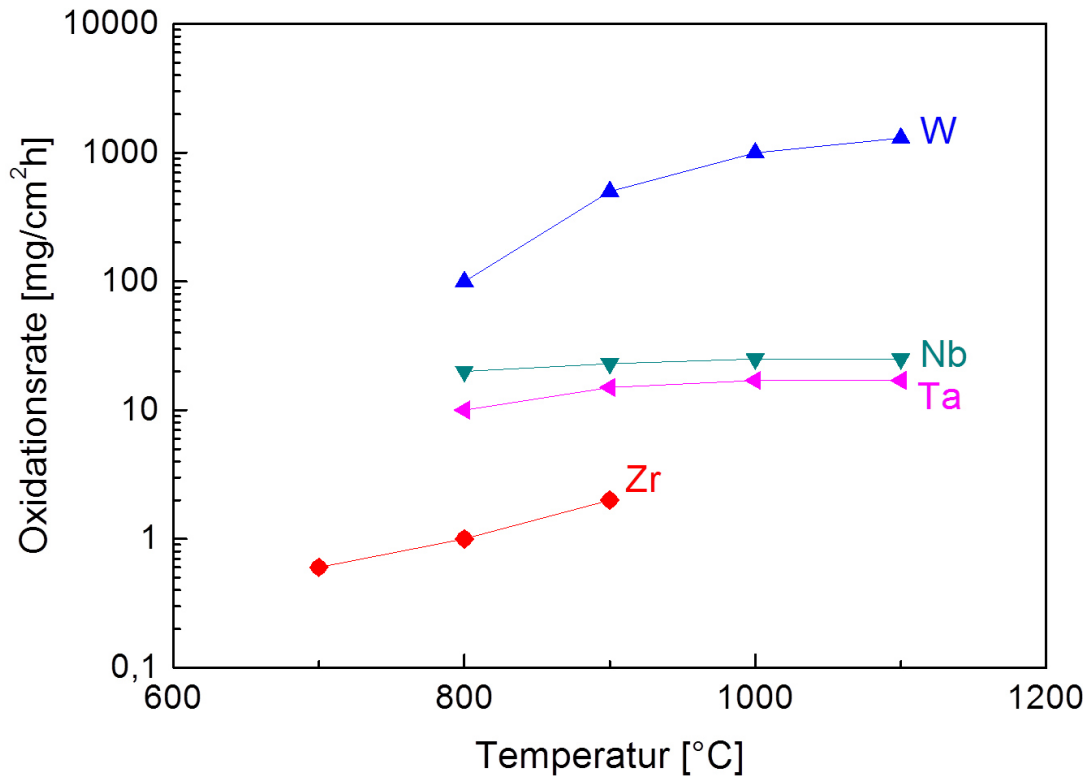


Abbildung 6: Oxidationsraten über der Temperatur von ausgewählten RMs und relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C.

(iii) Ungünstiger PBR-Wert:

Wachstumsspannungen, die zum Versagen der Oxidschicht führen, können durch ungünstige Werte des PBR zwischen dem Metall und dem Oxid entstehen. In Tabelle 4 sind die PBR-Werte für Oxide aufgelistet, die für refraktäre Hochentropielegierungen relevant sind. Es ist ersichtlich, dass WO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, und V₂O₅ extrem hohe PBR-Werte aufweisen, die zu enorm hohen Druckspannungen innerhalb der Oxidschicht führen können. Da viele refraktäre Hochentropielegierungen Oxidschichten bilden, die infolge der Sauerstoffdiffusion nach innen wachsen, ist der PBR ein Parameter, der berücksichtigt werden muss [23,40,41,115,117].

Tabelle 4: Pilling-Bedworth-Ratio von relevanten Oxiden in refraktären Hochentropielegierungen.

Oxid	WO ₃	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
PBR	3,3[26]	3,19[28]	2,68[27]	2,5[28]	2,07[27]	1,78[27]	1,56[27]	1,28[27]

(iv) Einfluss von Oxidumwandlung:

Darüber hinaus können Wachstumsspannungen auch andere Ursprünge haben. Die Bildung verschiedener Oxidpolymorphien kann zu einer erheblichen anisotropen Volumenausdehnung und damit zur Rissbildung führen. Beispielsweise weist Nb_2O_5 verschiedene monokline und orthorhombische polymorphe Nb_2O_5 -Modifikation auf, wodurch das schlechte Oxidationsverhalten von Nb-haltigen Legierungen erklärt werden kann [115,118,119].

Einige Forscher berichten über die gleichzeitige Bildung von mehreren einfacheren Oxiden im Anfangsstadium der Oxidation, wodurch eine lineare Oxidationskinetik resultiert. Im Laufe der Oxidation reagieren die einfachen Oxide zu komplexeren Oxiden und verbessern somit das Oxidationsverhalten [23,117]. Die schnelle unmittelbare Bildung von komplexen Mischoxiden, wie beispielweise CrTaO_4 , kann sich günstig auf das Oxidationsverhalten auswirken [41,45].

(v) Erhebliche Gaslöslichkeit in RMs:

Tabelle 5 enthält einen Überblick über die Literaturwerte der Sauerstofflöslichkeit von relevanten Elementen bei 1000°C . Es wird deutlich, dass nur die Elemente W und Mo, eine geringe Gaslöslichkeit besitzen, während die übrigen Elemente zu einer erheblichen Sauerstoffaufnahme neigen. Die größte Sauerstofflöslichkeit weisen die Elemente Zr, Hf und Ti in der hexagonalen Kristallstruktur (α -Modifikation) auf. Große Mengen an gelösten Gasspezien können die chemische Zusammensetzung verändern und damit Einfluss auf die Gitterparameter der Legierung haben. Dies kann zu Wachstumsspannungen führen und in einer Desintegration des Materials münden.

Tabelle 5: Sauerstofflöslichkeit in At.% von RMs und relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen bei 1000°C .

Element	W	Mo	β -Ti	β -Zr	Nb	Ta	V	α -Hf	α -Zr	α -Ti
O Löslichkeit	0,03	0,03	1	1,8	2,5	3	3,2	20	30	33
Referenz	[33]	[33]	[32]	[30]	[120]	[121]	[122]	[31]	[30]	[32]

Zudem sind möglicherweise neben den oben aufgeführten Aspekten auch die sehr ähnlichen thermodynamischen Stabilitäten der Oxide (Abbildung 7, grau markierter Bereich mit Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 und TiO_2) dafür mitverantwortlich, dass sich die Oxide gleichzeitig bilden [115]. Infolgedessen resultiert die Ausbildung nicht schützender mehrphasiger Oxidschichten, wie im Falle der RM-Legierungen.

Diese These wird zum einen dadurch bekräftigt, dass der Unterschied der freien Standardbildungsenthalpien (265 kJ/mol O_2 bei 1000°C) von Cr_2O_3 und NiO in Ni-Basislegierungen größer ist als die Differenzen zwischen den Oxiden Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 und TiO_2 (im grauen Bereich in Abbildung 7; die ΔG^0 -Werte von Cr_2O_3 und TiO_2 unterscheiden sich um 160 kJ/mol O_2 bei 1000°C), wodurch die selektive Oxidation von Cr in Ni-Basislegierungen begünstigt wird. Zum anderen führen die geringe Abweichung der Stabilitäten von Al_2O_3 und TiO_2 (170 kJ/mol O_2 bei 1000°C) in Ti-Al-Legierungen oftmals zur Bildung von dicken mehrphasigen Oxidschichten [115,123]. Allerdings sei

anzumerken, dass der kinetische Aspekt ebenfalls für die Bildung einer mehrphasigen Oxidschicht mitverantwortlich ist [115,123].

Unter Betrachtung der Bildungsstabilitäten kann wahrscheinlich die Oxidation der in Abbildung 7 edelsten Metalle Mo und W durch die Bildung einer kontinuierlichen Oxidschichten wie Al_2O_3 mit einer betragsmäßig hohen Standardbildungsenthalpie, verhindert werden. Aufgrund der hohen Stabilität von Al und Zr, neigen diese Oxide dazu, als einfache Oxide oder Mischoxide vorzuliegen [115].

In Abbildung 7 sind lediglich einfache Oxide aufgeführt. Im Falle von komplexen Mischoxiden können die thermodynamischen Stabilitäten entsprechend der Reaktionsgleichung bezogen auf 1 mol des Oxidationsproduktes berechnet werden [41,100,101].

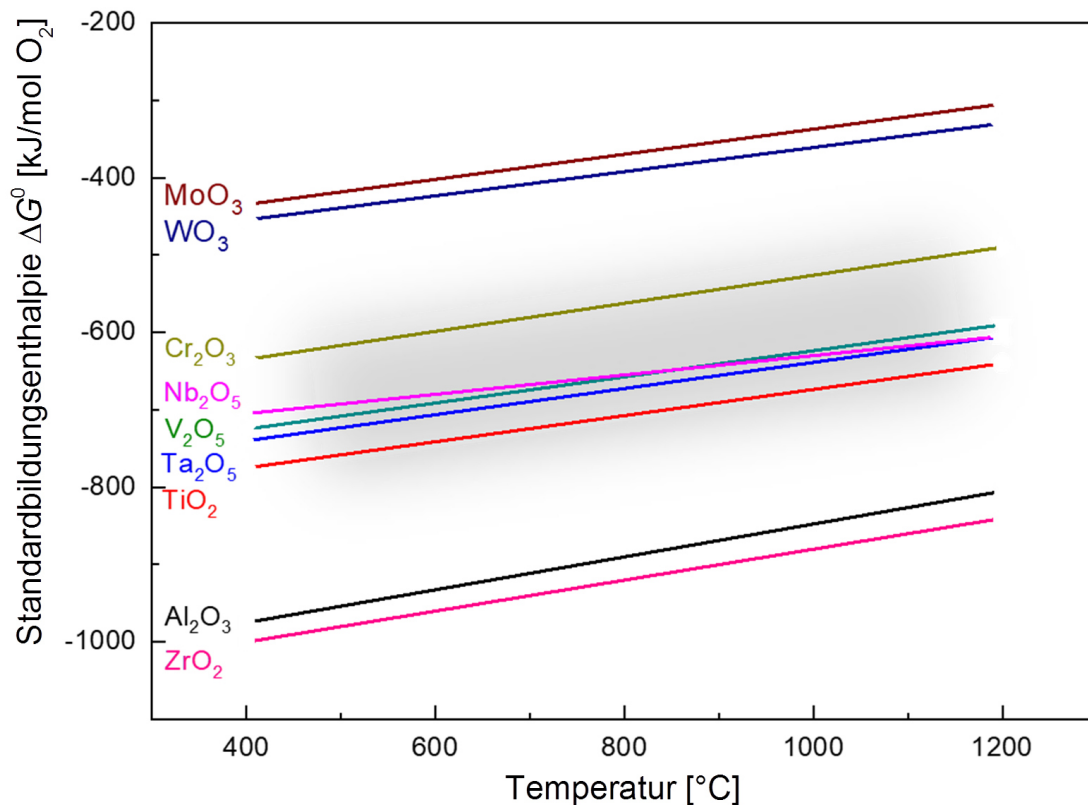


Abbildung 7: Freie Standardbildungsenthalpie über der Temperatur von RMs sowie relevanten Elementen in refraktären Hochentropielegierungen [124].

Welche der genannten Aspekte während der Oxidation der RMs und der hochschmelzenden Elemente zu tragen kommt, hängt stark von den Eigenschaften des Elementes sowie den Umgebungsbedingungen ab [115]. Um die Oxidationsbeständigkeit von reinen RMs zu verbessern, wurden in früheren Untersuchungen die oxidschichtbildenden Elemente Cr, Al oder Si hinzugefügt, allerdings konnte keine passivierende Cr_2O_3 - oder Al_2O_3 -Oxidschicht auf binären Mo-, W-, Nb- und Ta-Legierungen beobachtet werden [125–127]. Stattdessen bildeten sich mehrphasige Oxidschichten aus [115]. Über einen positiven Synergieeffekt durch die gleichzeitige Zugabe der beiden Elemente Al und Cr zu RMs, wie bei Ni-Cr-Al-Legierungen [128] wurde nicht berichtet. Im Falle von ternären RM-basierenden Legierungen kann jedoch beispielweise durch die Zugabe von Pb

in Mo-Cr-Legierungen eine durchgehende Cr_2O_3 Oxidschicht etabliert werden. Ebenso wurde durch das Zulegieren von B in Mo-Si-Legierungen die Ausbildung einer SiO_2 -Oxidschicht erreicht [115,129].

Allgemein zeigt sich somit eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von RMs durch die Zugabe von Cr, Al und Si in Kombination mit anderen Elementen [115]. Durch die Kombination von mehreren Basiselementen, wie bei refraktären Hochentropielegierungen, können die Oxidationseigenschaften dieser Legierungen von denen der einzelnen RM-Elementen oder den RM-basierenden Legierungen abweichen. Es könnte daher bei refraktären Hochentropielegierungen ein unerwartetes Oxidationsverhalten auftreten [115].

Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen und Einordnung des Oxidationsverhaltens des Legierungssystems Ta-Mo-Cr-Ti-Al

In einer umfangreichen Studie wurde das Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen untersucht und die vorherrschenden Oxidationsmechanismen herausgearbeitet [115]. In Tabelle A. 1 (Anhang) wird eine Übersicht über das Oxidationsverhalten der untersuchten refraktären Hochentropielegierungen in Luft gegeben. Es ist zu beachten, dass die Versuchstemperaturen von 500 bis 1500°C und die Oxidationszeiten von 5 bis 300 Stunden extrem unterschiedlich sind. Dies erschwert den Vergleich der Oxidationskinetiken von refraktären Hochentropielegierungen. Jedoch ist zu erkennen, dass das Hauptaugenmerk der Versuche auf einer Temperatur von 1000°C liegt. Zusätzlich zu der Massenänderung bei 1000°C wurden in Tabelle A. 1 die Werte der Massenänderung bei der minimalen sowie der maximalen Oxidationstemperaturen mit angegeben. Außerdem ist vermerkt, ob bei den Legierung das sog. „Pesting-Phänomen“ in einem bestimmten Temperaturbereich auftritt. Aus der Übersicht in Tabelle A. 1 kristallisiert sich heraus, dass als pauschales quantitatives Maß für das Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen die Massenänderung nach 20-stündiger Oxidation bei 1000°C verwendet werden kann.

In Abbildung 8 ist der grafische Überblick über das Oxidationsverhaltens von refraktären Hochentropielegierungen in Bezug auf die Massenänderung sowie der chemischen Zusammensetzung gegeben. Es sei anzumerken, dass nur Massenänderungen von Hochentropielegierungen berücksichtigt worden sind, die mindestens 20 Stunden in Luft oxidiert wurden. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung weisen die Zr- und V-haltigen Legierungen die höchsten Massenänderungen auf, was auf eine geringe Oxidationsbeständigkeit hindeutet. Die geringe Oxidationsbeständigkeit der V-haltigen Hochentropielegierungen lässt sich durch die Bildung von flüssigem V_2O_5 begründen, welches der Bildung einer kontinuierlichen Oxidschicht entgegenwirkt. Durch die Zugabe von Cr und Al kann die Massenzunahme dieser Legierungen reduziert werden. Dies deutet auf eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens hin. Wie aus der Abbildung 8 zu entnehmen ist, weisen die Cr-, Al- und Ta-haltigen Hochentropielegierungen die geringsten Massenänderung auf und folglich die höchste Oxidationsbeständigkeit im Vergleich. Es ist jedoch anzumerken, dass die Massenänderung kein verlässlicher Indikator für die Bewertung der Oxidationsbeständigkeit von refraktären Hochentropie-

legierungen darstellt, da einige RMs schon bei niedrigen Temperaturen ($<1000^{\circ}\text{C}$) flüssige oder flüchtige Oxidarten bilden. Nur eine Studie hat bislang den Massenverlust in refraktären Hochentropielegierungen bei der Bewertung der TGA-Ergebnissen mitberücksichtigt [24]. Die Verdampfung von Mo kann entweder experimentell mittels an die TGA gekoppelte Massenspektrometrie erfasst oder theoretisch abgeschätzt werden [65,115,130].

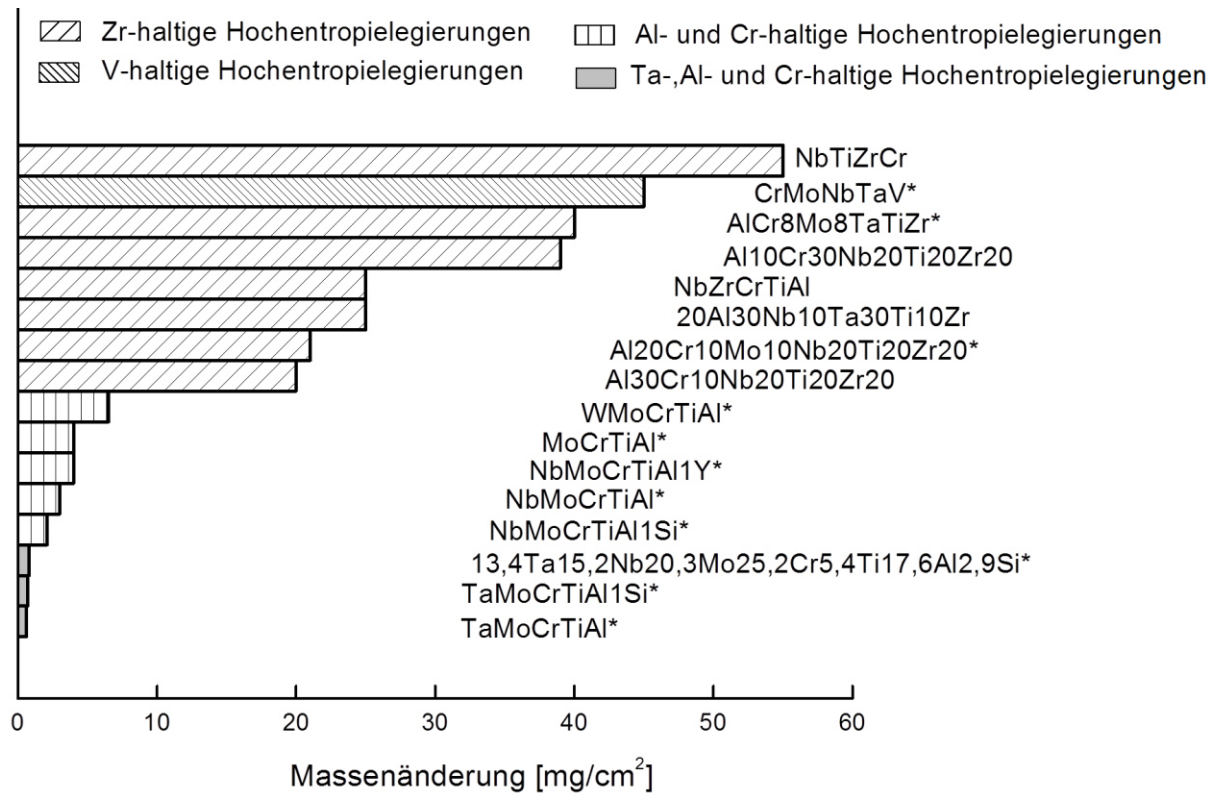


Abbildung 8: Vergleich der Massenänderungen verschiedener refraktärer Hochentropielegierungen nach 20h Oxidation in Luft bei 1000°C ; Legierungen mit hinsichtlich einer möglichen Massenänderung aufgrund der Bildung gasförmiger Mo- und/oder V-Oxide unkorrigierten Werten sind mit * gekennzeichnet.

Auf Basis der Querschliffuntersuchungen konnten prinzipiell vier verschiedene Oxidationsmechanismen in refraktären Hochentropielegierungen klassifiziert werden (Abbildung 9). Die Oxidationsresistenz nimmt vom 1. bis zum 4. Oxidationsmechanismus zu. Nach Mechanismus 1 (Abbildung 9 (a)) bedingt eine hohe Gaslöslichkeit im Metall die Bildung einer ausgeprägten inneren Sauerstoffdiffusionszone. Der interstitiell gelöste Sauerstoff führt zu anisotropen Verzerrungen des umgebenden Gitters, infolgedessen es zur Rissbildung und zur teilweisen Ablösung der Oxidschicht kommt. Vermutlich leiden die Zr-reichen Legierungen TiZrNbHfTa [44] und 10Hf10Nb10Ta30Ti20Zr [40] unter diesem Oxidationsmechanismus. Die Mehrzahl der in Tabelle A. 1 aufgelisteten veröffentlichten refraktären Hochentropielegierungen oxidieren gemäß dem 2. Oxidationsmechanismus (Abbildung 9 (b)). Dieser Mechanismus charakterisiert sich durch die Bildung von schnell wachsenden und porösen Oxidschichten. Die Oxidschichten bestehen

aus einer Mischung einfacher Oxiden TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 usw. oder auch komplexen Mischoxiden, meist auf Nb_2O_5 -Basis, wie zum Beispiel NbCrO_4 , TiNb_2O_7 [24,38,41,117]. Durch die poröse Oxidschicht kann der Sauerstoff ungehindert hindurchdiffundieren und fördert die Bildung neuer Oxide sowie innerer Korrosionsprodukte. In Querschliffuntersuchungen zeichnen sich die gebildeten Oxidschichten nach dem 2. Mechanismus oft durch lamellare Strukturen parallel zur Substrat/Oxid-Grenzfläche aus. Diese scheinen das Resultat sich wiederholender Ablösungen der sauerstoffangereicherten Schichten in der Legierung gemäß des 1. Oxidationsmechanismus zu sein. Vermutlich rückt aufgrund der höheren Wachstumsrate der Oxidschicht (lineares Verhalten) im Vergleich zur inneren Oxidation das Oxidschichtwachstum in den Vordergrund.

Die geringen Massenänderungen von $13,4\text{Ta}15,2\text{Nb}20,3\text{Mo}25,2\text{Cr}5,4\text{Ti}17,6\text{Al}2,9\text{Si}$ (At.%), TaMoCrTiAl , TaMoCrTiAlSi sowie TaMoCrTi können auf die Bildung einer dünnen und relativ schützenden CrTaO_4 -basierenden Oxidschicht an der Oxid/Substrat-Grenzschicht gemäß dem 3. Oxidationsmechanismus (Abbildung 9 (c)) zurückgeführt werden [45,50,113,115]. Die schützenden Eigenschaften von CrTaO_4 im Vergleich zu CrNbO_4 können dadurch erklärt werden, dass Ta_2O_5 als Edukt bei der CrTaO_4 Reaktion als monoklines $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ bis zu 1350°C stabil ist, während Nb_2O_5 mehrere Modifikationen aufweist [115,118,119]. Allerdings wird unterhalb der kontinuierlichen CrTaO_4 -basierenden Oxidschicht eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion festgestellt, was darauf hinweist, dass die Einwärtsdiffusion der Gasspezies nicht vollständig unterdrückt wird und dass der Partialdruck unterhalb der Oxidschicht ausreichend groß ist, um innere Ausscheidungen zu bilden (TiN und Al_2O_3).

Bislang kann nur eine refraktäre Hochentropielegierung identifiziert werden, die nach dem 4. Oxidationsmechanismus (Abbildung 9 (d)) oxidiert. Nur Ghadyani et al. berichten während der Oxidation der $13,5\text{Nb}23,5\text{Ti}23,8\text{Si}35,9\text{Al}3,3\text{Hf}$ (At.%) bei $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$ über die Bildung einer kontinuierlichen schützenden Al_2O_3 -Oxidschicht, welche die Einwärtsdiffusion erfolgreich unterbindet [131]. Es wird vermutet, dass der hohe Al-Gehalt (35,9 At.%) in Verbindung mit den bekanntlich eine Al_2O_3 -Oxidschicht fördernden Elementen Si (23,8 At.%) und Hf (3,3 At.%) [132,133] die Ausbildung der schützenden Oxidschicht begünstigt. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Al_2O_3 -Oxidschicht konnten keine durchgehenden Cr_2O_3 -Oxidschichten auf refraktären Hochentropielegierungen beobachtet werden. Auch der Synergieeffekt der beiden Elemente Al und Cr trägt lediglich zur Bildung von halbkontinuierlichen Al_2O_3 Oxidschichten bei [41,115,134].

Im Teil A.1 des Anhangs sind in Tabelle A. 2 die geschlussfolgerten Einflüsse der verschiedenen Basiselemente in refraktären Hochentropielegierungen in Bezug auf das Oxidationsverhalten zusammengefasst.

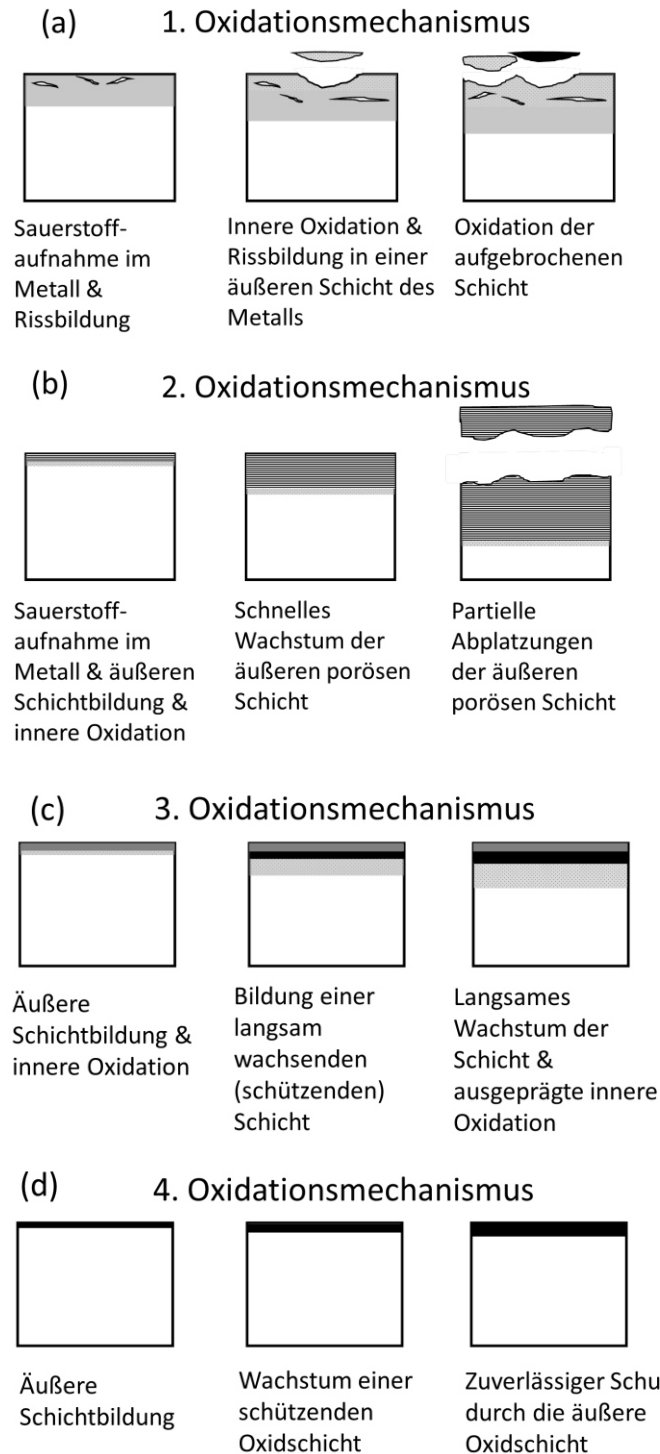


Abbildung 9: Schematische Darstellungen der bisher identifizierten Oxidationsmechanismen in refraktären Hochentropielegierungen: (a) 1. Oxidationsmechanismus: Interstitiell gelöste Sauerstoff führt zu zur Rissbildung und zur teilweisen Ablösung der Oxidschicht, (b) 2. Oxidationsmechanismus: Bildung von schnell wachsenden und porösen mehrphasigen Oxidschichten, (c) 3. Oxidationsmechanismus: Bildung einer dünnen und relativ schützenden CrTaO_4 -Oxidschicht an der Oxid/Substrat-Grenzschicht, (d) 4. Oxidationsmechanismus: Bildung einer kontinuierlichen schützenden Al_2O_3 -Oxidschicht, welche die Einwärtsdiffusion unterbindet.

3.5 Komplexe Mischoxide mit Rutil-Struktur

Die Oxidationsbeständigkeit von Hochtemperaturlegierungen basiert im Allgemeinen auf der Ausbildung „einfacher“ schützender α - Al_2O_3 -, Cr_2O_3 - oder SiO_2 -Oxidschichten. Durch die Reaktion zwischen zwei oder mehreren „einfachen“ Oxiden können komplexere sog. Mischoxide entstehen. Von Bedeutung sind im Falle der Hochtemperaturoxidation Nb-haltige oder Ta-haltige Mischoxide mit Rutil-Struktur und einer statistischen Verteilung der Kationen.

Über die Bildung von verschiedenen Nb-haltigen komplexer Mischoxiden wie $(\text{Ti,Cr,Nb})\text{O}_2$ [134], CrVNbO_6 [134] oder CrNbO_4 [41] wird im Zusammenhang mit der Oxidation von Hochentropielegierungen berichtet, jedoch kann sich keine kontinuierliche Oxidschicht dieser Mischoxide ausbilden. Der Grund für die nicht schützenden Eigenschaften der Nb-haltigen Mischoxide im Falle der NbMoCrTiAl-Legierung begründen Müller et al., mithin damit, dass die thermodynamische Stabilität von CrNbO_4 fast die Gleiche ist, wie die von Cr_2O_3 und Nb_2O_5 . Dies führt offenbar zu einem Wettbewerb bei der Bildung zwischen diesen Oxiden, wodurch sich nur partiell CrNbO_4 bilden kann. Zum anderen hängen vermutlich die nicht schützenden Eigenschaften der Nb-haltigen Mischoxide mit den zahlreichen polymorphen Modifikationen von Nb_2O_5 zusammen. Insbesondere ist die β - Nb_2O_5 -Modifikation für die höchste Volumenausdehnung bekannt [135–139]. Die β - Nb_2O_5 -Modifikation bewirkt, beispielweise im Falle der NbMoCrTiAl-Legierung, die Ausbildung einer aufbuckelnden, schlecht haftenden und nicht schützenden Oxidschicht [41]. Hingegen wurde bei Nb-Si-Cr-Basislegierungen über eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit aufgrund der Bildung von anhaftenden CrNbO_4 -Oxidschichten anstelle von Nb_2O_5 berichtet [135,136,140,141].

Im Gegensatz zu Nb_2O_5 stellt das monokline α - Ta_2O_5 die einzige stabile Form des Ta_2O_5 bis 1350°C dar [70]. Die Eigenschaften der Ta-haltigen Mischoxide mit Rutil-Struktur in Bezug auf den Oxidationsmechanismus variieren stark, je nachdem welche Elemente in dem Mischoxid (Al, Cr oder Ti) vorliegen. In der Literatur werden nicht schützenden Eigenschaften von AlTaO_4 postuliert. Über die Bildung einer kontinuierlichen schützenden AlTaO_4 -Oxidschicht wird in der Literatur nicht berichtet, stattdessen wurde der Verbrauch einer Al_2O_3 -Oxidschicht infolge der AlTaO_4 -Bildung auf der Ta-10W-6Al (Ma.%) [142] und die Bildung von einer dicken mehrphasigen Oxidschicht bestehend aus α - Al_2O_3 , β - Ta_2O_5 und AlTaO_4 auf der Al80Ta (At.%) beobachtet [143].

In Nickelbasissuperlegierungen, deren Oxidationsschutz auf der Ausbildung einer schützenden Cr_2O_3 -Oxidschicht basiert, kann die Bildung einer TiTaO_4 -Oxidschicht unterhalb der Cr_2O_3 -Oxidschicht den Einbau von Ti in die Cr_2O_3 -Oxidschicht verhindern und damit die Oxidationsbeständigkeit verbessern [144,145]. Wie bereits beschrieben, weisen einige Cr-, Al-, Ta- und Ti-haltige Hochentropielegierungen eine bemerkenswerte Oxidationsbeständigkeit infolge einer CrTaO_4 -basierenden Oxidschicht auf [41–43,45]. Aber auch auf diversen Ta-haltigen Nickelbasissuperlegierungen konnte die Bildung einer kontinuierlichen CrTaO_4 -Oxidschicht nachgewiesen werden, welche die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff hemmt [100,146,147].

Darüber hinaus wurden komplexe Oxide, die drei verschiedene Kationen aufweisen (AlTaTiO_6 , CrTaTiO_6 und FeTaTiO_6) lediglich hinsichtlich der Rutil-Struktur sowie der frequenzabhängigen dielektrischen Eigenschaften für die Anwendung z.B. als Photokatalysator für Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff oder zur Beseitigung von organischer Verschmutzung untersucht [71,148]. Zudem wird über die Herstellung eines sog. Hochentropieoxides (engl. High-Entropy Oxid, HEO) vom Typ $(\text{Ta,Nb,Cr,Ti,Al})\text{O}_2$ mit Rutil-Struktur durch Synchrotronmagnetsputtern berichtet [149]. Diese Untersuchung befasste sich mit der Korrelation des relativen Sauerstoffdurchflussverhältnisses während des Sputtern mit der Härte der Oxidschicht.

Der Literaturüberblick demonstriert, dass keine Hochtemperaturoxidationseigenschaften von komplexen Mischoxiden mit Rutil-Struktur auf der Basis von Ta und Ti in Kombination mit Cr oder Al bekannt sind.

4 EXPERIMENTELLE METHODEN

Im diesem Unterkapitel werden die Probenherstellung sowie die Probenpräparation erläutert. Zudem werden die in dieser Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden kurz vorgestellt.

4.1 Probenherstellung

Die Legierungen für diese Arbeit wurden im Rahmen des DFG-Verbundprojekts „Development of refractory metal-based CCAs with improved mechanical properties“ am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) mit einem Vakuumlichtbogenofen der Firma Edmund Bühler GmbH hergestellt. Die reinen Elemente Ta, Mo, Cr, Ti, Al wurden mit einer Reinheit von 99,9%, 99,95%, 99,99%, 99,8% und 99,99% von ChemPUR GmbH geliefert und entsprechend der Legierungszusammensetzung eingewogen, gemischt und anschließend unter hochreiner Ar-Atmosphäre geschmolzen. Um eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten, wurden die entstandenen Barren mindestens fünfmal in der wassergekühlten Kupferform gewendet und aufgeschmolzen. Zur Auflösung des dendritischen Gefüges wurden die Legierungen 20 Stunden bei 1500°C in Ar-Atmosphäre homogenisiert (mit Ausnahme der MoCrTiAl-Legierung, die 20h bei 1200°C homogenisiert wurde) und langsam im Ofen abgekühlt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten des Ofens betragen 250 K/h. In Tabelle 6 ist eine Übersicht aller untersuchten Legierungen sowie der chemischen Zusammensetzungen dargestellt. Lediglich die Zusammensetzungen der MoCrTiAl-Legierung und der TaMoCrTiAl-Legierung wurden mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt, während die Zusammensetzungen der restlichen Legierungen mittels standardmäßigen REM-EDS-Messungen (k-Faktoren sind in der verwendeten Software TEAMTM V4.5.1 enthalten) analysiert wurden. Die ICP-OES-Ergebnisse an der TaMoCrTiAl-Legierung und an der MoCrTiAl-Legierung dienen als Referenz sowie zur Validierung der REM-EDS-Messungen an den Legierungen. Eine Abweichung von maximal 0,5 At.% von der nominalen Zusammensetzung wurde gemessen.

Um den Einfluss der verschiedenen Basiselemente auf die Mikrostruktur und das Oxidationsverhalten im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu untersuchen, wurden die Legierungen in unterschiedliche Element-reduzierte Legierungsserien unterteilt. Innerhalb jeder Legierungsserie wurde die Konzentration von einem Element systematisch reduziert um dessen Auswirkungen separat analysieren zu können. Des Weiteren wurden für die Untersuchungen der chemisch/physikalischen Eigenschaften der gebildeten Oxide im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al die zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr, TaCrTi und TaTiAl hergestellt.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung \bar{x}_i [At.%] der untersuchten Legierungen nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h gemessen mittels REM-EDS: Die chemischen Zusammensetzung der TaMoCrTiAl-Legierung und der MoCrTiAl-Legierung wurden mittels ICP-OES bestimmt; diese Legierungen sind mit denen identisch, die in Ref. [94] behandelt wurden.

Legierung	Chemische Zusammensetzung \bar{x}_i der untersuchten Legierungen [At.%]				
	Ta	Mo	Cr	Ti	Al
TaMoCrTiAl	20,1	19,5	19,8	20,4	20,2
Legierungsserie der Ta-Reduzierung					
15TaMoCrTiAl	14,8	21,4	21,3	21,1	21,4
10TaMoCrTiAl	10,2	22,3	22,4	22,7	22,4
5TaMoCrTiAl	5,1	23,5	23,8	23,7	23,9
MoCrTiAl	-	24,8	24,9	24,9	25,4
Legierung der Mo-Reduzierung (Mo-freie Legierung)					
TaCrTiAl	25,1	-	24,8	25,2	24,9
Legierungsserie der Cr-Reduzierung					
TaMo15CrTiAl	21,6	21	14,7	21,2	21,5
TaMo10CrTiAl	22,7	22,4	10,3	22,4	22,2
TaMo5CrTiAl	23,3	23,9	4,9	24,1	23,8
Legierungsserie der Ti-Reduzierung					
TaMoCr10TiAl	22,6	22,4	22,6	10,1	22,3
TaMoCrAl	24,9	25,3	24,8	-	25,0
Legierungsserie der Al-Reduzierung					
TaMoCrTi15Al	21	21,3	21,4	21,2	15,1
TaMoCrTi10Al	22,2	22,3	22,8	22,6	10,1
TaMoCrTi5Al	23,4	23,7	23,9	23,8	5,2
Zusätzliche Legierungen					
20Ta80Cr	20,2	-	79,8	-	-
TaCrTi	33,7	-	33,1	33,2	-
TaTiAl	33,1	-	33,3	-	33,6

4.2 Probenpräparation

Aus den hergestellten Legierungen wurden rechteckige Proben mit den Maßen $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ von der mechanischen Werkstatt der Universität Siegen durch Draht-erodieren herausgearbeitet. Die Proben für die Oxidationsversuche wurden mittels SiC-Schleifpapier schrittweise bis zu einer Körnung von 4000 nassgeschliffen. Um verstärkte Oxidationen der Kanten durch sog. Randeffekte zu minimieren, wurden die Probenkanten abgerundet. Anschließend wurden die Proben mittels digitaler Schieblehre vermessen. Die Parallelität der Proben, die für die Bestimmung des Mo-Massenverlustes während der Oxidation erforderlich ist, wurde mit einem optischen Mikroskop (Lext OLS4000 der Fa. Olympus) überprüft. Unmittelbar vor den Oxidationsexperimenten wurden die Proben im Ultraschallbad für 120 Sekunden mit Ethanol gereinigt. Bei kontinuierlichen thermogravimetrischen Messungen wurden die Proben mit einem $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Pt-Draht umwickelt und an den Pt-Haken in die Versuchsanlage gehängt. Um das Oxidationsverhalten im Anfangsstadium zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben bei diskontinuierlichen Oxidationsversuchen im Hochtemperaturofen der Fa. Nabertherm (LHT 08/16) auf ein mit Pt-Draht umwickeltes Al_2O_3 -Keramikscheffchen platziert und oxidiert. Dies verhindert die chemische Reaktion zwischen dem Al_2O_3 -Keramikscheffchen und der Probe.

Röntgendiffraktometrische Charakterisierungen erfolgten zum einen an den oxidierten Probenoberflächen, und zum anderen wurden zur Mikrostrukturanalyse die Legierungen mittels eines Mörsers und Stößels zerkleinert. Anschließend wurde das Pulver auf eine Partikelgröße von $40 \text{ }\mu\text{m}$ gesiebt und untersucht.

Für die Querschliffuntersuchungen der Oxidschicht wurden die Oberflächen der Proben zum Schutz mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) mit einer wenige Nanometer dicken leitenden Goldschicht bedampft. Anschließend wurden die Proben zum Schutz galvanisch verkupfert. Vor dem Warmeinbetten mit einem warmaushärtenden Acrylharz mit Kupferpigmenten wurden die Proben in Al-Folie eingewickelt. Nach dem Einbetten wurden die Proben schrittweise planparallel bis auf P4000 mittels SiC-Schleifpapier geschliffen und anschließend mit $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ SiO_2 -Suspension für 2 Stunden vibrationspoliert. Nach dem Vibrationspolieren wurden die Proben mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mittels Silberleitlack an den Probenhalter geklebt. Bei der Präparation der Querschliffe für die Mikrostrukturuntersuchung entfallen die Schritte der Goldabscheidung und des Verkupferns.

Zur Herstellung von transmissionselektronenmikroskopischen Proben zur Mikrostrukturcharakterisierung auf Nanometerskala wurden die rechteckigen Proben zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 3 mm umgeschliffen. Circa $200 \text{ }\mu\text{m}$ dicke kreisförmige Scheiben wurden mithilfe einer Diamantdrahtsäge abgetrennt und auf eine Dicke von $100 \text{ }\mu\text{m}$ geschliffen. Für die finale Dünnung bis zur Elektronentransparenz wurden die TEM-Lamellen mit dem elektrolytischen Präparationsgerät Struers TenuPol-5 der Fa. Struers GmbH bei Raumtemperatur und einer Spannung von 12V strahlpoliert. Der selbst angesetzte Elektrolyt bestand aus H_2SO_4 und Methanol im Verhältnis 1:4.

TEM-Lamellen einer Fläche von $10 \times 15 \text{ }\mu\text{m}^2$ wurden aus interessanten Bereichen der Oxidschichten mit dem FEI-Helios-Nanolab-600-Zweistahlgerät mittels fokussiertem Ga^+ -

Ionenstrahl herausgetrennt. Mithilfe eines Mikromanipulators, bestückt mit einer Mikronadel, wurden die Lamellen zu einem TEM-Kupferhalter transportiert und mittels Pt-Abscheidung befestigt. Anschließend wurde die TEM-Lamelle bei Beschleunigungsspannungen von 5 bis 30 kV je nach Lamellendicke mit dem Ionenstrahl für das TEM gedünnt.

Um Kontaminationen während der TEM-Untersuchungen zu vermeiden, wurden alle TEM-Lamellen vor den Untersuchungen im Plasma Cleaner NanoClean Modell 1070 der Fa. FISCHIONE Instruments mit einer eingestellten Leistung von 80%, in einem Gasgemisch von 10% O₂ : 90% Ar, für 150 Sekunden gereinigt.

4.3 Dichtemessung

Um den Einfluss der Basiselemente auf die Legierungsdichte zu bestimmen, sowie zur Abschätzung der Mo-Verdampfung, wurde die Dichte der Proben ermittelt. Für Legierungen mit einem vernachlässigbaren Anteil (< 0,4 Vol.%) an intermetallischer Phasen (Laves-Phase oder A15-Phase) wurde die theoretische Dichte über röntgen-diffraktometrische Messungen berechnet [55]. Die Dichte der Legierungen mit einem Volumenanteil von mehr als 0,4 Vol.% intermetallischer Phasen wurde mittels Pyknometer nach dem Archimedisches Prinzip bestimmt. Voruntersuchungen von Chen et al. an der MoCrTiAl-Legierung zeigten, dass aufgrund der vernachlässigbaren Probenporosität von 0,014 Vol.% die experimentell ermittelte Dichte und die theoretische Dichte eine hinreichend hohe Übereinstimmung aufweisen [150].

4.4 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine wichtige Methode zur Bewertung der Oxidationskinetik. Während der isothermen Oxidationsversuche wird die resultierende Massenänderung in Folge von Gasaufnahme und/oder der Verdampfung volatiler Korrosionsprodukte aus der Probe kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Alle Hochtemperaturoxidationstests wurden in dem Thermogravimetriesystem mit Magnetschwebewaage der Fa. TA Instruments (ehemals Rubotherm TM) bei 1200°C über 24 Stunden in Laborluft durchgeführt. Abbildung 10 veranschaulicht den grundlegenden Aufbau der TGA-Anlage mit der Magnetschwebewaage. Ein Vorteil dieser Anlage im Vergleich zu anderen Systemen ist, dass die Wägeeinheit und der Messraum räumlich voneinander abgetrennt sind, womit eine Verfälschung der Messergebnisse durch die Kondensation von flüchtigen Korrosionsprodukten auf dem Messsystem verhindert wird. Durch die automatische, kontinuierliche Nullpunktkalibrierung während der Versuche werden Drift und mögliche Änderungen der Atmosphäre, d.h. Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit, ausgeglichen. Die Messgenauigkeit der Magnetschwebewaage liegt bei 10⁻⁶ g.

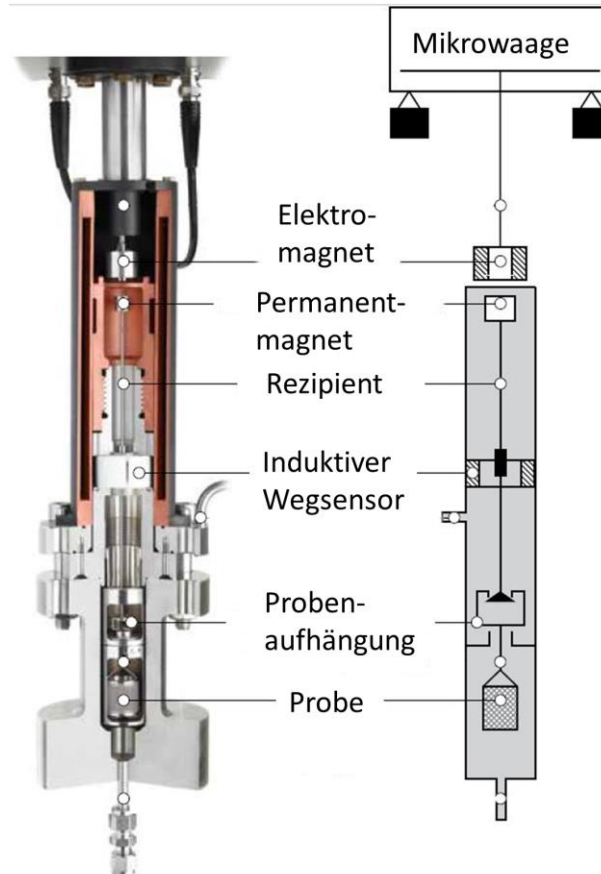


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Thermogravimetriesystems mit Magnet-schwebethermowaage der Fa. TA Instruments. Darstellung entnommen aus Ref. [151].

4.5 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der kristallinen Struktur der Phasen in den Legierungen und der gebildeten Korrosionsprodukte sowie zur Charakterisierung der kristallografischen Gitterkonstanten wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Die Funktionsweise beruht auf der Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Kristallgitters [152]. Die gebeugten Röntgenstrahlen weisen einen Gangunterschied in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand auf und interferieren gemäß der Braggschen Bedingung [152]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (25)$$

In der Gleichung (25) entspricht n der Beugungsordnung des ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ , d dem Netzebenenabstand und θ dem Einfallswinkel zwischen Röntgenstrahl und der Netzebene. Zur konstruktiven Interferenz und somit zu einem Intensitätsmaximum der gebeugten Röntgenstrahlung auf dem Detektor kommt es, sofern die Braggsche Gleichung erfüllt ist.

XRD misst die Intensitätsverteilung der elastisch gestreuten Röntgenstrahlung und zeigt die detektierte Intensität als Funktion des Winkels 2θ in einem Diffraktogramm, in dem bei Erfüllung des Bragg'schen Gesetzes Beugungsreflexe nachgewiesen werden können.

Die Diffraktogramme wurden mit einem Vollschutz-Röntgendiffraktometer X'Pert MPD der Fa. Malvern PANalytical in Bragg-Brentano-Geometrie, welches mit einem Halbleiterdetektor X'Celerator ausgestattet ist, aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einer Cu-K α -Röntgenröhre bei 45 kV/40 mA ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) im 2θ -Bereich von 20° bis 90° und einer Schrittweite von $0,005^\circ$ sowie einer Zählrate von 4s je Schritt. Zur Fokussierung des Röntgenstrahls wurden die Divergenzblende von $\frac{1}{2}''$ und $\frac{1}{4}''$ genutzt [46,153].

Zur Phasenidentifikation wurden die gemessenen Diffraktogramme mit den Referenzkarten der JCPDS Datenbank aus der Software PANalytical X'Pert HighScore Plus 4.1 sowie der anorganischen Strukturdatenbank ICSD (engl. Inorganic Crystal Structure Database) des Karlsruher Fachinformationszentrums verglichen. Die Strukturanalyse wurde mithilfe des Moduls zur Verfeinerung der Gitterparameter von Einheitszellen der Software HighScore Plus durchgeführt. Unter Verwendung der Standardprofilanpassung und der Probenverschiebung wurde der systematische Fehler minimiert. Die Güte der Strukturverfeinerung wurde unter Zuhilfenahme des gewichteten R-Profiles überprüft.

Das gewichtete R-Profil verwendet eine Gewichtungsfunktion, um eine gute Anpassung zu erzielen, indem Datenpunkte mit hoher Intensität (z.B. intensive Peaks) stärker bewertet werden als Datenpunkte mit niedriger Intensität (z.B. Hintergrund). Bei einer guten Anpassung sollte das gewichtete R-Profil kleiner als 4 sein. Die Anpassungsgüte der Messungen lag bei den im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Auswertungen unter dem Wert von 2.

4.6 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie bietet vielseitige Untersuchungsmethoden, um die Morphologie, die chemische Zusammensetzung, die Kristallstruktur sowie den Oxidationszustand zu bestimmen. Bei den Elektronenmikroskopen treten Elektronen aus der Kathode aus und werden Richtung Anode beschleunigt. Aufgrund der geringeren Wellenlänge der beschleunigten Elektronen wird, im Gegensatz zur Lichtmikroskopie, eine höhere Auflösung erreicht. Die Elektronenmikroskopie untergliedert sich prinzipiell in die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl. Scanning Electron Microscopy), welche üblicherweise für die oberflächennahen Abbildungen genutzt wird und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (engl. Transmission Electron Microscopy), bei der die Proben durchstrahlt werden. Die Fülle an Untersuchungsmethoden basiert auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Elektronen mit der untersuchten Probe und ermöglicht eine orts aufgelöste Materialcharakterisierung.

4.6.1 Rasterelektronenmikroskopie und fokussierte Ionenstrahl-Technik

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem konvergenten fokussierten Elektronenstrahl „abgerastert“. Die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe wird zur Erzeugung eines Bildes sowie zur Analyse genutzt.

Sowohl die Querschliffe der Mikrostrukturen als auch der Oxidschichten wurden mittels der Rasterelektronenmikroskopie mit dem BSE-Detektor (engl. Back-Scatter Electron Detector) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenstrahlspektroskopie (EDS, engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sowie der Elektronenrückstreu-Diffraktometrie (EBSD, engl. Electron Backscatter Diffraction) untersucht.

Der BSE-Detektor nutzt die aus den tieferen Oberflächenbereichen elastisch zurückgestreuten Elektronen des Primärelektronenstrahls zur Bildgebung. Die Energie der rückgestreuten Elektronen ermöglicht über den sog. Z-Kontrast (Z = Ordnungszahl der Elemente) Rückschlüsse auf die chemische Natur der Oberfläche.

Zur Darstellung des Materialkontrastes wurde der BSE-Detektor bei allen REM-Querschliffaufnahmen verwendet. Die Dicke der Oxidschicht und die Volumenanteile der Phasen wurden anhand von BSE-REM-Bildern bestimmt. Unter der Annahme von Isotropie und Isometrie kann der Flächenanteil nach der Binarisierung direkt in die Volumenanteile umgerechnet werden. Für jedes Bild wurden etwa 20 Messungen mit der Software ImageJ ausgewertet.

Zur Identifikation der Kristallstruktur der Phasen wurde der EBSD-Detektor verwendet. Das EBSD-Verfahren beruht auf dem Prinzip, dass die einfallenden Primärelektronen zuerst elastisch an den Atomkernen der Probe in alle Raumrichtungen gestreut werden. Einige Elektronen werden zurückgestreut (Backscatter). Beim Austreten aus der Probe interferieren die rückgestreuten Elektronen nach dem Braggschen Gesetz an den Netzebenen. Auf dem EBSD-Detektor ergeben sich sog. Kikuchi-Linien, welche der einzelnen Kristallebenen des Gitters entsprechen [153].

Zudem wurde sowohl in den REM- als auch in den TEM-Untersuchungen die entstehende elementspezifische Röntgenstrahlung (EDS-Analyse) zur lokalen chemischen Analyse genutzt. Die charakteristische Röntgenstrahlung wird emittiert, weil ein Primärelektron ein kernnahes Elektron „herausschlägt“, welche durch ein energiereiches Elektron aus einem höheren Atomorbital aufgefüllt wird. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus in Form eines Röntgenquants freigesetzt (Moseleysches Gesetz) [153].

Für die REM-Untersuchungen wurden am Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen das Zweistrahlgerät, des Typs Helios Nanolab 600 der Fa. Thermofischer, das mit einem EDS-Detektor (SD-Detektor, engl. Silicon Drift-Detector) sowie einem 3D-EBSD-Pegasus-XM-4-Detektor der Fa. EDAX5 ausgestattet ist, verwendet. Das Gerät verfügt darüber hinaus über eine zusätzliche Gallium-Ionenquelle der Baureihe Fisher4 (ehemals FEI). Mittels des auftreffenden fokussierten Gallium-Ionenstrahls (FIB, engl. Focused Ion Beam) kann gezielt Material der Probe abgetragen werden. Somit konnte aus interessanten Bereichen der Oxidschichten TEM-Lamellen entnommen und elektronentransparente Proben hergestellt werden.

4.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden elektronentransparente Proben (unterhalb von 100 nm) mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt, wodurch sich das Auflösungsvermögen im Gegensatz zum REM bis auf die atomare Skala (0,1 nm)

verbessert. Am TEM kann ganz allgemein zum einem mittels eines parallelen Strahlengangs abgebildet werden (TEM), zum anderen existiert ein Rastermodus (STEM, engl. Scanning Transmission Electron Microscopy), bei dem, ähnlich der Funktionsweise eines REMs, ein fein fokussierter Elektronenstrahl die Probe abstrahlt (Abbildung 11 (a)). Im Falle der parallelen Durchstrahlung (TEM-Modus) von kristallinen Proben entsteht ein Beugungskontrast durch elastisch gestreute Elektronen. Der Kontrast im TEM-Modus wird entsprechend durch Kristallgitter, Kristallfehler und Kornorientierung dominiert. Dabei steht die gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Kristallgitter relativ zum Primärelektronenstrahl. Mittels einer Objektivblende in der bildseitigen Brennebene der Probe lassen sich gezielt die ungebeugten bzw. gebeugten Strahlen für die Hellfeld-TEM (engl. Bright-Field) (Abbildung 11 (b)) oder die Dunkelfeld-TEM (engl. Dark-Field) (Abbildung 11 (c)) auswählen. Mit dieser Technik lassen sich kristallografisch verschiedene Phasen in einer TEM-Aufnahme separieren. Um die Kristallstruktur der Probe im TEM zu untersuchen wurde, die Feinbereichsbeugung-Technik (SAD-TEM) (Eng. Selected Area Diffraction) genutzt, welche auf der Interferenz der Elektronen an den Netzebenen beruht.

Im HAADF-STEM-Modus (engl. High Angle Annular Dark Field) werden die unter großen Winkel gestreuten Elektronen detektiert. Somit können Z-Kontrast-Abbildungen (chemischer Kontrast) aufgenommen werden, da die Wahrscheinlichkeit der Streuvorgänge proportional zur durchschnittlichen Ordnungszahl der Atome in der Probe ist. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit der Streuung eines Elektrons auch von der Probendicke abhängig. Somit enthalten HAADF-STEM-Aufnahmen neben Informationen über die lokale chemische Zusammensetzung auch Dickenkontraste.

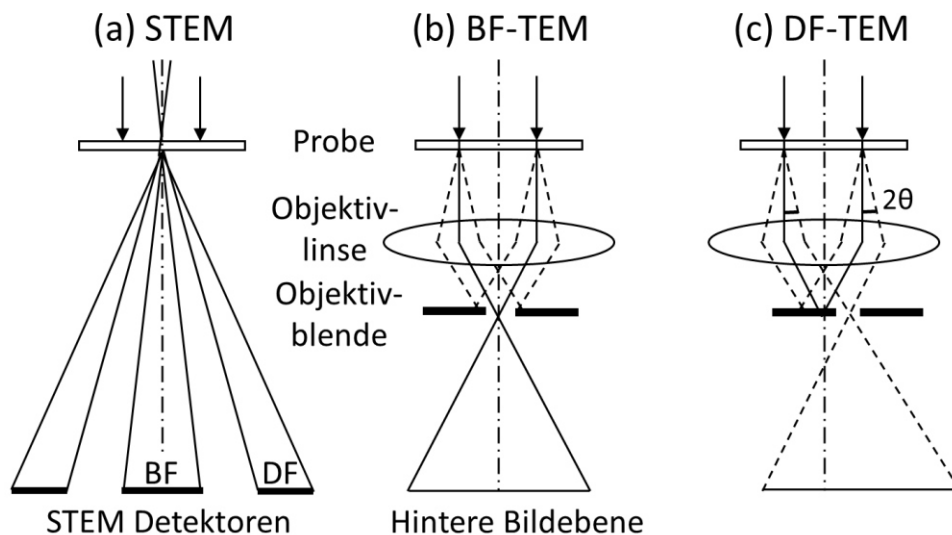


Abbildung 11: Schematische Darstellung der drei gängigsten Abbildungsmodi im TEM: (a) STEM (b) BF-TEM, (c) DF-TEM. Darstellung in Anlehnung an Ref. [154].

Um die Ionisationszustände der Kationen in den Oxiden zu bestimmen, wurde die kantennahe Feinstruktur-Analyse (ELNES-Analyse, engl. Electron Energy-Loss Near-Edge Structure) der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS, engl. Electron

Energy-Loss Spectroscopy) genutzt. Im Folgenden wird diese Methode nach Ref. [155,156] kurz wiedergegeben. Bei der EELS-Technik wird allgemein der spezifische Energieverlust der Primärelektronen aufgrund der inelastischen Streuung von Elektronen an der Probe gemessen. Die EELS-Spektren werden üblicherweise mit einem Magnetfeld-Elektronen-Prisma aufgenommen, welches sich am unteren Ende der TEM-Säule befindet. In dem magnetischen Sektorfeld des Spektrometers wird der Elektronenstrahl auf eine Kreisbahn umgelenkt, dessen Radius mit dem Energieverlust korreliert. Durch die Anwendung einer spezifischen Kantenneigung im Sektorfeld wird eine fokussierende Wirkung auf den Elektronenstrahl sowohl in axialer als auch in radialer Richtung erzielt. Dies ermöglicht bei großen Winkeln eine hohe Auflösung. Das Spektrum wird auf einer zwei-dimensionalen CCD-Kamera (engl. Charge-Coupled-Device) aufgenommen.

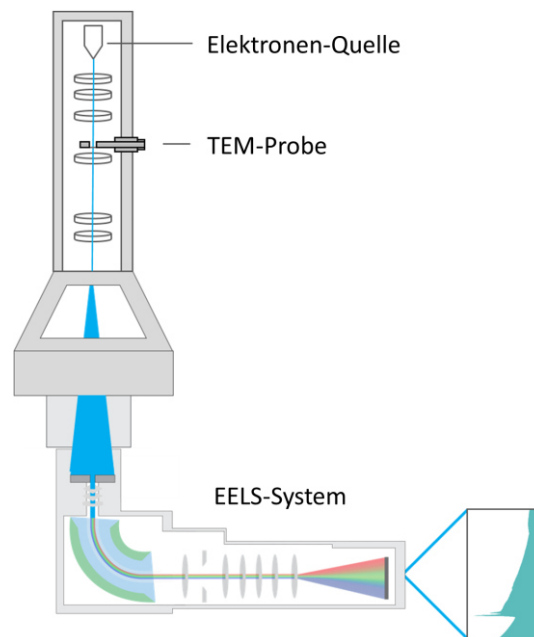


Abbildung 12: Schematische Darstellung des EELS-Systems am TEM. Darstellung entnommen aus Ref. [157].

In einem EELS-Spektrum wird die Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit des Energieverlustes beim Durchdringen der Probe gemessen. Das aufgenommene EELS-Spektrum kann in verschiedene Bereiche untergliedert werden: Bei einem Energieverlust von Null befindet sich das Null-Verlust-Maximum (engl. Zero-Loss Peak). Dieses Maximum entsteht aufgrund ungestreuter, elastisch gestreuter und inelastisch gestreuter Elektronen mit unauflösbar kleinen Energieverlusten. Die kleinen Energieverluste entstehen beispielsweise bei der Streuung an Phononen. Zudem dient das Null-Verlust-Maximum zur eindeutigen Null-Punkt-Kalibrierung des gesamten EELS-Spektrums. Unmittelbar neben dem Null-Verlust-Maximum schließt sich der Bereich der kleinen Energieverluste (engl. Low-Loss Region) an, welcher aufgrund von Cherenkov-Verluste und Übergängen zwischen elektronischen Bändern sowie Plasmonenanregungen resultiert. Im Bereich der höheren Energieverluste (engl. Core-Loss Region) treten infolge der Wechselwirkung mit kernnahen Elektronen im Objekt Ionisationskanten auf, mittels welcher die Elementzusammensetzung eindeutig bestimmt werden kann. Zur eindeutigen

Analyse des EELS-Spektrums sind eine Subtraktion des Untergrundes sowie eine Korrektur der Mehrfachstreuung der Elektronen aufgrund der Probendicke zwingend erforderlich. Die Feinstrukturen der Ionisationskanten lassen sich wiederum in zwei Bereiche untergliedern; (i) die Energieverlust-Nahkantenstrukturen (ELNES), welche sich bis circa 50 eV hinter der Ionisationskante erstrecken. Die Feinstrukturen resultieren aus der unbesetzten Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus. Abhängig von dem Bindungszustand und der Kristallstruktur variiert die Feinstruktur. Bei Übergangsmetalloxiden entstehen aufgrund der unbesetzten d-Zustände charakteristische Intensitätsmuster (Strukturen), welche eindeutig dem Oxidationszustand der Ionen zugeordnet werden können. Zudem kann je nach Valenzzustand eine Verschiebung des Kantenanfangs detektiert werden.

(ii) Im Bereich von circa 50 eV bis 200 eV nach Beginn der Ionisationskante liegt die kantenferne Feinstruktur (EXELFS, engl. Exended Electron Energy Loss Fine Structure). In Analogie zur Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS, engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure) zeichnet sich dieser Bereich durch schwache, regelmäßige Intensitäten aus, welche aufgrund der Interferenz zwischen der ausgehenden Welle des ionisierten Elektrons mit den elastisch reflektierten Wellen der Nachbaratome resultiert. In Kombination mit Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie sind Aussagen über die Dichteverteilung der Nachbaratome bzw. die dominierende Defektart möglich.

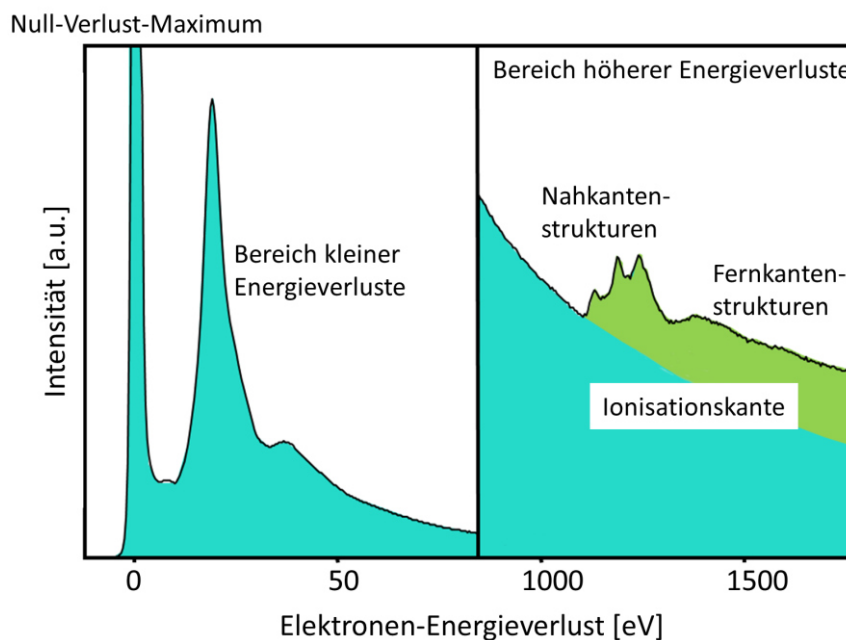


Abbildung 13: Typisches EELS-Spektrum. Das EELS-Spektrum zeigt die charakteristischen Bereiche des Null-Verlust-Maximums, des kleinen Energieverlustes (linke Seite) und des höheren Energieverlustes (rechte Seite). Im Bereich des höheren Energieverlustes ist die Ionisationskante in die kantennahe und kantenferne Feinstruktur unterteilt. Darstellung entnommen aus Ref. [157].

Am Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen stand ein FEI Talos F200X der Fa. Thermo Fisher GmbH mit einer Schottky-X-FEG-Elektronenquelle,

welches mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet, zur Verfügung. Dieses TEM ist mit mehreren Detektoren für die STEM-Bildgebung, einem Super-X-EDS-Detektorsystem und einem Gatan Continuum ER-Spektrometer ausgestattet. Die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Oxide wurden mittels HAADF-STEM in Kombination mit STEM-EDS analysiert; die k-Faktoren für die EDS-Analyse sind in der verwendeten Software Velox V.3.1.0 enthalten. Die EELS-Messungen wurden mit einem GIF Continuum ER System von Gatan Inc. durchgeführt (Verhältnis Konvergenz zu Öffnungswinkel um 2). Um die Ti-L_{3,2}-, O-K- und Cr-L_{3,2}-Kante in einem einzigen Spektrum zu erfassen, wurde der Bereich der höheren Energieverluste von 390 bis 700 eV bei einer Auflösung von 0,15 eV/Kanal ausgewählt (die Energieauflösung basiert auf der vollen Breite des halben Maximums des Null-Verlust-Maximum (1,12 eV). Die Ta-M_{5,4}- und Ta-M₃-Ionisationskanten wurden im Energieverlustbereich von 1670 bis 2280 eV bei einer Auflösung von 0,3 eV/Kanal (Energieauflösung = 1,7 eV) gemessen. Neben den Bereichen der höheren Energieverluste wurde gleichzeitig im Dual-EELS-Modus der Bereich der kleinen Energieverluste mit dem Null-Verlust-Maximum aufgenommen, um das EELS-Spektrum zu kalibrieren sowie die relative TEM-Probedicke $\lambda / t = 0,3 - 0,5$ für alle TEM-Lamellen) zu bestimmen.

Zur Aufnahme von Referenzspektren der charakteristischen Ionisierungskanten, die zur eindeutigen Identifizierung der Ionisationszustände der Kationen in den gebildeten Oxiden auf den Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al notwendig sind, wurden die reinen Oxide, Al₂O₃ ((Al³⁺)-Pulver, Korund, Reinheit: 99,997%, Metallbasis), Cr₂O₃ ((Cr³⁺)-Pulver, Korund, Reinheit: 99,97%, Metallbasis) und TiO₂ ((Ti⁴⁺)-Pulver, Rutil, Reinheit: 99,99%, Metallbasis) von der Thermo Fischer GmbH bezogen. Die Firma MaTeck GmbH stellte das Ta₂O₅ ((Ta⁵⁺)-Pulver, orthorhombisch, Reinheit: 99,99%) zur Verfügung. Mittels XRD-Analyse wurde die Kristallstruktur der gelieferten Oxide verifiziert. Durch einen Vergleich mit der anorganischen Strukturdatenbank ICSD in der Software HighScore konnten den Oxiden folgende Referenzkarten zugeordnet werden: Al₂O₃: PDF-Nr. 01-075-0783, Cr₂O₃: PDF-Nr. 01-084-0312, TiO₂: PDF-Nr. 01-088-1172 und Ta₂O₅: PDF-Nr. 00-025-0922. Die XRD-Analyse ist dem Abschnitt A. 2 im Anhang der Abbildung A. 1 zu entnehmen. In Abbildung A. 2 sind außerdem HAADF-STEM-Aufnahmen der Oxid-Pulver, welche für die Referenzspektren für EELS herangezogen wurden, dargestellt. Die Referenz-EELS-Spektren werden im Ergebnissteil gezeigt und direkt mit den gebildeten Oxiden auf den Legierungen verglichen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ausgehend von der Referenzlegierung TaMoCrTiAl durch systematische Variation der Legierungszusammensetzung im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al den Einfluss der einzelnen Basiselemente auf das Oxidationsverhalten zu verstehen und die elementabhängigen Oxidationsmechanismen zu entschlüsseln, um eine intrinsisch oxidationsbeständige Legierung zu entwickeln. Die Untersuchungen des Oxidationsverhaltens erfolgen ausgehend von der äquimolaren Zusammensetzung der TaMoCrTiAl-Legierung mit verschiedenen Legierungsserien, in denen die Konzentration von nur einem Basiselement reduziert wird. Das Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* untergliedert sich in folgende Hauptunterkapitel. Zuerst folgt im Unterkapitel 5.1 eine Übersicht der Mikrostrukturen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al. Es handelt sich lediglich um eine Mikrostrukturcharakterisierung, um die Legierungen vorzustellen. Im Unterkapitel 5.2 wird als Ausgangspunkt der Untersuchungen, zuerst die Referenzlegierung TaMoCrTiAl hinsichtlich des Oxidationsverhaltens bei 1200°C über 24h in Luft untersucht. Diese Versuchsbedingungen gelten als Standardbedingungen. In den folgenden Unterkapiteln 5.3 bis 5.7 werden kapitelweise die jeweiligen Element-reduzierten Legierungsserien hinsichtlich des Oxidationsverhaltens charakterisiert. Zu Beginn des jeweiligen Unterkapitels erfolgen die Präsentationen der Ergebnisse der Kinetikkurven und die Untersuchungen der Oxidschichten. Anschließend wird auf Basis der Untersuchungen, in einem separaten Unterkapitel, jeweils der elementabhängige Oxidationsmechanismus diskutiert. Die in Kapitel 5 dargestellten Inhalte wurden teilweise in Ref.[42,43,158] veröffentlicht.

5.1 Mikrostrukturanalyse der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al

Der Literaturkenntnisstand zum System Ta-Mo-Cr-Ti-Al legt dar, dass eine Vielzahl von Mikrostrukturen durch die Variation der chemischen Zusammensetzung möglich ist. Insbesondere sind die in der gesamten Bandbreite untersuchten Hochentropielegierungen nicht einphasig. Mindestens eine intermetallische Phase, d.h. B2-Phase, Laves-Phase oder A15-Phase, tritt in jeder der untersuchten Legierungen auf.

In der Phasenlandkarte in Abbildung 14 sind die nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h auftretenden Phasen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al in Abhängigkeit von der Elementkonzentration dargestellt. Darüber hinaus wurde die Phasenlandkarte mithilfe der durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagten Phasen, welche in den Legierungen auftreten können, vervollständigt. Weitere Informationen zu den thermodynamischen Berechnungen sind dem Anhang „A. 3 Theoretische Betrachtung der Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al“ zu entnehmen. Ausgehend von der äquimolaren Referenzlegierung TaMoCrTiAl in der Mitte des Pentagons nehmen von innen nach außen, entlang der eingezeichneten Winkelhalbierenden zu den Eckpunkten, die Elementkonzentrationen ab. Die auftretenden Phasen sind an den Schnittpunkten der

Winkelhalbierenden mit den „Konzentrationspentagons“ (15 At.%, 10 At.%, 5 At.%, 0 At.%) eingetragen.

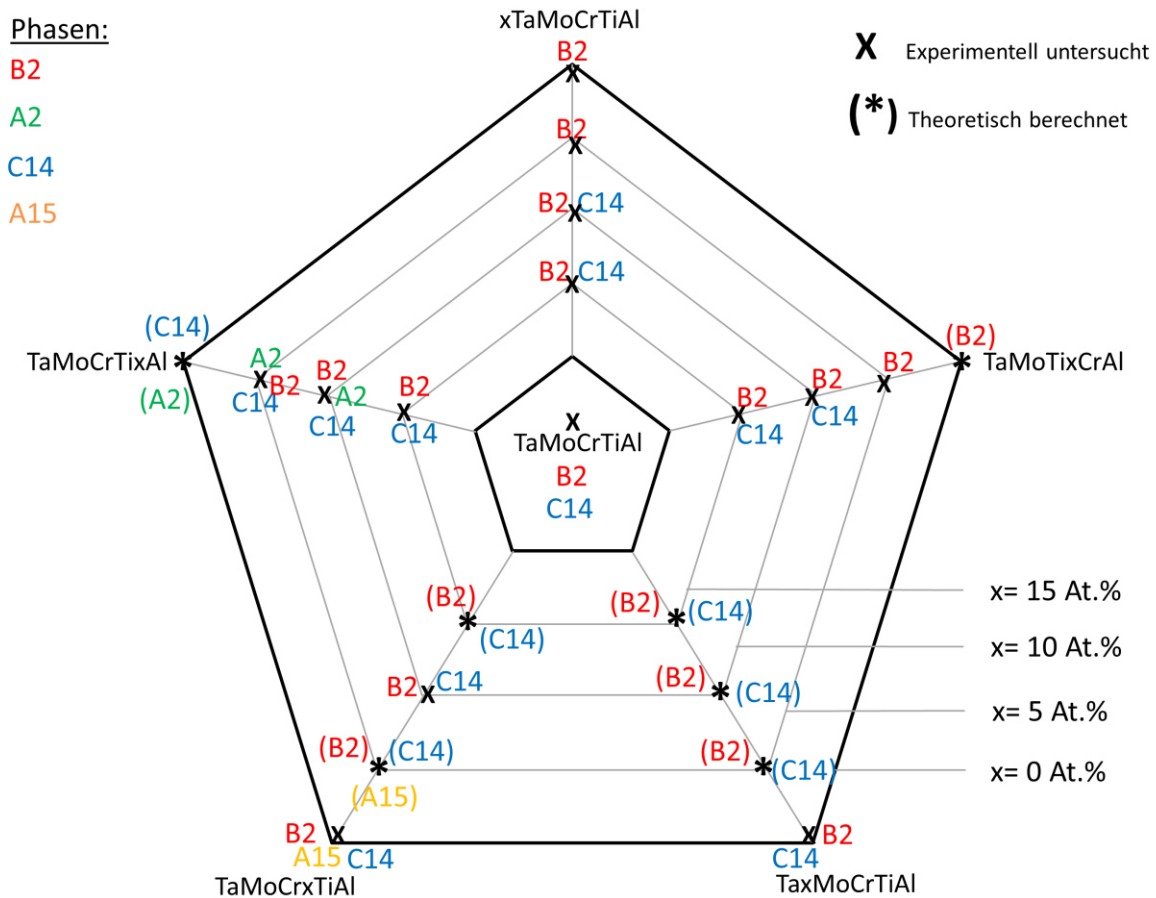


Abbildung 14: Konzentrationsabhängige Phasenlandkarte der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al.

Nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h besteht die Referenzlegierung TaMoCrTiAl aus circa 500 µm großen Körnern (Abbildung 15 (a) – (c)). Die Kombination aus REM-EDS- und EBSD-REM-Untersuchungen (Abbildung 15 (d) - (e)) zeigen, dass die Korngrenzen mit der Laves-Phase Cr₂Ta (Strukturbericht C14) belegt sind. Der Volumenanteil der Laves-Phase beträgt 0,4 Vol.%.

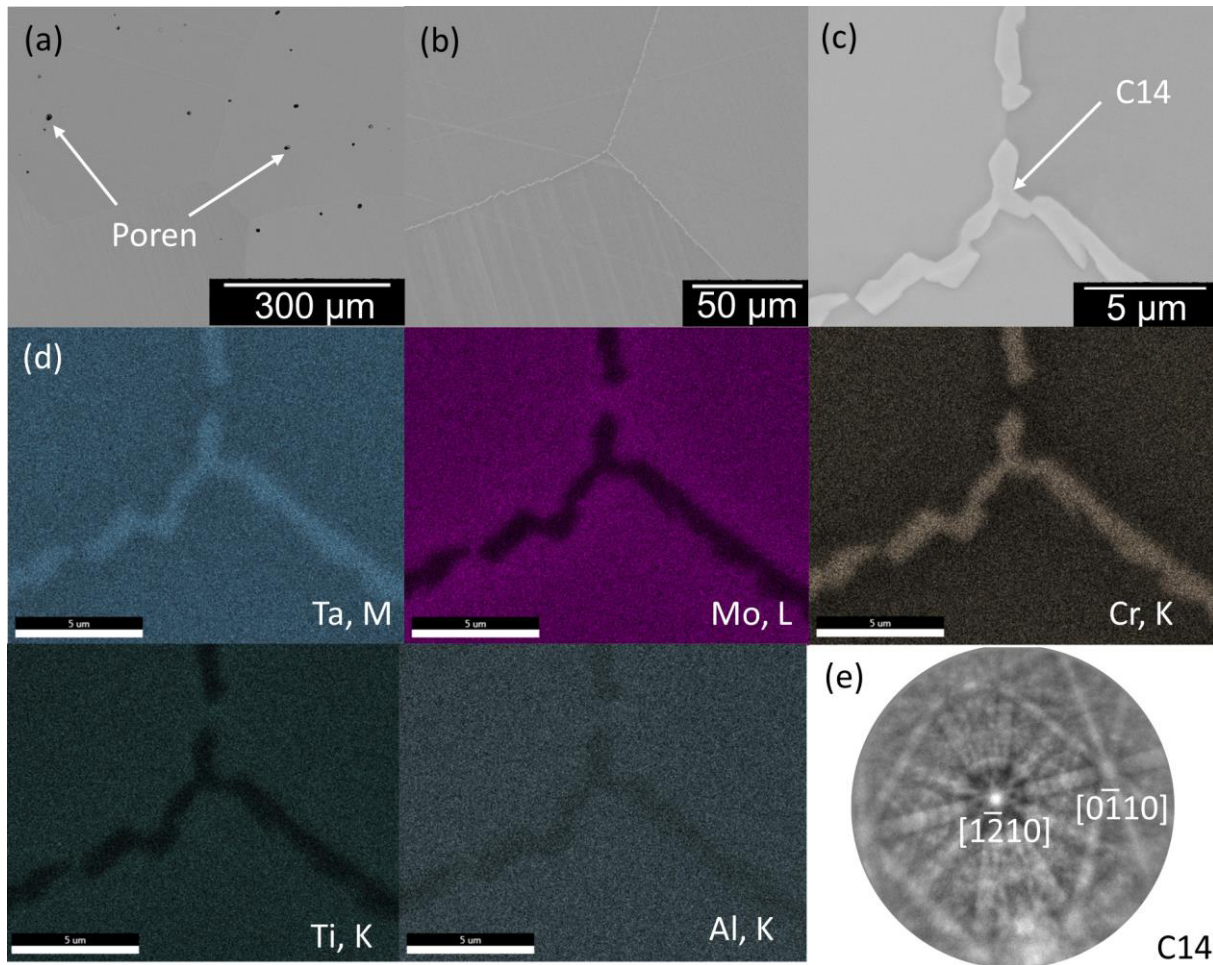


Abbildung 15: REM-Analyse der Mikrostruktur der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h: (a) – (c) BSE-REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen, (d) REM-EDS-Elementverteilungsbilder der BSE-REM-Aufnahme in (c), (e) EBSD-Beugungsmuster der hexagonalen Laves-Phase Cr₂Ta (Strukturbericht C14).

Sorgfältige TEM-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die geordnete krz-Kristallstruktur der Matrix sowie die APDBs der Referenzlegierung zu charakterisieren, da lediglich die MoCrTiAl-Legierung in den Vorarbeiten von Chen et al. detailliert untersucht worden war [55,94].

Die Abbildung 16 (a) repräsentiert die SAD-TEM-Aufnahme in ZA [001] der Matrix von TaMoCrTiAl. Eindeutig sind Überstrukturefflexe der {100}-Netzebene (in Rot hervorgehoben) vorhanden, welche durch die geordnete krz-Kristallstruktur (Strukturbericht B2, CsCl-Prototyp) entstehen. Zur Unterscheidung zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen wurden unter Verwendung des Reflexes [110] BF-TEM-Aufnahmen und mithilfe des Überstrukturefflexes $[\bar{1}00]$ DF-TEM-Aufnahmen aufgenommen (Abbildung 16 (b) und (c)). Aufgrund der Anregungsbedingungen erscheinen in der DF-TEM-Abbildung (Abbildung 16 (c)) die Bereiche mit B2-Kristallstruktur hell, während die Bereiche mit A2-Kristallstruktur dunkel sind. Die Flächendefekte scheinen im Falle der TaMoCrTiAl-Legierung isotrop zu sein.

Die bevorzugte kristallographische Orientierung der planaren Defekte der TaMoCrTiAl-Legierung wurde mittels der DF-TEM-Aufnahme eingehend untersucht, um die Habitus-ebene der Defekte zu ermitteln. Bei der DF-TEM-Aufnahme mit dem Beugungsvektor $g = [\bar{1}00]$ sind die planaren Defekte als dunkle, meist dünne Linien entlang der $\{100\}$ -Richtung sichtbar, wie in Abbildung 16 (c) zu erkennen ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die planaren Defekte den charakteristischen Kontrast einer APDBs mit einer $\{100\}$ -Habitus-ebene aufweisen. Charakteristische Merkmale einer APDBs stellen eine andere chemische Zusammensetzung der APDBs im Vergleich zur Matrix, sowie eine Inkohärenz (Verschiebung) zwischen den Domänen dar [94,159]. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und des Verschiebungsvektors für die planaren Defekte in TaMoCrTiAl mit $\{100\}$ -Habitus-ebenen von Bedeutung. Abbildung 17 (a) zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme der APDBs in $[001]$ ZA. Eine STEM-EDS-Linienanalyse (Abbildung 17 (b)) über die APDBs (entlang des Pfeils in Abbildung 17 (a)) offenbart eine Anreicherung von Ta und Mo sowie eine Verarmung von Ti und Al, während die Cr-Konzentration nicht signifikant variiert [55,94].

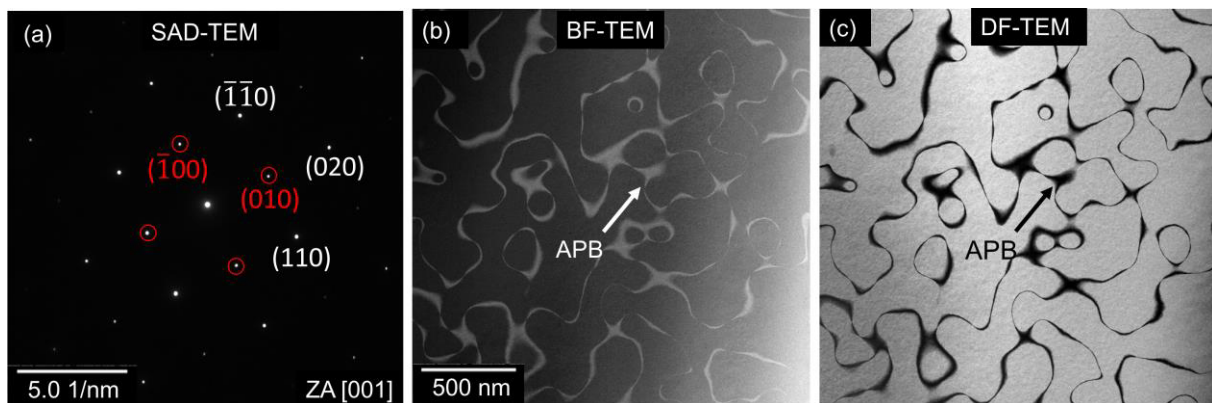
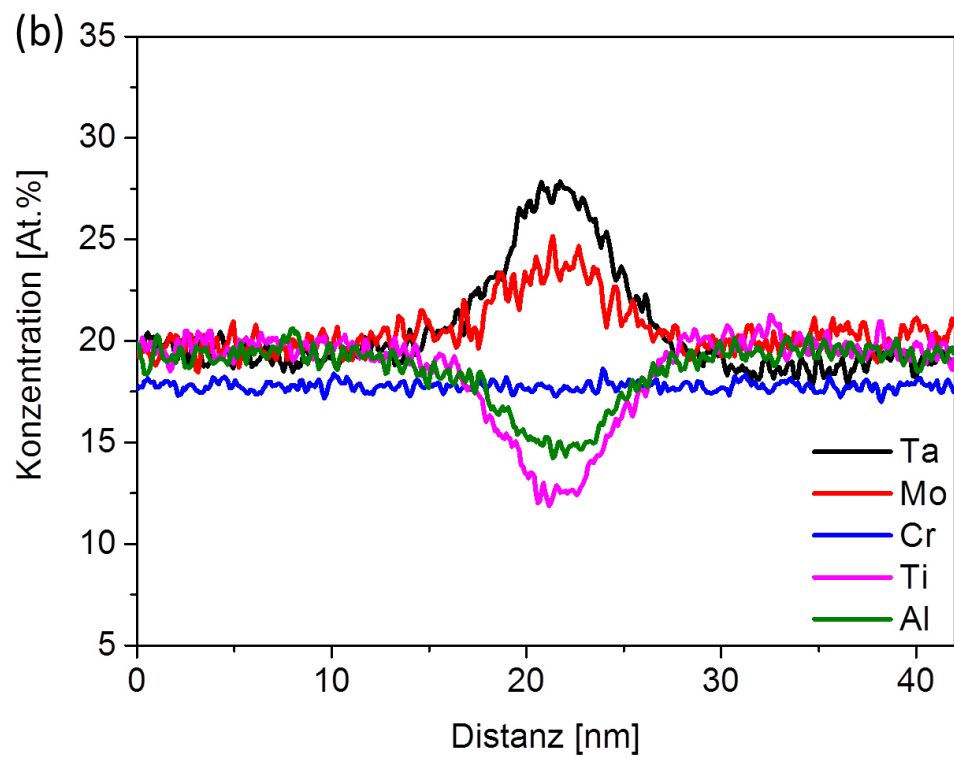
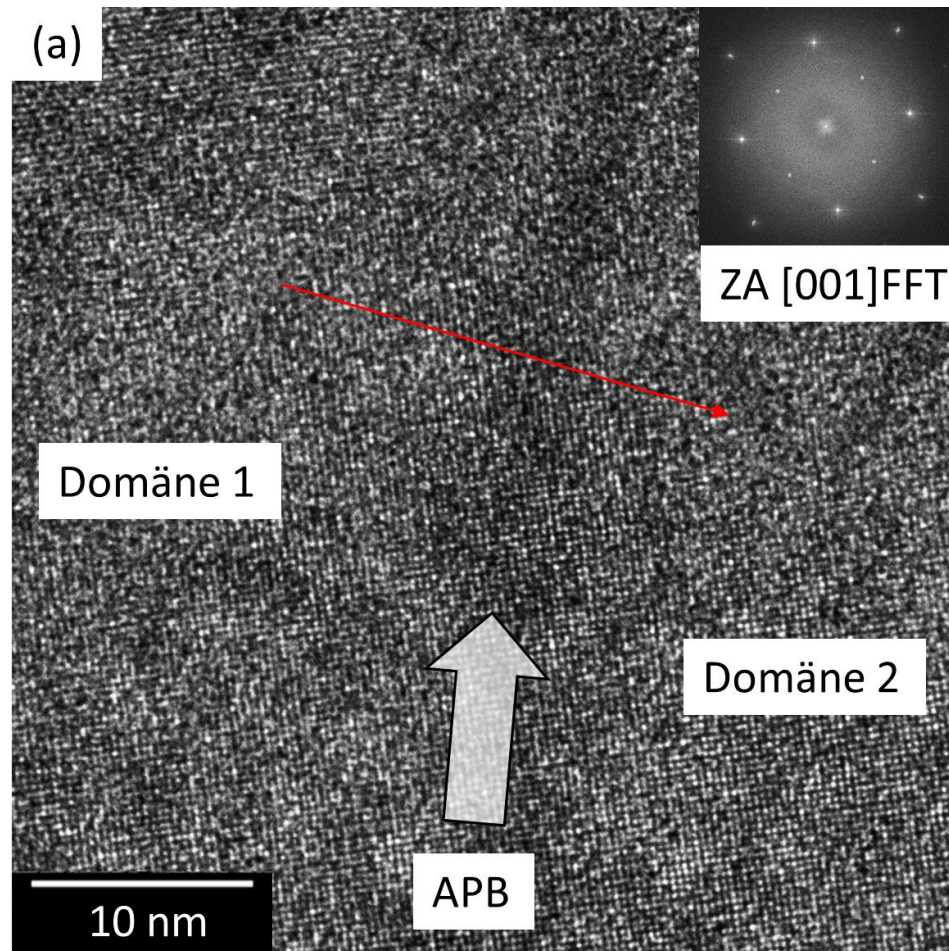


Abbildung 16: TEM-Analyse der Mikrostruktur der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei $1500^{\circ}\text{C}/20\text{h}$: (a) SAD-TEM in $[001]$ ZA (in Rot sind die Überstrukturreflexe der B2-Phase gekennzeichnet), (b) BF-TEM-Aufnahme ($[110]$) in $[001]$ ZA, (c) dazugehörige DF-TEM-Aufnahme des Überstrukturreflexes $[\bar{1}00]$ in $[001]$ ZA.

Eine bekannte Technik, um den Verschiebungsvektor der APDBs zu bestimmen, ist die Analyse einer rücktransformierten hochauflösenden TEM-Aufnahme mittels der Fourier-Transformation der Überstrukturreflexe [94,159]. In Abbildung 17 (c) ist die Überstruktur-gefilterte Rücktransformation der hochauflösenden TEM-Aufnahme aus Abbildung 17 (a) dargestellt. Vertikal in der Abbildung 17 (c) ist die in Projektion mehrere Atomlagen breite APDBs zu erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitätsverteilungen der Überstruktur im Kristall kann geschlussfolgert werden, dass das Ausmaß der Ordnung entlang der APDBs geringer als in den Domänen ist. Zudem sind in Abbildung 17 (c) zwei rote Linie entlang der $[100]$ -Richtung eingezeichnet. Beim Nachvollziehen der Linien über die APDBs hinweg, von der einen in die andere Domäne, resultiert eine Verschiebung um den Vektor $\frac{1}{2}[010]$ bzw. $\frac{1}{2}[0\bar{1}0]$.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

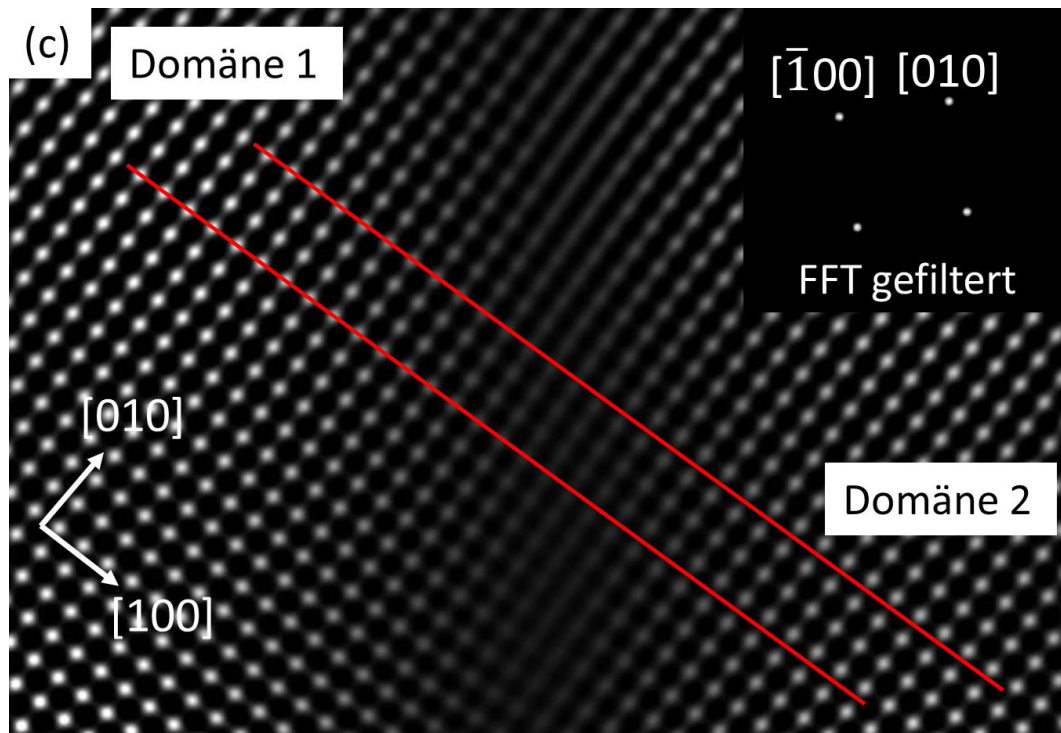


Abbildung 17: TEM-Mikrostrukturanalyse der APDBs der TaMoCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei $1500^{\circ}\text{C}/20\text{h}$: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme einer APDBs zwischen zwei Domänen mit B2-Kristallstruktur in $[001]$ ZA. Der Bildeinsatz zeigt das FFT der ZA $[001]$. (b) STEM-EDS-Linienanalyse der APDBs entlang des Pfeils in (a); (c) Überstruktur-gefilterte Rücktransformation der hochauflösenden TEM-Aufnahme aus Abbildung 17 (a) unter Zuhilfenahme der $\langle 100 \rangle$ -Reflexe (Bildeinsatz) in $[001]$ ZA.

Die TEM-Aufnahmen bestätigen ebenfalls nach der Wärmebehandlung bei $1500^{\circ}\text{C}/20\text{h}$ der TaMoCrTiAl-Legierung die charakteristischen Merkmale der thermischen APDBs. Diese bilden sich nach dem kontinuierlichen Phasenübergang 2. Ordnung von einer bei hohen Temperaturen ungeordneten krz-Kristallstruktur (A2) zu einer bei niedrigen Temperaturen geordneten krz-Kristallstruktur (B2) während des Abkühlens, wenn die Domänen mit geordneter krz-Kristallstruktur (B2) zusammenwachsen.

Abhängig von der Legierungszusammensetzung können intermetallische Phasen, nämlich die Laves-Phase Cr_2Ta (C14), die A15-Phase (Mo_3Al) und die B2-Phase identifiziert bzw. durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagt werden.

Die Laves-Phase mit der chemischen Zusammensetzung Cr_2Ta ist in den Element-reduzierten Legierungsserien der $x\text{TaMoCrTiAl}$ -Legierungen und der TaMoxCrTiAl -Legierungen bei ausreichend geringer Konzentration von Ta oder Cr reduziert bzw. komplett unterdrückt. Mikrostrukturanalysen der $x\text{TaMoCrTiAl}$ -Legierungen (Abbildung A. 6 und Abbildung A. 7) und der TaMoxCrTiAl -Legierungen (Abbildung A. 8) sind im Anhang zu finden. In Abbildung 18 ist der gemessene Volumenanteil der Laves-Phase der Element-reduzierten Legierungsserien $x\text{TaMoCrTiAl}$ und TaMoxCrTiAl dargestellt. Aufgrund der Stöchiometrie Cr_2Ta der Laves-Phase wirkt sich die Reduzierung des Cr-

Gehaltes stärker auf den Volumengehalt der Laves-Phase aus. Eine Reduzierung des Cr-Gehalts auf 10 At.% führt zu einem mittleren Volumenanteil von 0,03 Vol.% der Laves-Phase. Im Falle der TaMo10CrTiAl-Legierung ist die Korngrenze teilweise frei von der Laves-Phase. Hingegen beträgt der Laves-Phasenanteil bei der 10TaMoCrTiAl-Legierung im Vergleich zur TaMo10CrTiAl mehr als das Doppelte (0,08 Vol.%). Die Matrix der Ta- und der Cr-reduzierten Legierungen weisen alle eine geordnete krz-Kristallstruktur auf.

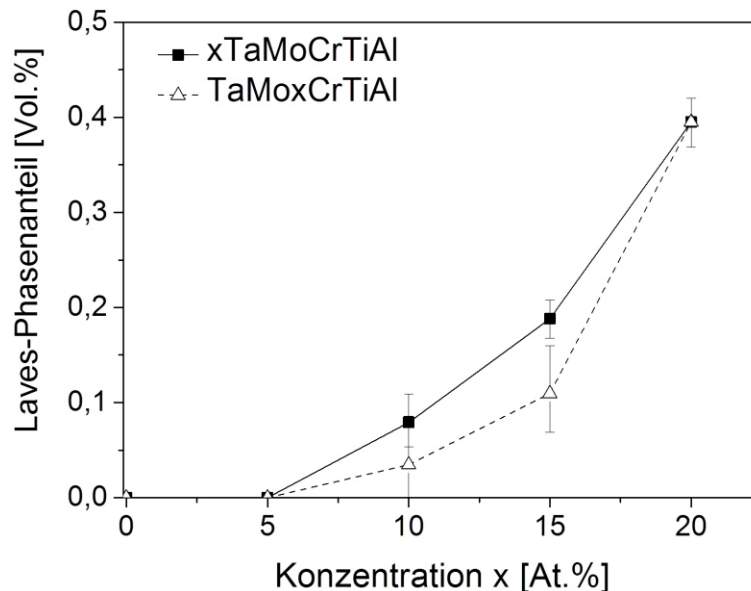


Abbildung 18: Ermittelter Volumenanteil der Laves-Phase C14 als Funktion der Ta- und Cr-Konzentration der Legierungsserien xTaMoCrTiAl und TaMoxCrTiAl. Bestimmt mittels BSE-REM-Aufnahmen.

Die Herausnahme des Elements Mo oder die Verringerung des Ti-Gehalts auf 10 At.% (TaMoCr10TiAl) führen zu einem zweiphasigen Gefüge bestehend aus einer B2-Matrix und der Laves-Phase C14 mit einem deutlich höheren Volumenanteil an Laves-Phase im Vergleich zur Referenzlegierung TaMoCrTiAl. Die TaMoCrAl-Legierung weist, wie bereits erwähnt, nach der Wärmebehandlung ein dreiphasiges Gefüge auf, das neben der B2- und Laves-Phase C14 auch die A15-Phase enthält [41]. In Abbildung 19 ist das zweiphasige Gefüge der TaMoCr10TiAl-Legierung in Abbildung 19 (a) sowie die dreiphasige Mikrostruktur der TaMoCrAl-Legierung in der Abbildung 19 (b) und Abbildung 19 (c) dargestellt. Es wird erwartet, dass die A15-Phase aufgrund des hohen Mo-Gehalts die höchste Intensität aufweist, während für die Laves-Phase Cr_2Ta eine mittlere Intensität zu erwarten ist. Bei höherer Vergrößerung können die drei Phasen aufgrund des Kontrastunterschiedes in Abbildung 19 (c) unterschieden werden.

Die Ergebnisse der XRD-Pulver-Analysen der Kristallstruktur der Ti-reduzierten Legierungsserie finden sich in Abbildung A. 9 im Anhang. Die Mikrostrukturanalyse der TaCrTiAl-Legierung ist in Abbildung A. 10 und Tabelle A. 3 dargestellt.

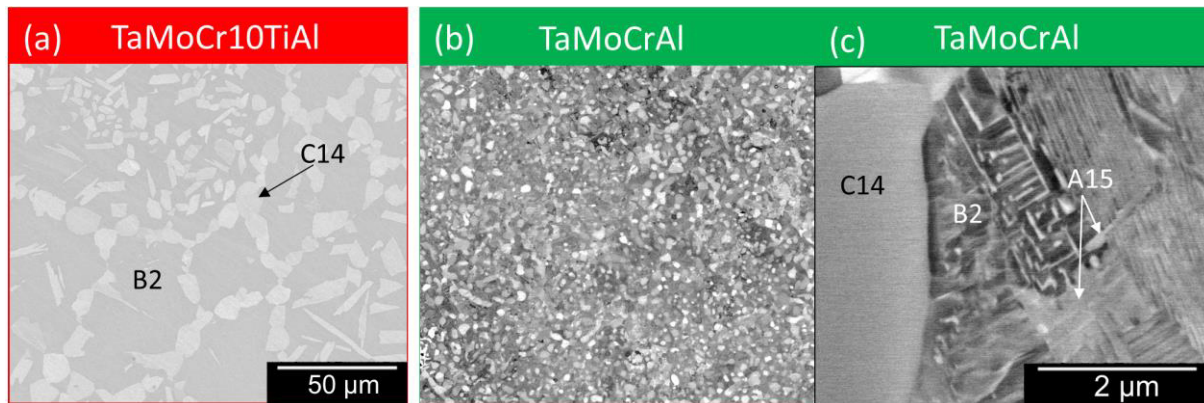


Abbildung 19: BSE-REM-Aufnahme der Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl: (a) TaMoCr10TiAl-Legierung, (b)-(c) TaMoCrAl-Legierung: BSE-REM-Aufnahmen in (a) und (b) wurden bei gleicher Vergrößerung aufgenommen.; (c) BSE-REM-Detailaufnahme bei höherer Vergrößerung.

Die Mikrostrukturuntersuchungen von Legierungen mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al dokumentieren, dass Al einen Einfluss auf die Ordnungssequenz besitzt und dass allein schon durch die Al-Reduzierung die geordnete krz-Matrix destabilisiert werden kann [47,48,94].

In Abbildung 20 sind die DF-TEM-Aufnahmen der Mikrostrukturen der Legierungen mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen TaMoCrTixAl ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) dargestellt. Die resultierenden Mikrostrukturen in Abbildung 20 sowie die Sequenz der Phasenübergänge der Legierungen TaMoCrTixAl lassen sich durch das schematische quasibinäre Phasendiagramm in Abbildung 21 in Analogie zu den detaillierten Untersuchungen zur TaMo8CrTixAl ($x = 10, 15$ At.%) im Verbundprojekt begründen [47–49]. Ebenso wie bei der Referenzlegierung TaMoCrTiAl entstehen im Falle der TaMoCrTi15Al-Legierung thermische APDBs während des Abkühlungsprozesses aufgrund des kontinuierlichen Phasenübergangs 2. Ordnung und des Zusammenwachsens der B2-Domänen. Somit entsprechen die beiden Legierungen der Linie IV in Abbildung 21.

Vergleichbar mit der TaMo8CrTi15Al-Legierung bewirkt ein kontinuierlicher Phasenübergang 2. Ordnung bei höheren Temperaturen aller Voraussicht nach auch bei der TaMoCrTi10Al-Legierung eine einphasige B2-Matrix mit APDBs. Bei etwas geringeren Temperaturen führt vermutlich eine Phasenseparation gemäß Linie III in Abbildung 21 zu A2-Ausscheidungen in der B2-Matrix (Abbildung 20 (c)). Die B2-Domänen in der TaMoCrTi10Al-Legierung (Abbildung 20 (c)) sind vergleichsweise zu TaMoCrTiAl klein (im Bereich von einigen hundert nm), welches auf eine geringe Temperaturdifferenz zwischen dem Phasenübergang und der anschließenden Phasenseparation oder auf eine langsame Kinetik hindeutet [48].

Es ist anzunehmen, dass bei der TaMoCrTi5Al-Legierung wie bei der TaMo8CrTi10Al-Legierung eine Phasenseparation mit Ausscheidungen einer Ordnungsphase (B2) in der A2-Matrix stattfindet (Gemäß Linie II in Abbildung 21), wodurch die fein verteilten B2-Ausscheidungen resultieren. Die diffusionskontrollierte Reaktion führt zu nanometer-

großen B2-Ausscheidungen in einer kontinuierlichen A2-Matrix nach der Abkühlung. Um die komplexen Phasenübergänge in der Legierungsserie TaMoCrTixAl zu verifizieren sind DSC-Messungen sowie Wärmebehandlungsstudien notwendig. Für weitere Informationen zu den Phasenübergängen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al wird an dieser Stelle auf die Ref. [47–49] verwiesen.

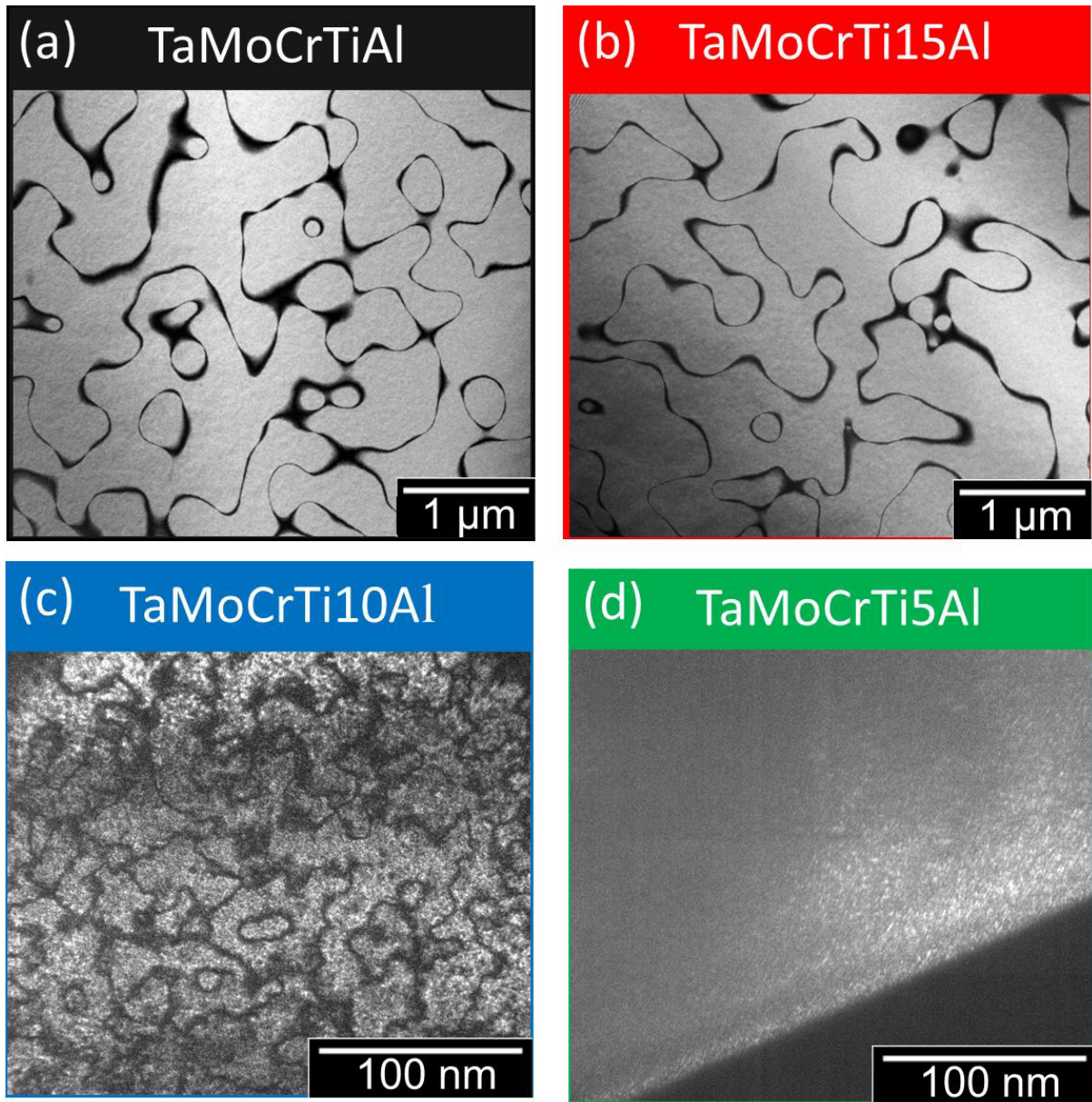
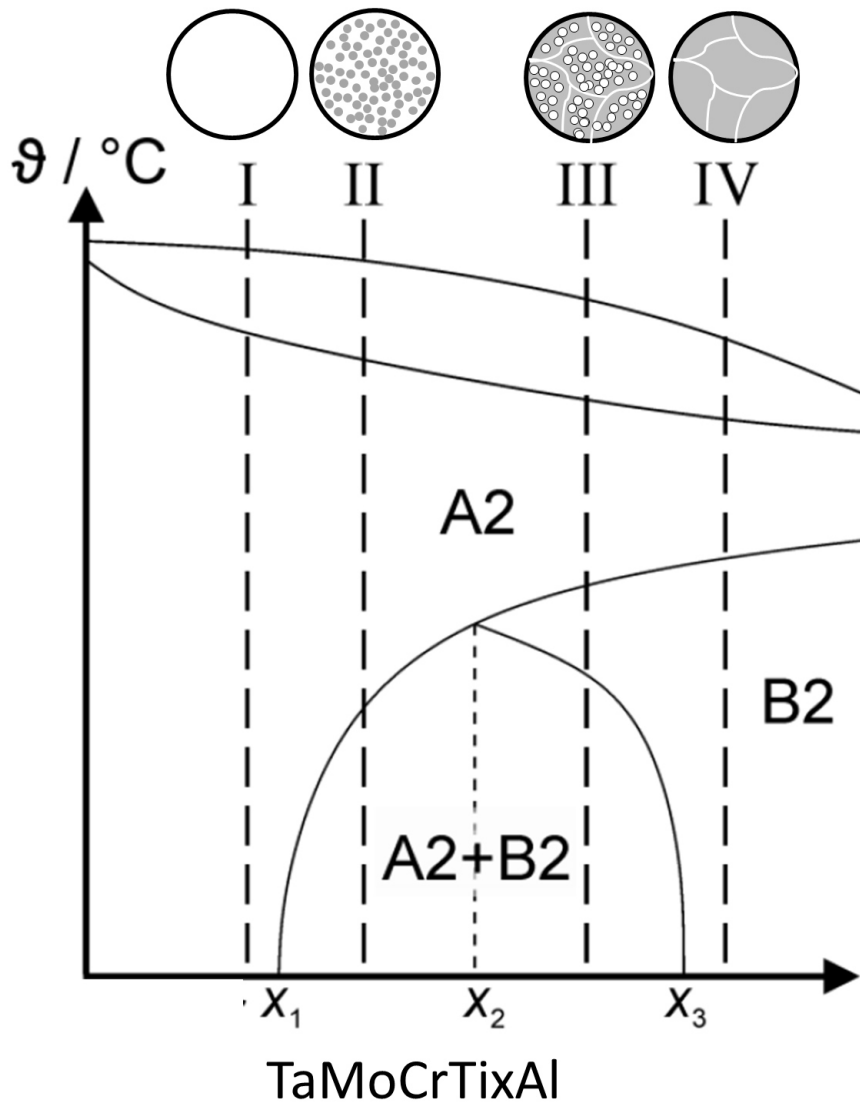


Abbildung 20: DF-TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTixAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCrTi15Al, (c) TaMoCrTi10Al, (d) TaMoCrTi5Al.



Legende:  APDBs  A2-Phase  B2-Phase

Abbildung 21: Schematische Darstellung des quasibinären Phasendiagramms in Abhängigkeit von der Al-Konzentration im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al. Quasibinäres Phasendiagramm in Anlehnung an Ref. [160]; eigene schematische Darstellung der Phasenordnung.

In Tabelle 7 wird eine Übersicht der experimentell bestätigten Phasen und der bestimmten Phasenanteile in den untersuchten Legierungen gegeben. Zudem sind die Legierungseigenschaften, wie Schmelztemperatur, über die arithmetische Mittelung der Elemente sowie die Legierungsdichte angegeben. Die Legierungsdichte der Legierungen mit einem vernachlässigbar kleinem Volumenanteil an Laves-Phase (unter 0,5 Vol.%) wurde mittels XRD-Gitterkonstanten aus Tabelle A. 4 bestimmt. Bei einem höheren Volumenanteil an intermetallischen Phasen wurde die Dichte mittels Pyknometer ermittelt.

Tabelle 7: Ermittelte Phasen, deren Phasenanteile, berechnete Schmelztemperaturen sowie die Dichten der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h. Die Volumenanteile der Phasen wurden mittels der Kombination der Ergebnisse aus BSE-REM und REM-EDS ermittelt. Die Schmelztemperaturen wurden aus den Schmelztemperaturen der Basiselemente unter Berücksichtigung der Konzentrationsanteile berechnet. Angaben der Dichten ohne Referenz wurden aus den XRD-Gitterkonstanten bestimmt. Angaben gekennzeichnet mit * entsprechen eigenen Messungen mittels Pyknometer.

Legierung	Identifizierte Phasen	Volumenanteil [Vol.%]	Schmelztemperatur [°C]	Dichte [g/cm ³]
TaMoCrTiAl	Matrix (B2)	99,6		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,4	1971	8,53
Legierungsserie der Ta-Reduzierung				
15TaMoCrTiAl	Matrix (B2)	99,81		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,19	1907	8,15
10TaMoCrTiAl	Matrix (B2)	99,92		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,08	1843	7,45
5TaMoCrTiAl	Matrix (B2)	100		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)		1779	6,83
MoCrTiAl	Matrix (B2)	100		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)		1716	6,19
Legierung der Mo-Reduzierung (Mo-freie Legierung)				
TaCrTiAl	Matrix (B2)	53,4		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	46,6	1808	8,02*
Legierungsserie der Cr-Reduzierung				
TaMo15CrTiAl	Matrix (B2)	89,0		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	11,0	1975	8,67
TaMo10CrTiAl	Matrix (B2)	99,97		
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,03	1979	8,77

TaMo5CrTiAl	Matrix (B2)	100	1983	8,82
Legierungsserie der Ti-Reduzierung				
TaMoCr10TiAl	Matrix (B2)	68	2009	9,03
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	32		
TaMoCrAl	Matrix (B2) + Mo ₃ Al (A15)	35	2047	9,37*
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	65		
Legierungsserie der Al-Reduzierung				
TaMoCrTi15Al	Matrix (B2)	99,6	2053	8,96
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,4		
TaMoCrTi10Al	Matrix (B2) + Ausscheidungen (A2)	99,6	2135	9,24
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,4		
TaMoCrTi5Al	Matrix (A2) + Ausscheidungen (B2)	99,6	2217	9,69
	Laves-Phase Cr ₂ Ta (C14)	0,4		

5.2 Referenzlegierung TaMoCrTiAl

In diesem Kapitel wird das Oxidationsverhalten der TaMoCrTiAl bei 1200°C in Luft charakterisiert. Die TaMoCrTiAl dient als Referenz für die einzelnen Legierungsserien. Teile des folgenden Abschnitts wurden vorab in Ref. [43] veröffentlicht.

5.2.1 Hochtemperaturoxidationsverhalten

In Abbildung 22 ist die spezifische Massenänderung von TaMoCrTiAl über die Zeit während der isothermen Oxidation in Luft bei 1200°C dargestellt. Die Massenänderungskinetik der Legierung gehorcht über die gesamte Versuchsdauer einer parabolischen Gesetzmäßigkeit. Nach 24-stündiger Oxidation beträgt die gemessene Massenzunahme 5,29 mg/cm².

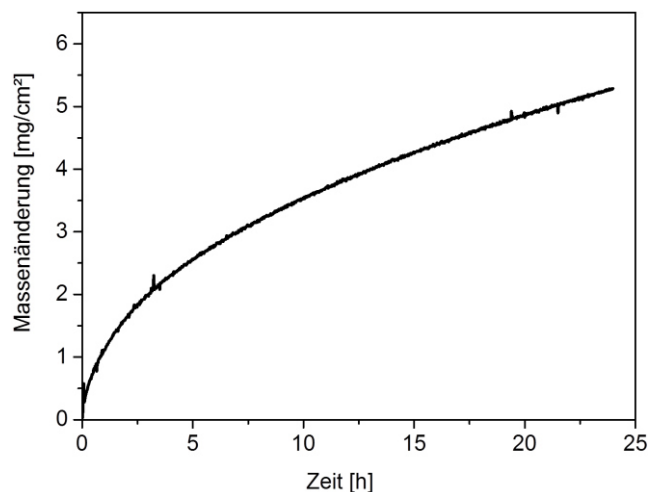


Abbildung 22: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der TaMoCrTiAl-Legierung während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Nach dem Oxidationsexperiment wurden makroskopische Aufnahmen der Probe erstellt. Wie aus Abbildung 23 hervorgeht, weist die oxidierte TaMoCrTiAl-Legierung eine intakte Oxidschicht auf. Anschließend wurde die Kristallstruktur der Korrosionsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Aus der Auswertung geht hervor, dass sich die Oxide Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und ein weiteres Oxid auf Cr-Ta-Oxid (CrTaO_4 -Basis) mit Rutil-Struktur gebildet haben (Röntgendiffraktogramm siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 30).

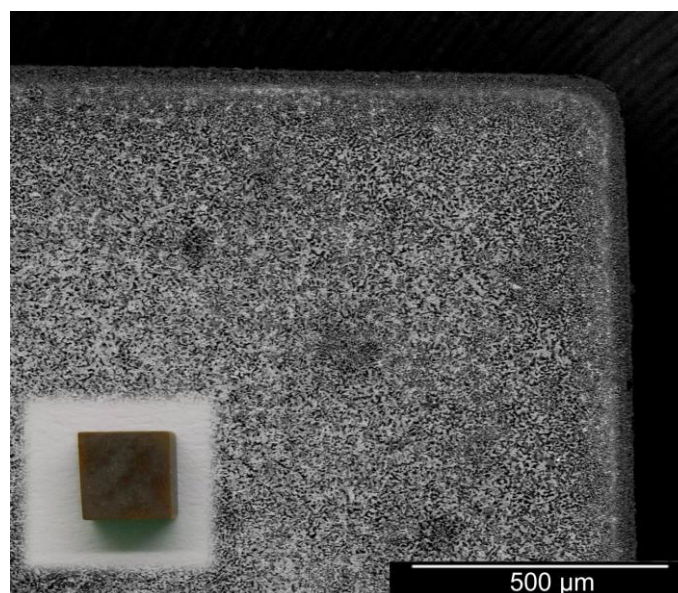


Abbildung 23: Makroskopische Aufnahme der TaMoCrTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Zur Untersuchung der Morphologie der Oxidschicht wurde ein Querschliff der oxidierten Probe angefertigt (Abbildung 24). Die BSE-REM-Querschliffaufnahme mit den dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbildern offenbart, dass sich während der Oxidation eine mehrschichtige Oxidschicht ausbildet. Die äußerste Schicht besteht aus Al_2O_3 und TiO_2 . Unterhalb dieser formt sich eine semi-kontinuierliche Cr_2O_3 -Oxidschicht

aus. Darunter kann eine dünne, kontinuierliche, schützende Cr-Ta-Oxidschicht mit Rutil-Struktur detektiert werden. Die REM-EDS-Elementauswertung liefert im üblichen Rahmen ihrer Genauigkeit, dass circa 12 At.% Ti in dieser Oxidschicht gelöst sind. Daher wird die Cr-Ta-Oxidschicht im Folgenden als Cr-Ta-Ti-Oxidschicht bezeichnet. Im Substrat kann unterhalb der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit oxidischen (Al_2O_3) und nitridischen Ausscheidungen (TiN) beobachtet werden.

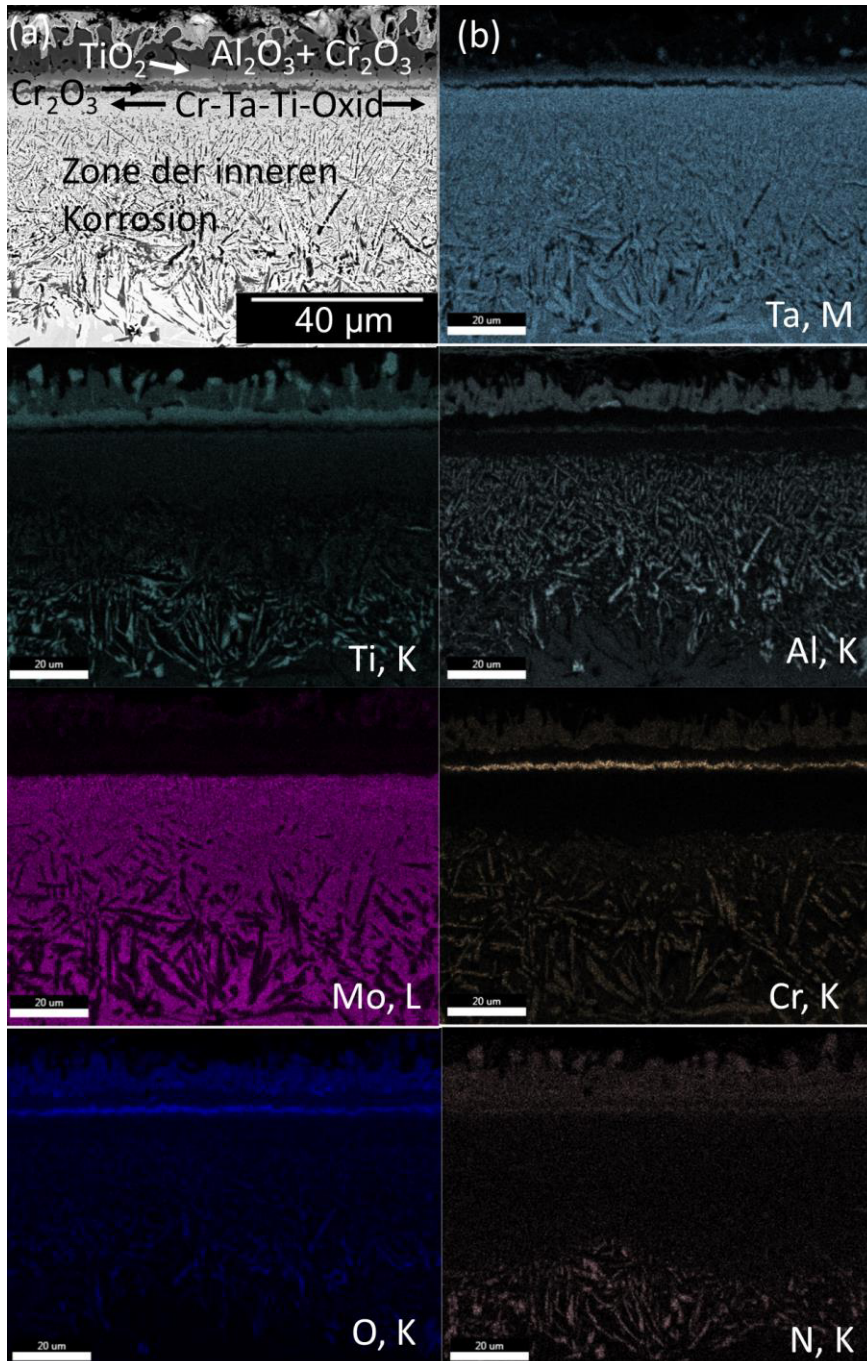


Abbildung 24: REM-Analyse der Querschliffaufnahme der TaMoCrTiAl-Legierung nach 24h Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) dazugehörige EDS-Elementverteilungsbilder.

Um den Oxidationsmechanismus der TaMoCrTiAl-Legierung zu entschlüsseln, sind Kenntnisse über die Wachstumsrichtung in Bezug auf die ursprüngliche Probenoberfläche erforderlich. Um auch nach dem Oxidationsexperiment die Lage der ursprünglichen Oberfläche identifizieren zu können, wurden vor dem Oxidationsversuch zwei kreisförmige FIB-Marker im Abstand von 100 μm parallel zur Probenoberfläche eingebracht. Die Abstände zwischen den Markern und der Probenoberfläche wurden unter Berücksichtigung des zu erwartenden Korrosionsangriffs gewählt. In Abbildung 25 sind BSE-REM-Aufnahmen der mittels FIB markierten Probe vor und nach der Oxidation dargestellt. Nach der Oxidation sind die FIB-Marker relativ leicht zu finden, und somit ist die ursprüngliche Probenoberfläche gut zu bestimmen (Abbildung 25 rechtes Bild). Zu erkennen ist, dass die äußere Oxidschicht, bestehend aus TiO_2 , Al_2O_3 und Cr_2O_3 , nach außen gewachsen ist, während die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht nach innen wächst. Mit dieser Methode ist es jedoch schwierig, die Wachstumsrichtung der semi-kontinuierlichen Cr_2O_3 -Oxidschicht zu bestimmen, da diese Schicht sehr dünn ist.

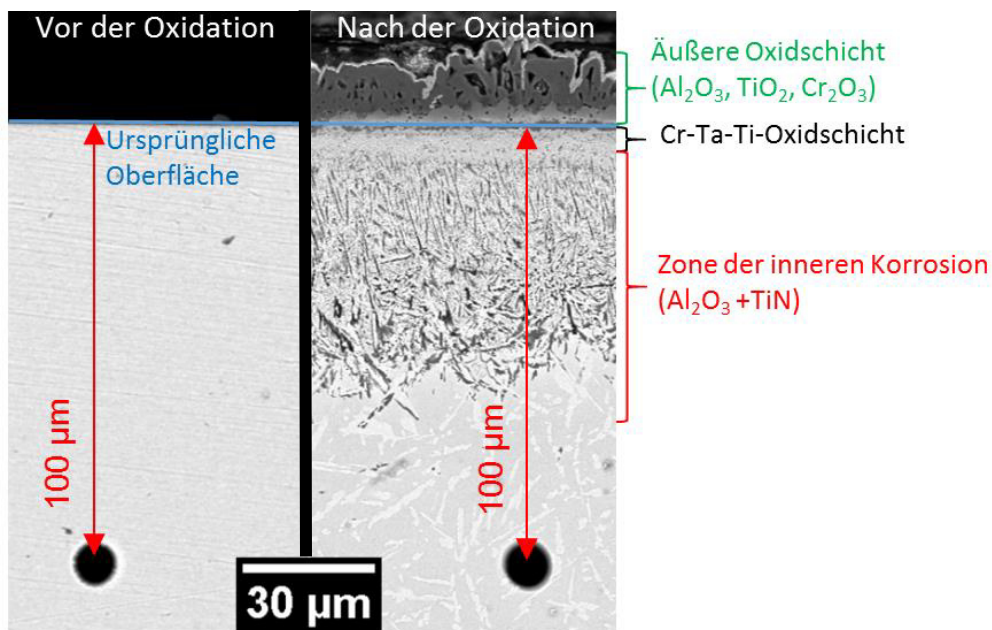


Abbildung 25: BSE-REM-Querschliffaufnahmen des FIB-Marker-Experiments an der TaMoCrTiAl-Legierung: linke Aufnahme vor der Oxidation, rechte Aufnahme nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Um die Wachstumskinetik der gebildeten Oxidschicht auf der TaMoCrTiAl-Legierung zu quantifizieren, wurde die Dicke der äußeren Oxidschicht, des Cr-Ta-Ti-Oxids sowie die Tiefe der Zone der inneren Korrosion nach 24h Oxidation vermessen. Zudem wurde je eine Probe für 8h und 12h diskontinuierlich ausgelagert und die Oxidschichtdicken mittels Querschliffuntersuchungen bestimmt. Abbildung 26 legt dar, dass die Dicke der äußeren Oxidschicht nahezu konstant bleibt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Feststellungen von F. Müller [46], dass die äußere Oxidschicht ein Produkt der transienten Oxidation darstellt und sich die Dicke im weiteren Verlauf der stationären Oxidation nicht merklich verändert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die recht große Streuung der äußeren Oxidschichtdicken auf die ungleichmäßige Form des TiO_2 zurückzuführen ist (Abbildung

24). Zudem geht aus Abbildung 26 hervor, dass die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht sowie die Tiefe der Zone der inneren Korrosion mit der Oxidationsdauer zunehmen. Dies lässt darauf schließen, dass zum einen sowohl ein ausreichend hoher Sauerstoff- als auch Stickstoffpartialdruck zur Bildung der inneren Ausscheidungen unterhalb der kontinuierlichen Cr-Ta-Ti-Oxidschicht herrscht und zum anderen, dass die Einwärtsdiffusion dieser Gaspezien nicht vollständig unterdrückt wird, da die Zone der inneren Korrosion mit zunehmender Versuchsdauer wächst. Es sei anzumerken, dass die relativ großen Streuungen der Messwerte auf die Nadelform der TiN-Ausscheidungen zurückzuführen sind.

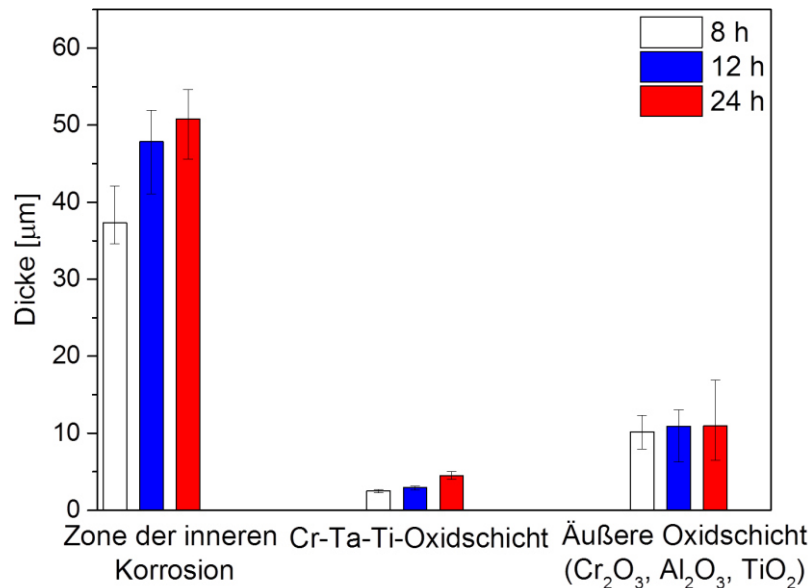


Abbildung 26: Ermittelte Dicke der Zone der inneren Korrosion, der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht und der äußeren Oxidschicht (Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3), die sich auf der TaMoCrTiAl-Legierung nach 8-, 12- und 24-stündiger Oxidation bei 1200°C gebildet haben.

5.2.2 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Die Oxidationskinetik der TaMoCrTiAl-Legierung offenbart bei 1200°C gute Oxidationseigenschaften. Zur Einordnung der aufgezeichneten Massenänderung sind in Abbildung 27 die Massenänderungskurven der TaMoCrTiAl-Legierung aus den Vorarbeiten bei 1000°C , 1100°C sowie im Temperaturbereich von 1300 bis 1500°C während 12-stündiger Oxidation zusammenfassend dargestellt [41,50]. Aus Abbildung 27 ist zu entnehmen, dass die Massenänderungskurve dieser Arbeit sich sehr gut in das Bild aus den Voruntersuchungen zur TaMoCrTiAl-Legierung einfügt.

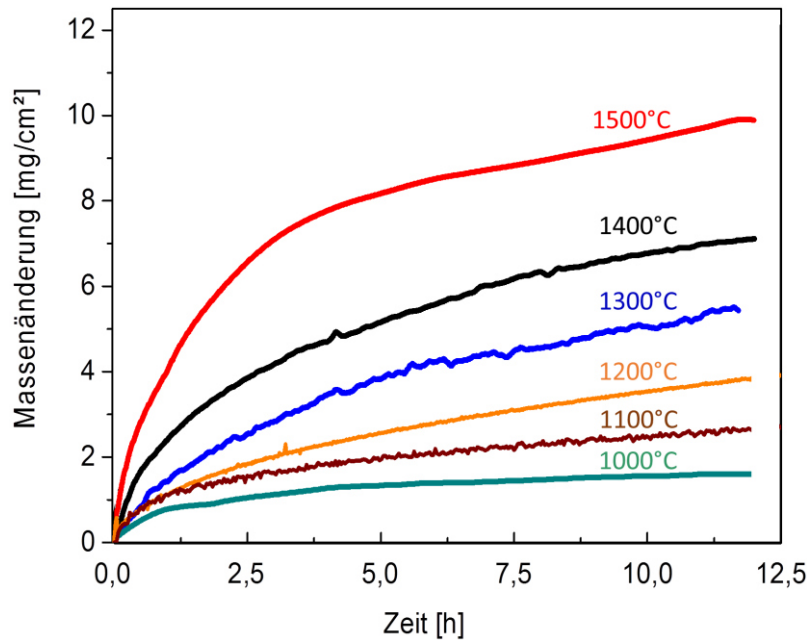


Abbildung 27: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der TaMoCrTiAl-Legierung im Temperaturbereich von 1000°C bis 1500°C während isothermer Versuchsführung über 12h in Luft. Die TGA-Kurven von 1000°C, 1100°C und 1300°C bis 1500°C sind entnommen aus Ref. [50], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Zur detaillierten Charakterisierung des Oxidationsmechanismus der TaMoCrTiAl-Legierung sind in Abbildung 28 sowohl die Massenänderungskurve während der 24-stündigen Oxidation als auch die nach 8, 12 und 24 Stunden gemessenen Cr-Ta-Ti-Oxidschichtdicken (aus Abbildung 26) in doppeltlogarithmischer Darstellung über die Zeit aufgetragen. Die Massenänderung der TaMoCrTiAl-Legierung folgt einer annähernd parabolischen Kinetik ($u = 2,42$, $k_p = 2,75 \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}^2$), welche die Bildung einer langsam wachsenden und schützenden Oxidschicht impliziert. Die etwas geringere parabolische Wachstumskinetik kann möglicherweise auf eine Verdampfung von Mo hindeuten, da Mo bei Temperaturen oberhalb von 795°C MoO_3 bildet [29,161,162]. Die Voruntersuchungen von F. Müller schließen ebenfalls eine Verdampfung nicht komplett aus [46], in weiterführenden Untersuchungen müsste dies eingehender untersucht werden (Kapitel 5.4.4).

Zudem offenbart die eingezeichnete Gerade mit der Steigung $\frac{1}{2}$ in Abbildung 28, dass die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht nach einem parabolischen Wachstumsgesetz wächst. In Vorarbeiten konnte während der Oxidation bei 1000°C ebenfalls eine parabolische Wachstumsgeschwindigkeit der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht festgestellt werden [46].

Auf Basis der in dieser Arbeit herausgearbeiteten parabolischen Wachstumskinetik der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht (Abbildung 28) in Kombination mit den Ergebnissen des FIB-Marker-Experiments (Abbildung 25) kann darauf geschlossen werden, dass die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht aufgrund der Sauerstoffanionendiffusion (Festkörperdiffusion) nach dem parabolischen Zeitgesetz an der Grenzfläche Oxid/Substrat nach innen wächst.

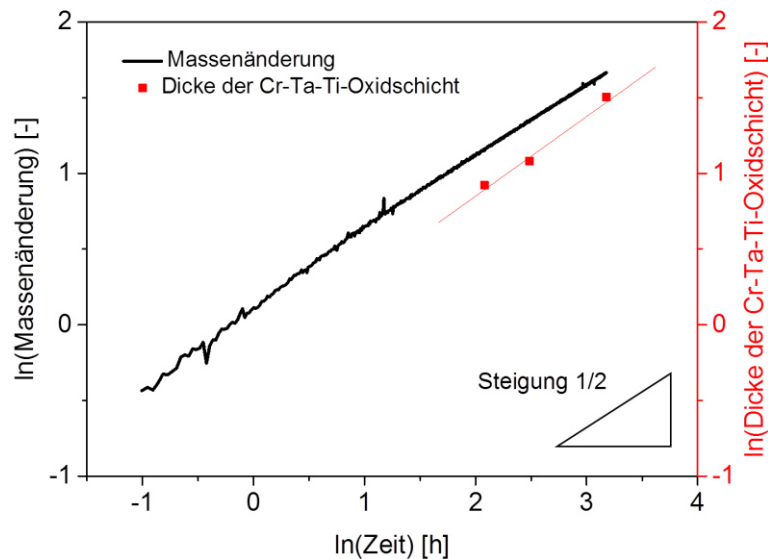


Abbildung 28: Doppeltlogarithmische Darstellung der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderung aus Abbildung 22 (auf der linken Y-Achse in Schwarz) und der Dicke der Cr-Ta-Ti-Oxidschicht (auf der rechten Y-Achse in Rot) über die Zeit für die TaMoCrTiAl-Legierung bei isothermer Oxidation in Luft bei 1200°C.

Die obigen REM-EDS-Messungen an der schützenden Oxidschicht und die Vorarbeiten zeigen, dass eine größere Konzentration an Ti in dieser Oxidschicht enthalten ist. Lo et al. berichten ebenfalls, dass 3,9 At.% Ti in der CrTaO_4 -basierten Oxidschicht, welche sich während der Oxidation der Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti1-7,6Al2,9Si (At.%) bei 1100°C über 200h bildet, gelöst sind [45]. Um die Auswirkungen von Ti auf den Oxidationsmechanismus zu verstehen, sind weitere vertiefende theoretische Überlegungen, gestützt von experimentellen Untersuchungen, erforderlich (Kapitel 5.3).

Folgende Punkte lassen sich aus den vorgestellten Untersuchungsergebnissen zum Oxidationsverhalten der TaMoCrTiAl-Legierung bei 1200°C an Luft schlussfolgern:

- Die Oxidationskinetik gehorcht einem parabolischen Zeitgesetz, jedoch deutet die geringe Oxidationsrate auf eine mögliche Verdampfung von Mo hin.
- Es bildet sich eine komplexe mehrschichtige Oxidschichtmorphologie während der Oxidation.
- Die beobachtete hohe Oxidationsresistenz kann auf die Bildung eines komplexen Cr-Ta-Oxids mit Rutil-Struktur, in dem eine nennenswerte Menge an Ti gelöst ist, zurückgeführt werden.
- Das schützende Cr-Ta-Ti-Oxid bildet eine dichte Schicht und wächst nach einem parabolischen Wachstumsgesetz.
- Das Wachstum erfolgt in Richtung des Inneren der Legierung, was auf eine Wachstumskontrolle durch Sauerstoffanionendiffusion hinweist.
- Allerdings sind die chemisch/physikalischen Eigenschaften, die Rolle von Ti sowie die Defektstruktur des Cr-Ta-Ti-Oxids bisher unbekannt.

5.3 Legierungsserie der Ti-Reduzierung

Aus den Vorarbeiten und der Untersuchung der Referenzlegierung geht hervor, dass sich während der Oxidation der TaMoCrTiAl ein komplexes Cr-Ta-Oxid mit Rutil-Struktur bildet, in dem eine beträchtliche Menge Ti gelöst ist [46]. Ziel dieser Untersuchungsserie TaMoCr_xTiAl (20, 10, 0 At.%) ist es, die Gitterparameter, die Stöchiometrie, die Oxidationsstufe der Ionen sowie die Defektstruktur des komplexen rutilen Cr-Ta-Oxids auf der TaMoCrTiAl-Legierung mithilfe der Legierungen mit unterschiedlichem Ti-Gehalt und den zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr sowie TaCrTi, eindeutig zu identifizieren. Außerdem soll der Einfluss von Ti auf die schützenden Eigenschaften der Oxidschicht geklärt werden. Die folgenden Abschnitte wurden vorab in Ref. [158] veröffentlicht.

5.3.1 Oxidationskinetik

In Abbildung 29 sind die spezifischen Massenänderungskurven der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl (20, 10, 0 At.%) für die isotherme Oxidation bei 1200°C in Luft dargestellt. Die nahezu parabolische Kinetikkurve ($u = 2,24$) der TaMoCr10TiAl-Legierung weist im Vergleich zur Referenzlegierung während des gesamten Versuchszeitraums eine etwas höhere Massenänderung auf. Nach 24-stündiger Oxidation beträgt die Massenzunahme 6,19 mg/cm² und ist damit um 0,9 mg/cm² höher im Vergleich zur Referenzlegierung. Im Gegensatz dazu zeigt die TaMoCrAl-Legierung eine deutlich geringere Anfangskinetik, gefolgt von einem zunehmend ausgeprägten Massenverlust im Laufe der Zeit.

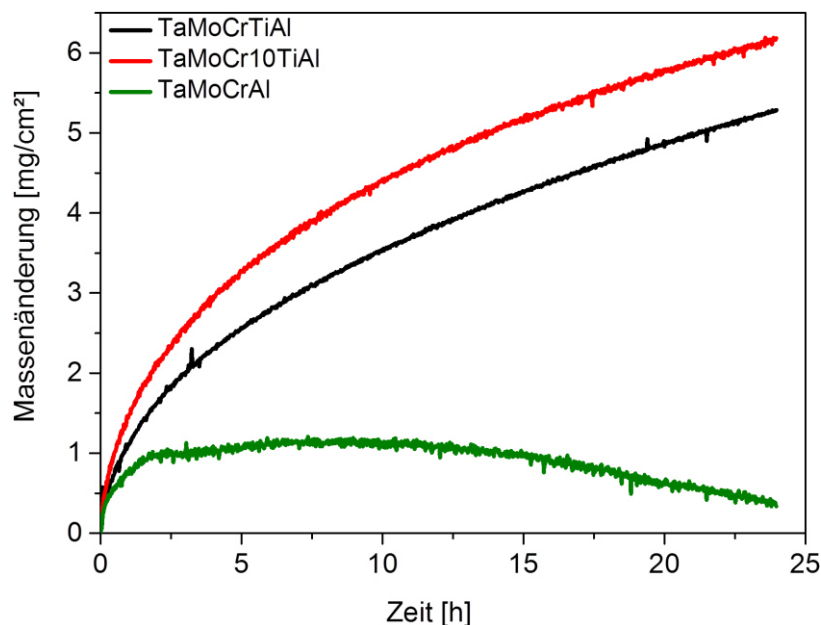


Abbildung 29: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl (20, 10, 0 At.%) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.

5.3.2 Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte

Nach der Oxidation wurden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, um die gebildeten Korrosionsprodukte zu charakterisieren (Abbildung 30). Die XRD-Analysen der TaMoCr10TiAl-Legierung und der TaMoCrTiAl-Legierung offenbaren die Oxide Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und ein weiteres Oxid mit Rutil-Kristallstruktur. Dieses Oxid mit Rutil-Struktur wird im folgenden Ergebnisteil als Cr-Ta-(Ti)-Oxid bezeichnet, da es möglicherweise Ti beinhaltet. Erst nach der chemischen Analyse (EDS und EELS) ändert sich die Nomenklatur zu $(\text{Cr},\text{Ta},(\text{Ti}))\text{O}_2$. Im Falle der TaMoCrAl-Legierung wurde kein TiO_2 , dafür aber Ta_2O_5 nachgewiesen. Darüber hinaus wurde die Kristallstruktur der Oxide, die sich auf den zusätzlichen Legierungen TaCrTi und 20Ta80Cr gebildet haben, ebenfalls mittels XRD untersucht (Abbildung A. 11). Während Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 und ein Cr-Ta-(Ti)-Oxid auf der zusätzlichen Legierung TaCrTi gefunden wurden, konnten Cr_2O_3 und ein Cr-Ta-Oxid im Falle der 20Ta80Cr identifiziert werden. In Tabelle 9 sind die bestimmten Gitterparameter der gebildeten Cr-Ta-(Ti)-Oxide mit Rutil-Struktur aufgelistet.

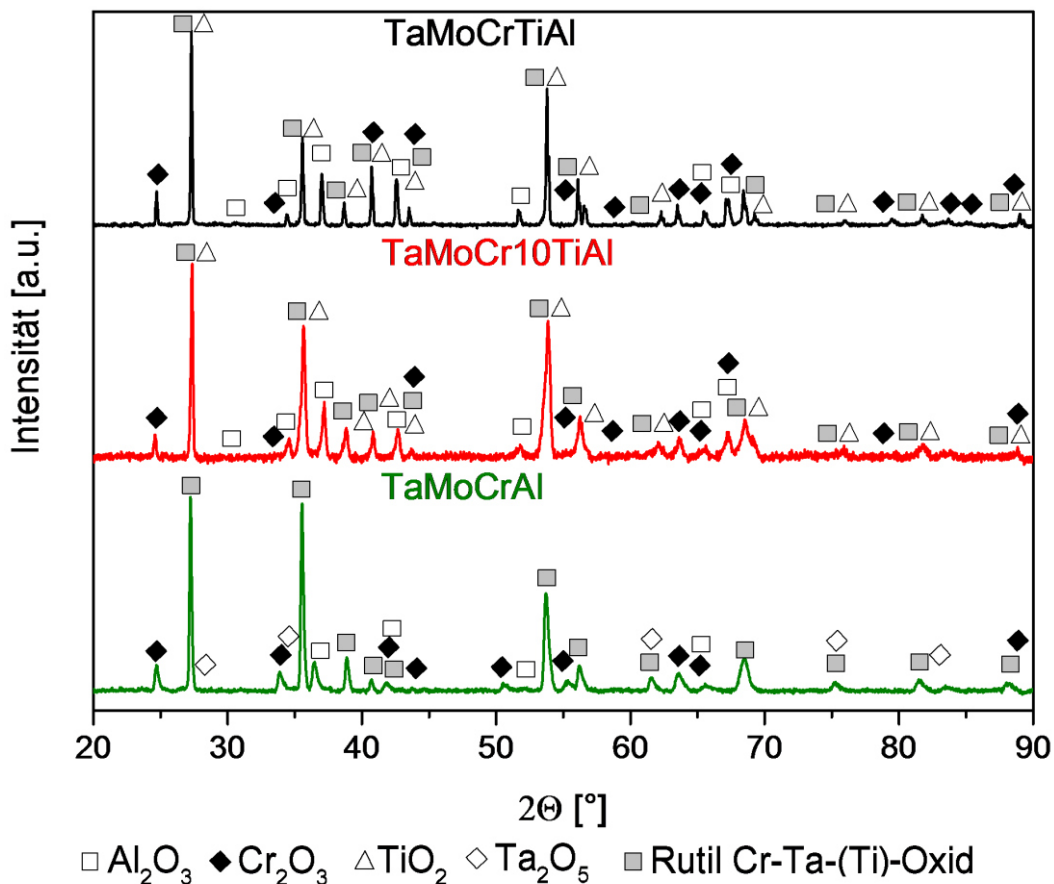


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der Oxidationsprodukte auf den Legierungen der Legierungsserie TaMoCr x TiAl ($x = 20, 10, 0$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Tabelle 8: XRD-Messergebnisse der Gitterparameter der Cr-Ta-(Ti)-Oxide mit Rutil-Struktur auf den oxidierten Legierungen der Legierungsreihe TaMoCr_xTiAl (x = 20, 10, 0 At.%) sowie der zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr und TaCrTi nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Legierungen	Gitterparameter der Cr-Ta-(Ti)-Oxide mit Rutil-Struktur	
	a [Å]	c [Å]
TaMoCrTiAl	4,635	3,011
TaMoCr10TiAl	4,637	3,013
TaMoCrAl	4,642	3,018
Zusätzliche Legierung 20Ta80Cr	4,634	3,007
Zusätzliche Legierung TaCrTi	4,643	3,019

5.3.3 Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten

Um den Einfluss von Ti auf die gebildeten Oxidschichten zu untersuchen, wurden Querschliffaufnahmen angefertigt. Die BSE-REM-Aufnahmen nach der Oxidation der Legierungen TaMoCr_xTiAl (20, 10, 0 At.%) offenbaren, unabhängig von der Ti-Konzentration, die Bildung mehrschichtiger Oxidschichten (Abbildung 31). Im Falle der TaMoCr10TiAl-Legierung wurde mittels der Kombination von XRD mit SEM-EDS-Elementverteilungsbildern die gleiche mehrschichtige Oxidschichtmorphologie wie im Falle der Referenzlegierung (Abbildung 24) identifiziert. Allerdings ist die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht dicker im Vergleich zur Referenzlegierung. Zudem kann bei der TaMoCr10TiAl-Legierung eine ausgeprägtere Zone der inneren Korrosion mit bevorzugtem Korrosionsangriff (Al₂O₃ und TiN) entlang der Phasengrenzen beobachtet werden (Abbildung A. 12: Detailaufnahme des gestrichelten roten Rahmens in Abbildung 31 (b)). Bei der TaMoCrAl-Legierung kann die Bildung einer dünnen, äußeren Oxidschicht verzeichnet werden, die aus Cr₂O₃ und Al₂O₃ besteht (Abbildung 31 (c)). Unterhalb dieser Schicht befindet sich eine dicke und poröse mehrphasige Oxidschicht, welche sich aus Cr-Ta-Oxid, Ta₂O₅, Al₂O₃ und Cr₂O₃ zusammensetzt. Darunter ist eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit Al₂O₃- und Cr₂N-Partikeln zu finden. Im Anhang Abbildung A. 13 sind zudem die SEM-EDS-Elementverteilungsbilder der BSE-REM-Querschliffaufnahme aus Abbildung 31 (c) bereitgestellt. Der mehrphasige Oxidschichtaufbau der TaMoCrAl-Legierung steht im Einklang mit den Ergebnissen der Voruntersuchungen dieser Legierung nach der Oxidation bei 1000°C für 48h [41].

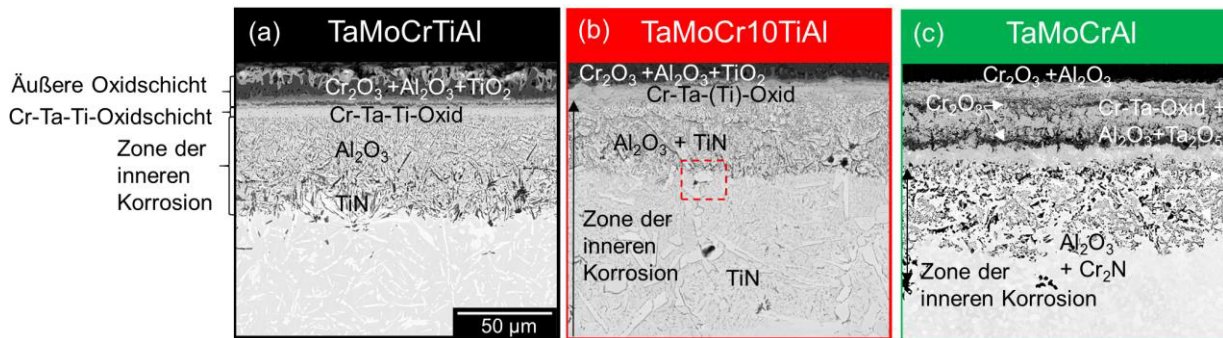


Abbildung 31: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCr10TiAl, (c) TaMoCrAl. Detailaufnahmen des gestrichelt rot markierten Bereichs in (b) sind im Anhang Abbildung A. 12 zu finden.

Vergleichend sind in Abbildung 32 die gemessenen Dicken der äußeren Oxidschicht, der Cr-Ta-(Ti) Oxidschicht an der Grenzfläche Oxid/Substrat sowie der darunterliegenden Zone der inneren Korrosion der untersuchten Legierungen zusammengestellt.

Die äußere Oxidschicht der Ti-haltigen Legierungen setzt sich aus Cr₂O₃, Al₂O₃ sowie TiO₂ zusammen, und im Falle der TaMoCrAl-Legierung besteht sie nur aus Cr₂O₃ und Al₂O₃. Es ist zu erkennen, dass die Dicke der äußeren Oxidschicht mit abnehmendem Ti-Gehalt in den Legierungen geringer wird. Dagegen nimmt die Dicke der Cr-Ta-(Ti)-Oxidschicht mit abnehmender Ti-Konzentration zu. Im Falle der Ti-freien Legierung ist die Cr-Ta-Oxidschicht im Vergleich zur Zone der inneren Korrosion stärker ausgeprägt. Die dickste Zone der inneren Korrosion weist die TaMoCr10TiAl-Legierung auf, während die dünnste Zone der inneren Korrosion die Ti-freie Legierung besitzt.

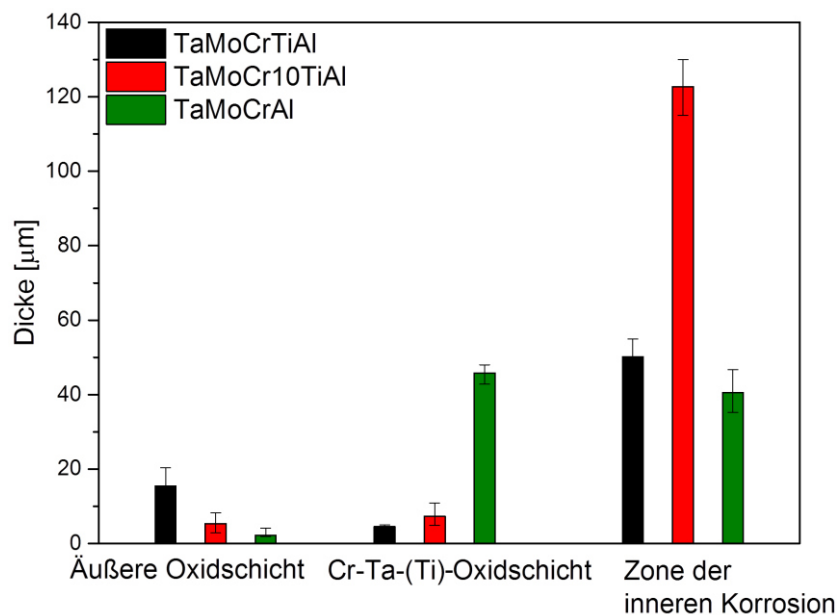


Abbildung 32: Ermittelte Dicke der äußeren Oxidschicht, der Cr-Ta-(Ti)-Oxidschicht sowie der Zone der inneren Korrosion der Legierungen der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl (x = 20, 10, 0 At.%) nach der Oxidation bei 1200°C und 24h in Luft.

Zur eingehenden Charakterisierung der Cr-Ta-(Ti)-Oxidschichten wurden aus den oxidierten Proben TEM-Lamellen extrahiert. In Abbildung 33 sind HAADF-STEM-Aufnahmen sowie die dazugehörigen STEM-EDS-Elementverteilungsbilder der herausgelösten TEM-Lamellen der untersuchten Legierungen dargestellt. Zudem sind in den HAADF-STEM-Aufnahmen die Aufnahmeorte der EELS-Spektren mittels X gekennzeichnet. In Abbildung 33 (a) und (b) ist der mehrschichtige Aufbau der Oxidschicht der TaMoCrTiAl-Legierung und der TaMoCr10TiAl-Legierung dargestellt. Im Vergleich dieser beiden Oxidschichten fällt auf, dass sich unterhalb der TiO_2 Oxidschicht der TaMoCrTiAl-Legierung ein Netzwerk von Cr_2O_3 -Partikel ausgebildet hat. Hingegen sind in der Oxidschicht der TaMoCr10TiAl-Legierung nur vereinzelte Cr_2O_3 -Partikel mit einem Durchmesser von etwa 400 nm zu erkennen (Abbildung 33 (b)). Darunter befinden sich die Cr-Ta-Ti-Oxidschicht, die durch einen blauen Rahmen in Abbildung 33 (a) und (b)) hervorgehoben wird und aus den Elementen Ta, Ti, Cr und O besteht. Zudem wurde mittels SAD-TEM-Technik die Rutil-Kristallstruktur der Cr-Ta-(Ti)-Oxidschicht verifiziert. Eine exemplarische SAD-TEM-Aufnahme der TaMoCrTiAl-Legierung ist im Anhang als Abbildung A. 14 dargestellt. Die TEM-Lamelle der TaMoCrAl-Legierung wurde aus der Mitte der Cr-Ta-Oxidschicht entnommen, da die Legierung eine relativ dicke Oxidschicht bildet (Abbildung 33 (c)). In Abbildung 33 (c) ist ein heterogener Mix aus Cr-Ta-Oxid und Al_2O_3 -Partikeln zu erkennen. Darüber hinaus zeigt die chemische Analyse, dass kein Mo in der Oxidschicht vorhanden ist.

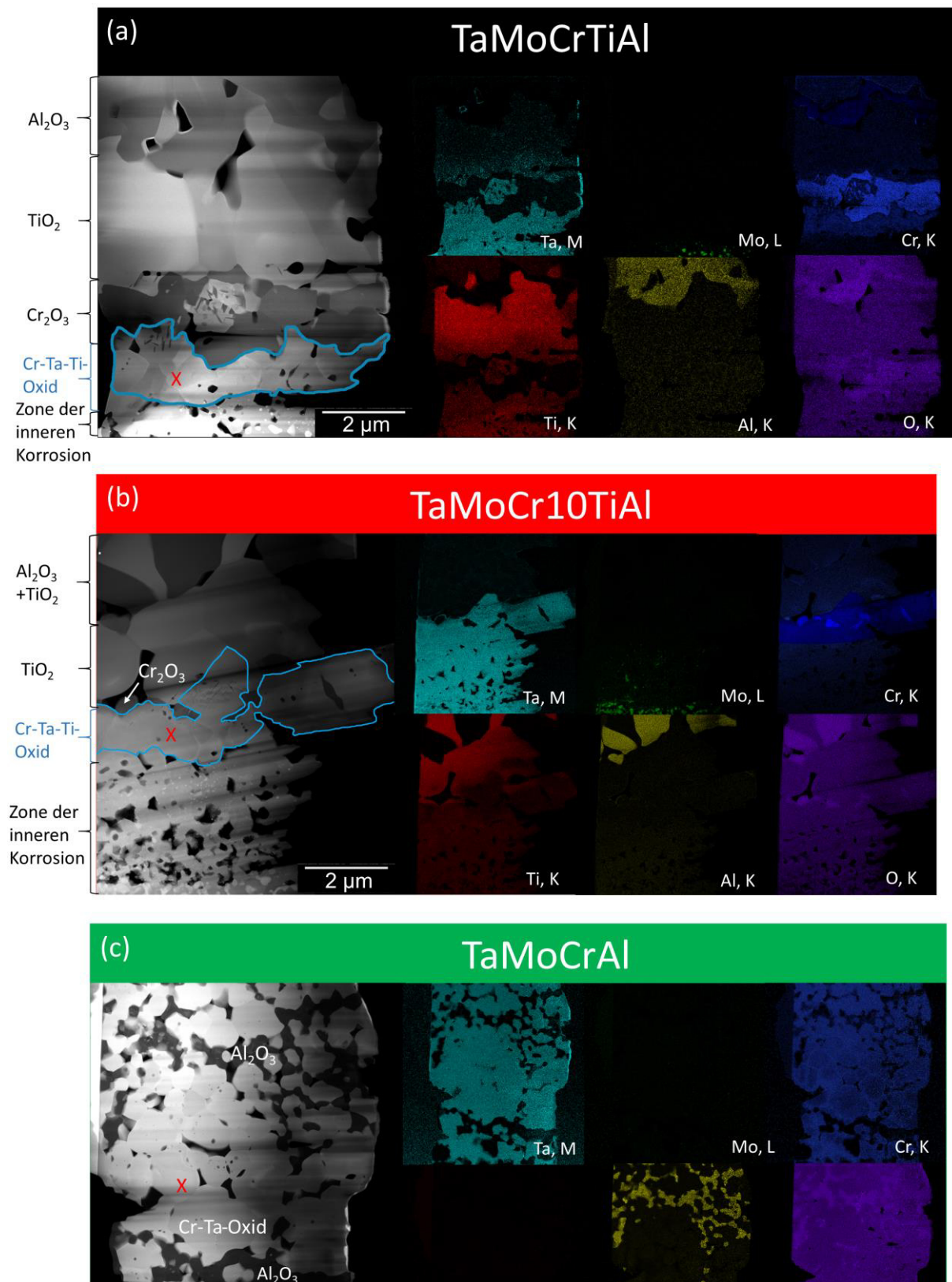


Abbildung 33: HAADF-STEM-Aufnahmen mit entsprechenden STEM-EDS-Elementverteilungsbildern von herausgelösten TEM-Lamellen aus den rutilen Cr-Ta-(Ti)-Oxidschichten der untersuchten Legierungen nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCr10TiAl und (c) TaMoCrAl. X markiert den Aufnahmeort der EELS-Spektren.

Um die chemische Zusammensetzung des Cr-Ta-(Ti)-Oxide zu bestimmen, wurden die STEM-EDS-Aufnahmen quantifiziert (Abbildung 34). Alle Oxide entsprechen, unabhängig vom Ti-Gehalt in den Legierungen, einer MeO_2 -Stöchiometrie. Jedoch unterscheidet sich der Anteil der metallischen Elemente $\text{Me} = \text{Ti, Ta}$ und Cr in den Cr-Ta-(Ti) Oxiden. Die Quantifizierung zeigt in dem Cr-Ta-Ti-Oxid, das sich auf der TaMoCrTiAl-Legierung gebildet hat, einen höheren Ti-Anteil sowie eine geringe Konzentration an Cr im Vergleich zur idealen Stöchiometrie (CrTaTiO_2). Im Falle der TaMoCr10TiAl-Legierung weist die Auswertung konträre Ergebnisse auf (einen höheren Cr-Anteil und eine geringere Ti-Konzentration). Im Cr-Ta-Oxid auf TaMoCrAl wurden gleiche Anteile von Cr und Ta gemessen.

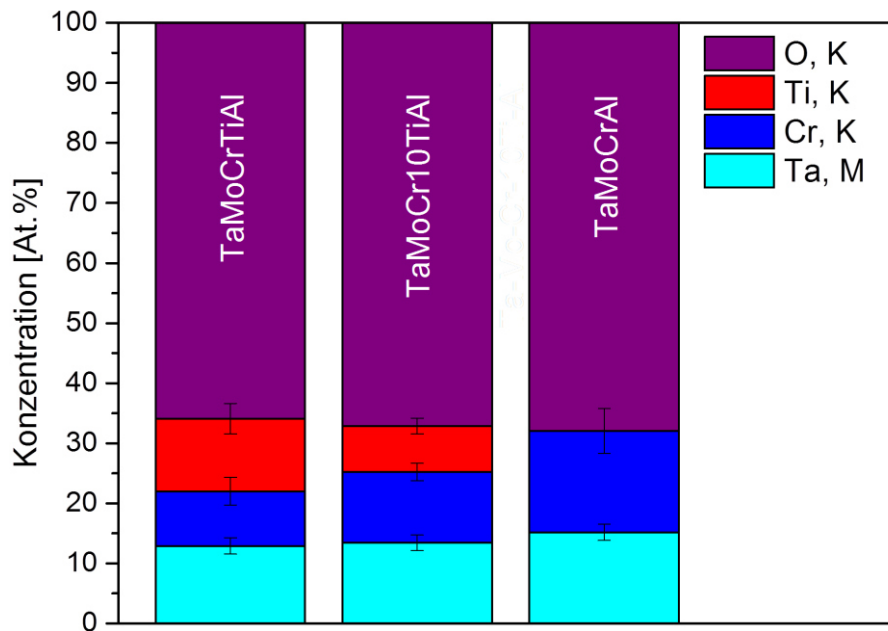
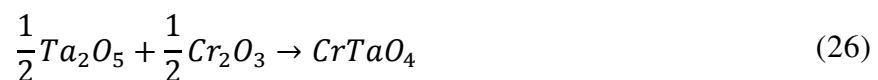


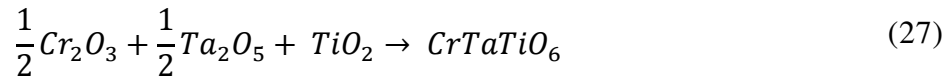
Abbildung 34: STEM-EDS-Messergebnisse an den herausgelösten TEM-Lamellen in Abbildung 33 der auf der TaMoCrTiAl-, TaMoCr10TiAl- und TaMoCrAl-Legierung gebildeten Cr-Ta-(Ti)-Oxide nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die Elementverteilung wurde mittels Quantifizierung der integralen Spektralintensitäten aus homogenen Bereichen der der Cr-Ta-(Ti)-Oxide bestimmt.

5.3.4 Oxidationsstufen der Ionen in den Cr-Ta-(Ti)-Oxiden

Aus der Literatur ist die folgende chemische Reaktion (Gleichung (26)) zwischen Ta_2O_5 und Cr_2O_3 für die Bildung des Mischoxides CrTaO_4 (entsprechend eines Mischkristalloxids der Stöchiometrie $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$ mit gleichmäßig im Kationenuntergitter der Rutil-Struktur verteilten Cr- und Ta-Kationen) bekannt [41,100–102]:



Die Bildung eines Ti-haltigen komplexen Mischoxids CrTaTiO_6 mit Rutil-Struktur (entspricht einem Mischkristalloxid $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$) wird nach Ref. [148] wie folgt postuliert (Gleichung (27)):



Unter der Annahme, dass (i) die algebraische Summe der Oxidationsstufen aller Elemente in einer neutralen chemischen Verbindung gleich Null sein muss und (ii) dass das Element Sauerstoff aufgrund seiner sehr hohen Elektronegativität fast ausnahmslos die Oxidationsstufe "2-" annimmt (Ausnahme Peroxide und Fluorverbindungen), kann die Oxidationsstufe der anderen Elemente in einer einfachen Verbindung ohne weiteres bestimmt werden. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass die Ionen in den Oxiden der Gleichung (26) und (27) die folgenden Oxidationsstufen besitzen: Cr^{3+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} und O^{2-} . Um diese Annahme zu verifizieren, wurden die ELNES im Bereich der größeren Energieverluste der aufgezeichneten EELS-Spektren analysiert, welche den Oxidationszustand in Bezug auf die Kantenposition (Energieverlust-Wert) und die Kantenform widerspiegeln. Konkret wurden die Spektren der L-Kanten von Ti und Cr, die O-K-Kante sowie die Ta-M-Kante der gebildeten $(Cr,Ta,(Ti))O_2$ -Oxide mit Rutil-Struktur auf den jeweiligen Legierungen (Abbildung 33 und Abbildung A. 16), untersucht.

Die Oxidationszustände der $(Cr,Ta,(Ti))O_2$ Oxide auf den Hochentropielegierungen wurden mithilfe von Referenzspektren der reinen Edukte TiO_2 , Cr_2O_3 und Ta_2O_5 identifiziert (Gleichung (26) und (27)). Darüber hinaus wurden zur Verifikation EELS-Spektren der gebildeten Oxide auf den zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr ($CrTaO_4$ -Bildner) und TaCrTi ($CrTaTiO_6$ -Bildner) herangezogen. Die Aufnahmeorte der TEM-Lamellen aus den Oxidschichten der zusätzlichen Legierungen sowie die TEM-Lamellen sind im Anhang in der Abbildung A. 15 und der Abbildung A. 16 dargestellt.

Alle aufgenommenen EELS-Spektren sind in der Abbildung 35 zusammengefasst. Hinsichtlich der Kantenposition (Energieverlust-Wert) sowie der Kantenform stimmen alle Ionisationskanten der metallischen Elemente der gebildeten Oxide hervorragend mit den jeweiligen Referenzen überein und bestätigen die aus Gleichung (26) und (27) abgeleiteten Oxidationszustände, d.h. $(Cr,Ta,(Ti))O_2$ besteht aus Cr^{3+} , Ta^{5+} und Ti^{4+} . Für alle Ti-haltigen $(Cr,Ta,Ti)O_2$ -Oxide sowie für die TiO_2 -Referenz werden die Ti-L₃- und Ti-L₂-Kanten bei einem Energieverlust-Wert von 456 eV bzw. 462 eV beobachtet. Darüber hinaus weisen die beiden Ti-Kanten, jeweils, die für die Oxidationsstufe Ti^{4+} charakteristischen Doppelspitzen auf [114]. Die Cr-L₃- und Cr-L₂-Kanten aller Cr-haltigen $(Cr,Ta,(Ti))O_2$ -Oxide und die der Cr_2O_3 -Referenz befinden sich bei übereinstimmenden Energieverlust-Werten (575 eV bzw. 584 eV) [163]. Zudem sind die Formen der L-Kanten von Cr^{3+} aller Cr-haltigen Oxide kongruent. Ebenso stimmen die Ta-M-Kanten der $(Cr,Ta,(Ti))O_2$ -Oxide mit der Ta_2O_5 -Referenz in Bezug auf den Energieverlust-Wert sowie der Kantenform überein (1735 eV, 1793 eV und 2194 eV für die Ta-M₅-, Ta-M₄- bzw. Ta-M₃-Kante) [164]. Die O-K-Kante kann nicht direkt mit den Referenzspektren verglichen werden, da die O-K-Kante (532 eV) sehr sensitiv auf die Kationen in der Koordinationssphäre der jeweiligen O^{2-} Anionen reagiert.

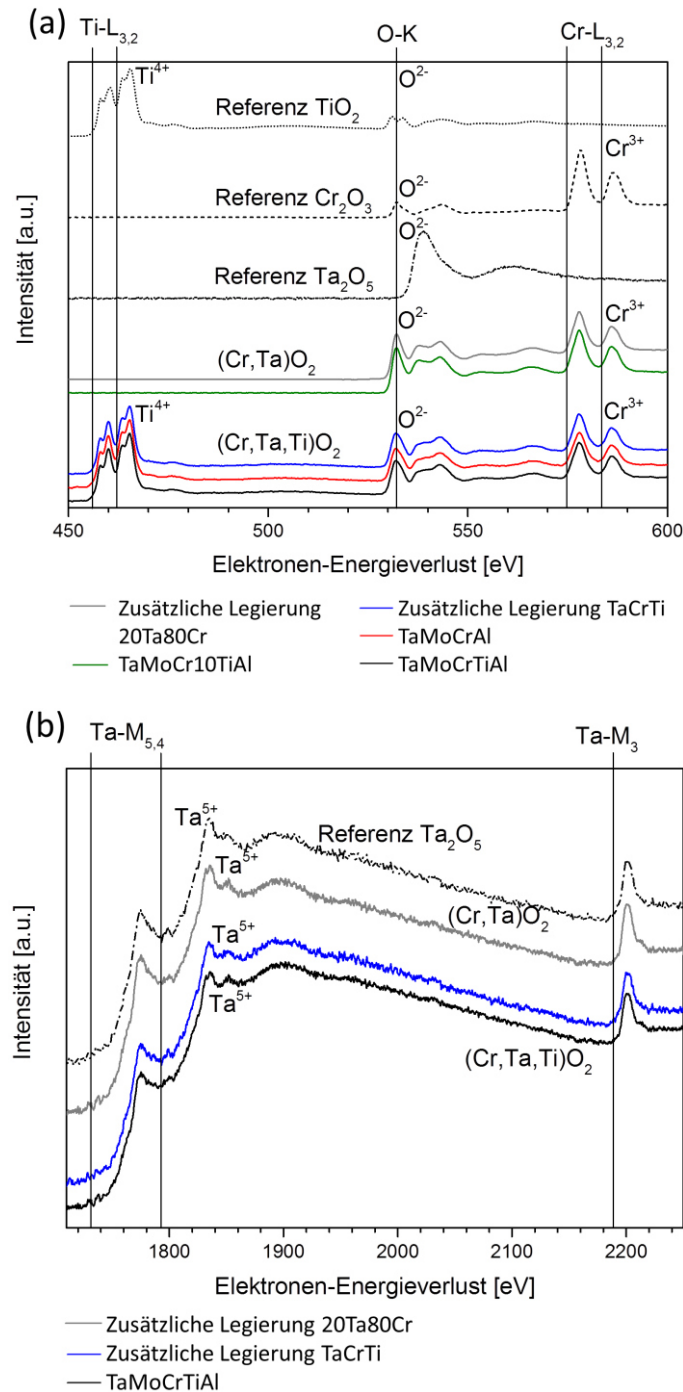


Abbildung 35: EELS-Messspektren im Elektronen-Energieverlustbereich von: (a) 450 bis 600 eV (Ti-L-, O-K-, Cr-L-Kante) der Referenzmaterialien TiO₂, Cr₂O₃, Ta₂O₅ und Al₂O₃ (dargestellt in gestrichelten Linien) und der gebildeten Oxide auf den untersuchten TaMoCrTiAl-, TaMoCr10TiAl-, TaMoCrAl-Legierung, sowie der zusätzlichen Legierungen 20Ta80Cr und TaCrTi nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. (b) EELS-Messspektren der Ta-M-Kanten (Energieverlustfenster 1700 bis 2250 eV) des Referenzmaterials Ta₂O₅, des rutilen (Cr,Ta)O₂ der zusätzlichen Legierung 20Ta80Cr, sowie des rutilen (Cr,Ta,Ti)O₂ der zusätzlichen Legierung TaCrTi und der TaMoCrTiAl-Legierung. Die Spektren der Ta-M-Kanten des (Cr,Ta)O₂ auf der TaMoCrAl-Legierung sowie des (Cr,Ta,Ti)O₂ der TaMoCr10TiAl-Legierung sind identisch und hier nicht dargestellt.

5.3.5 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Die obigen Ergebnisse legen dar, dass die TaMoCrAl-Legierung im Vergleich zu den Ti-haltigen (Cr,Ta,Ti)O₂-bildenden Legierungen das schlechteste Oxidationsverhalten dieser Legierungsserie aufweist. Wie bereits in der Darstellung des Literaturkenntnisstands erwähnt, hat gemäß Ref. [41] der hohe Mo-Gehalt in der TaMoCrAl-Legierung die Ausscheidung der nicht oxidationsbeständigen A15-Phase zur Folge, welche ausschlaggebend für das schlechte Oxidationsverhalten dieser Legierung bei 1000°C ist. Es ist allgemein bekannt, dass Mo oberhalb von 800°C volatiles MoO₃ bildet [29,161,162]. Während der Oxidation der A15-Phase verflüchtigt sich das Mo in Form von MoO₃. Dies führt zur Porenbildung, welche neue Oberfläche schafft, wodurch die Oxidation und die Verdampfung beschleunigt wird [41]. Der postulierte Oxidationsmechanismus der TaMoCrAl-Legierung bei 1000°C besitzt bei 1200°C ebenfalls seine Gültigkeit. Während der Oxidation bei 1200°C bildet sich eine mehrphasige, poröse Oxidschicht aus (Abbildung 31). Die chemischen Zusammensetzungen sowie die Morphologie der beiden Bereiche in der TEM-Lamelle lassen die Schlussfolgerung zu (Abbildung 33(c)), dass die Laves-Phase (Cr,Ta)O₂-Oxid mit Rutil-Struktur bildet, während die Al₂O₃-Partikel der oxidierten A15-Phase entstammen. Die Verflüchtigung des Elements Mo aus der nicht oxidationsbeständigen A15-Phase führt vermutlich zu dem registrierten Massenverlust während der Oxidation (Abbildung 29).

Im Falle der Ti-haltigen TaMoCrTiAl- und TaMoCr10TiAl-Legierung zeigt diese Studie, dass sich die Oxidationsresistenz der (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht mit zunehmendem Ti-Gehalt in den Legierungen verbessert. Allgemein wird in der Literatur von extrem unterschiedlichen schützenden Eigenschaften bei komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur auf Legierungen berichtet. Li et al. [143] stellten beispielsweise fest, dass die Al₂O₃-Oxidschicht der Legierung Ta10W6Al (Ma.%) während der Oxidation bei 1000°C/4h durch die Bildung von AlTaO₄ verbraucht wird und sich infolgedessen eine netzartige Struktur bildet, welche die Sauerstoffeinwärtsdiffusion nicht verhindert. Im Einklang mit diesen Ergebnissen stehen die Beobachtungen von Mitsui et al. [142]. Während der Oxidation der gesputterten Legierung Al80Ta (At.%) bei 900°C, $p_{O_2} = 20$ kPa und 20 Stunden wurde die Bildung einer dicken mehrphasigen Oxidschicht bestehend aus α -Al₂O₃, β -Ta₂O₅ und AlTaO₄ festgestellt.

Im Gegensatz dazu wird von einem positiven Effekt der Bildung von TiTaO₄ in Cr₂O₃-bildenden Nickelbasissuperlegierungen berichtet [144,145]. Jalowicka et al. konnten mittels verschiedener Ta- und Ti-haltiger Modelllegierungen schlussfolgern, dass infolge der Bildung von TiTaO₄-Partikeln die Dotierung der schützenden Cr₂O₃-Oxidschicht mit Ti verhindert wird, wodurch die Oxidationsbeständigkeit der Legierung PWA 1483 während der Oxidation in synthetischer Luft bei 1050°C verbessert wird [144]. Beim Vergleich des Oxidationsverhaltens der Legierungen Rene 80 und IN-792 bei 1050°C in einer Ar-20%O₂-Atomosphäre (50h) kamen Nowak et al. zu dem Resultat, dass die Bildung von TiTaO₄ die Ti-Diffusion zur äußeren Oxidschicht unterbindet und infolgedessen die Oxidationskinetik verringert [145]. Es ist anzumerken, dass sich TaTiO₄ lediglich

unterhalb der schützenden Cr_2O_3 -Oxidschicht bildet und einen Einbau von Ti in die schützende Oxidschicht verhindert.

Im Unterschied zu TaTiO_4 wird über die Bildung einer schützenden, kontinuierlichen CrTaO_4 Oxidschicht auf Nickelbasissuperlegierungen sowie Hochentropielegierungen berichtet [41,45,100,146,147,165]. Hervorzuheben sind hier stellvertretend für die CrTaO_4 -bildenden Nickelbasissuperlegierungen die intensiven Untersuchungen von Ren et al. [100], in denen beobachtet wurde, dass die gerichtet erstarrte Nickelbasissuperlegierung $\text{Ni}_{14}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{1,5}\text{Mo}_4\text{W}_4\text{Al}_3\text{Ti}_5\text{Ta}_{0,08}\text{C}_{0,03}\text{Zr}$ (Ma.%) während der Oxidation bei 850°C und 900°C und 300-stündiger Versuchsdauer an der Grenzfläche Substrat/Oxidschicht eine schützende kontinuierliche Oxidschicht bildet, welche die Sauerstoffeinwärtsdiffusion effektiv reduziert [100]. Über eine solche Barrierewirkung einer CrTaO_4 -basierenden Oxidschicht wird ebenfalls auf der Hochentropielegierung $13,4\text{Ta}_{15,2}\text{Nb}_{20,3}\text{Mo}_{2,2}\text{Cr}_{5,4}\text{Ti}_{17,6}\text{Al}_{2,9}\text{Si}$ (At.%) während der Oxidation bei 1000°C und 1100°C für 200 Stunden berichtet [45]. Die REM-EDS-Messungen des CrTaO_4 -basierten Oxids offenbaren, dass beträchtliche Mengen anderer Elemente in diesem Oxid gelöst sind (7 At.% Al, 0,2 At.% Si, 3,9 At.% Ti, 6,3 At.% Nb und 2,8 At.% Mo), was eine Verzerrung der Gitterparameter ($a = 4,63 \text{ \AA}$, $c = 2,997 \text{ \AA}$) im Vergleich zu reinem CrTaO_4 zur Folge hat. In den Arbeiten von Peterson et al. und Mani et al. zu den Gitterparametern sowie den elektrischen Eigenschaften verschiedener Oxide mit Rutil-Struktur wird darauf hingewiesen, dass beispielweise das komplexe Mischoxid CrTaTiO_6 eine Gitterexpansion im Vergleich zum TiO_2 erfährt. Dies wird auf die größeren durchschnittlichen interatomaren Abstände zwischen den Kationen sowie zwischen Kationen und Anionen als Folge der unterschiedlichen Ionenradien zurückgeführt. [71,148,166]. Dabei sind die c/a -Achsenverhältnisse mit $0,65 \pm 0,01$ ähnlich wie bei TiO_2 . In Abbildung 36 ist eine Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (AlTaO_4 [167,168], AlTaTiO_6 [148], CrTaO_4 [71,166,169], CrTaTiO_6 [148], TaTiO_4 [166,169,170]) und TiO_2 [171–174] zusammenfassend dargestellt. Zudem sind die mittels XRD bestimmten Gitterparameter der in diesem Kapitel untersuchten $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -bildenden Legierungen sowie des veröffentlichten CrTaO_4 -basierenden Oxides auf der Hochentropielegierung $13,4\text{Ta}_{15,2}\text{Nb}_{20,3}\text{Mo}_{2,2}\text{Cr}_{5,4}\text{Ti}_{17,6}\text{Al}_{2,9}\text{Si}$ (At.%) mit in die Landkarte eingepflegt. Die bestimmten Gitterparameter des $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$ der TaMoCrAl -Legierung ($a = 4,642 \text{ \AA}$, $c = 3,018 \text{ \AA}$) sowie der zusätzlichen Legierung $20\text{Ta}80\text{Cr}$ ($a = 4,643 \text{ \AA}$, $c = 3,019 \text{ \AA}$) liegen im Bereich der publizierten CrTaO_4 Gitterparametern [71,166,169]. Im Einklang mit den vergleichbaren Gitterparametern stehen die mittels STEM-EDS gemessenen lokalen Zusammensetzungen (Abbildung 34), welche der chemischen Natur des $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$ -Oxides entsprechen.

Im Vergleich zu den Gitterparametern des CrTaTiO_6 ($a = 4,633 \text{ \AA}$, $c = 3,003 \text{ \AA}$), sind die bestimmten Gitterparameter des gebildeten Oxides der TaMoCrTiAl -Legierung ($a = 4,635 \text{ \AA}$ und $c = 3,011 \text{ \AA}$), in sowohl a - als auch in c -Richtung um 0,04% bzw. 0,27% vergrößert. Damit liegen die Gitterparameter des Oxides der TaMoCrTiAl -Legierung zwischen denen von CrTaO_4 und CrTaTiO_6 . Die Gitterparameter des Oxides der $\text{TaMoCr}_{10}\text{TiAl}$ -Legierung sowie der TaCrTi -Legierung liegen nahe bei denen der

TaMoCrTiAl. Aus der Kombination des Wissens über die Gitterparameter und der oben dargestellten STEM-EDS-Messungen (Abbildung 34) sowie der TEM-EELS-Ergebnisse (Abbildung 35) lässt sich schließen, dass sich $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid auf den Legierungen TaCrTi, TaMoCr10TiAl und TaMoCrTiAl bildet. Allerdings sind die Gitterparameter des Oxides der TaCrTi-Legierung leicht in Richtung CrTaTiO_6 verschoben, während die Gitterparameter des $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ der TaMoCr10TiAl-Legierung im Vergleich zu denen der TaMoCrTiAl-Legierung geringfügig in Richtung CrTaO_4 verzerrt sind. Jedoch sei in diesem Zusammenhang anzumerken, dass in der Literatur lediglich eine Gitterkonstante des CrTaTiO_6 existiert. Die Expansion der Elementarzelle des Oxides der TaMoCrTi10Al-Legierung, im Vergleich zu dem Oxid der TaMoCrTiAl-Legierung, könnte durch den höheren Ta-Gehalt und der geringeren Konzentration des Elements Ti (Abbildung 34) mit dem kleinsten Ionenradius im nichtstöchiometrischen Oxid begründet werden. Diese Vermutung wird durch die größeren Gitterparameter des $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$ der TaMoCrAl-Legierung mit einem noch höheren Ta-Gehalt gestützt (Abbildung 34).

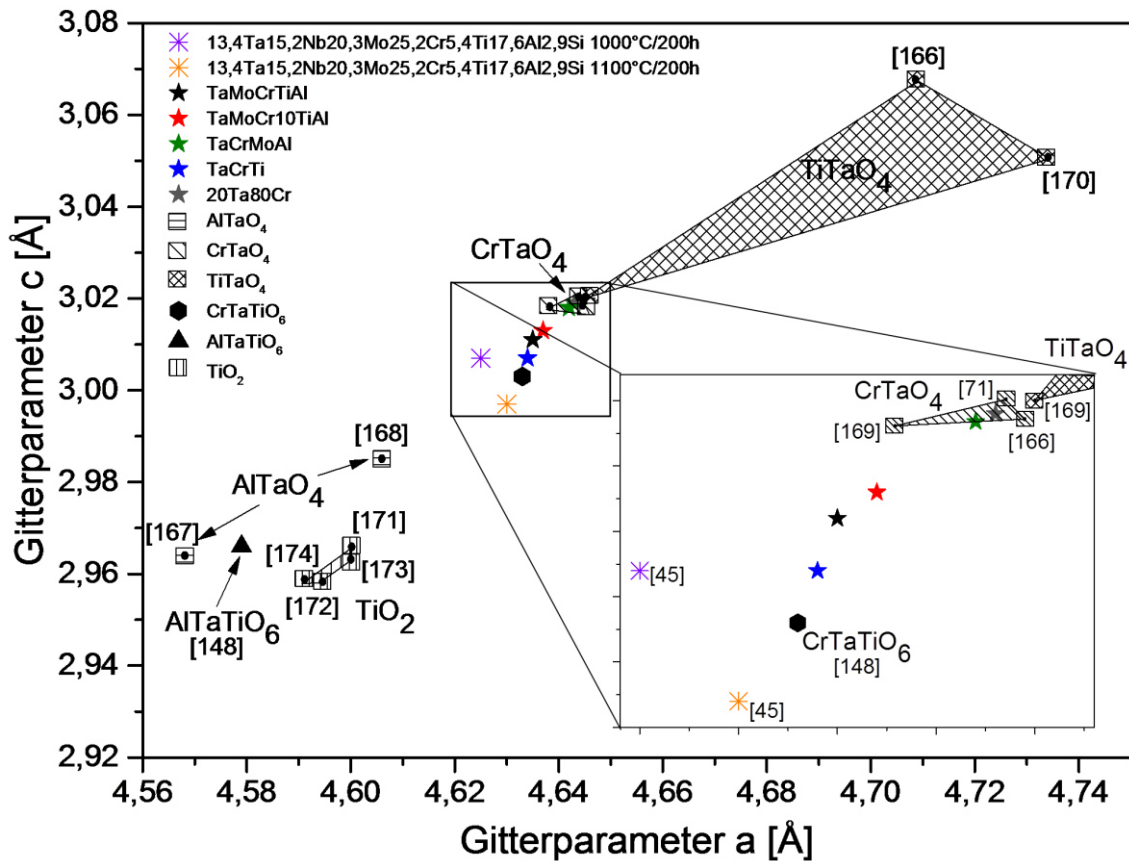


Abbildung 36: Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (AlTaO_4 , AlTaTiO_6 , CrTaO_4 , CrTaTiO_6 , TaTiO_4) und Gitterparameter von den $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, die sich auf den untersuchten Legierungen (TaMoCrTiAl, TaMoCr10TiAl, TaMoCrAl, 20Cr80Cr, TaCrTi) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft gebildet haben. Darüber hinaus sind die Gitterparameter des CrTaO_4 -basierenden Oxides der Hochentropielegierung $13,4\text{Ta}15,2\text{Nb}20,3\text{Mo}25,2\text{Cr}5,4\text{Ti}17,6\text{Al}2,9\text{Si}$ (At.%) nach 200-stündiger Oxidation bei 1000°C und 1100°C in Luft angegeben.

Die Untersuchungen der Referenzlegierung in Kapitel 5.2.1 zeigen, dass die (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht nach dem parabolischen Zeitgesetz an der Grenzfläche Substrat/Oxidschicht aufgrund der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff nach innen wächst. Zudem offenbart die Untersuchung der Oxidationsstufen der Ionen im (Cr,Ta,Ti)O₂ ein idealisiertes Oxid bestehend aus Cr³⁺, Ti⁴⁺, Ta⁵⁺ und O²⁻, da in den EELS-Spektren keine nennenswerte Konzentration an Metallionen mit anderen Oxidationsstufen enthalten sind. Aus der Kombination dieser Erkenntnisse kann ein ideales Ionengitter von (Cr,Ta,Ti)O₂ und die mögliche Bildung von Leerstellen im Anionenteilgitter des Oxids (Abbildung 37), das aufgrund der Anionenmobilität nach innen wächst gemäß folgender Gleichung (28) beschrieben werden:

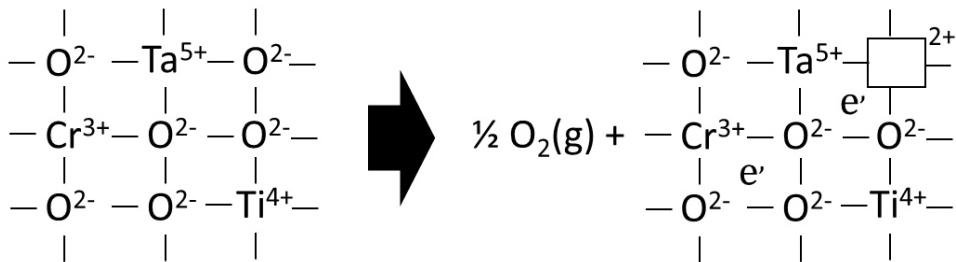


Abbildung 37: Schematische Darstellung des idealen Ionengitters von (Cr,Ta,Ti)O₂ und die Bildung von Leerstellen im (Cr,Ta,Ti)O₂ mit n-Halbleitereigenschaften.

$$O_o^x = 2e' + \frac{1}{2} O_{2(g)} + V_o^{\bullet\bullet} \tag{28}$$

Die STEM-EDS-Analysen (Abbildung 34) des gebildeten (Cr,Ta,Ti)O₂ in den Legierungen TaMoCrTiAl und TaMoCr10TiAl zeigen ein nicht äquimolares Verhältnis der Kationen (Cr, Ta, Ti) in den Oxiden. Die nahezu gleichen Ta-Konzentrationen in den Oxiden und die unterschiedlichen Ti- und Cr-Konzentrationen, deuten auf eine Besetzung von Cr³⁺-Plätze durch höhervalente Ti⁴⁺ im Kationenuntergitter hin. Dieser Mechanismus ist schematisch in Abbildung 38 dargestellt und kann mittels der Defektgleichung (29) beschrieben werden:

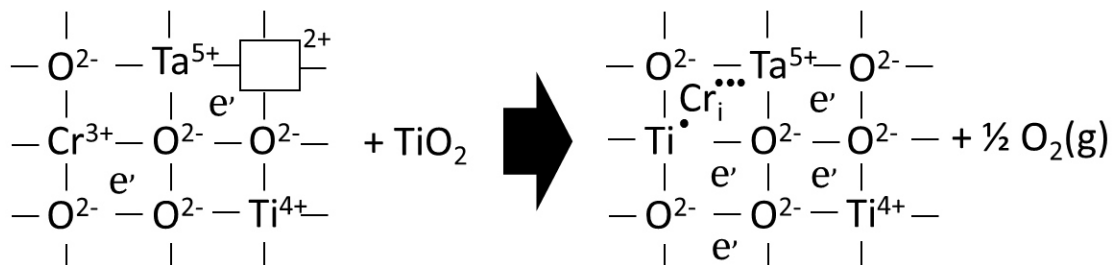


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Besetzung von Cr³⁺-Kationengitterplätzen durch Ti⁴⁺-Kationen im (Cr,Ta,Ti)O₂.

$$V_o^{\bullet\bullet} + Cr_{Cr} + TiO_2 = Ti_{Cr}^{\bullet} + O_o + Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + \frac{1}{2} O_2 + 2e' \tag{29}$$

Nach dem Wagner-Hauffe-Mechanismus führt eine Besetzung von Kationengitterplätzen mit höhervalenten Kationen zu einer geringeren Sauerstoffleerstellenkonzentration in einem Oxid mit n-Halbleitereigenschaften und somit zu einer geringeren Wachstumsrate des Oxides. Der Vergleich der gebildeten Oxidschichten auf den Legierungen TaMoCr10TiAl und TaMoCrTiAl zeigt eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens mit steigendem Ti-Gehalt in den Legierungen, welche möglicherweise auf die Besetzung von Cr^{3+} durch Ti^{4+} im Kationenuntergitter zurückgeführt werden kann. Die folgenden experimentellen Ergebnisse stützen diese aufgestellte Hypothese:

- (i) Gemäß der Gleichung (29) verringert die Besetzung von Cr^{3+} durch Ti^{4+} im Kationenuntergitter die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ im Oxid, infolgedessen resultiert eine dünnere und schützendere (weniger durchlässige) $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht. Die Ergebnisse in Abbildung 32 bestätigen, dass die Legierung mit dem höheren Ti-Gehalt (TaMoCrTiAl) sowohl eine dünnere $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht als auch eine weniger ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 - und TiN-Partikel im Vergleich zur TaMoCr10TiAl-Legierung ausbildet.
- (ii) Nach der Defektgleichung (29) nehmen die Cr^{3+} -Kationen aufgrund der Besetzung ihrer Plätze im Kationenteilgitter mit Ti^{4+} -Kationen Zwischengitterplätze ein. Das interstitielle Cr kann aus dem Oxid diffundieren und mit O^{2-} zu Cr_2O_3 reagieren. Als Konsequenz würde $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ an Cr abgereichert und Cr_2O_3 -Partikel in der Nähe von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ gebildet. Die STEM-EDS-Messungen in Abbildung 34 offenbaren zum einen eine geringere Cr-Konzentration und zum anderen einen höheren Ti-Gehalt im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ auf der TaMoCrTiAl-Legierung im Vergleich zur TaMoCr10TiAl-Legierung. Des Weiteren scheint ein Anteil des freigegebenen Cr aus dem $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ der TaMoCrTiAl-Legierung mit Sauerstoff zu reagieren und eine fast durchgehende Cr_2O_3 -Oxidschicht zu bilden (Abbildung 33 (a)). Hingegen können im Falle der TaMoCr10TiAl-Legierung nur wenige Cr_2O_3 -Partikel oberhalb der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht nachgewiesen werden (Abbildung 33 (b)).

Darüber hinaus wurden die freien Standardbildungsenthalpien ΔG^0 der relevanten Oxide im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al mittels des Reaction Module der Software FactSage V8.2 bei 1200°C und pro mol O_2 , berechnet. Die Berechnung der komplexen Mischoxide CrTaO_4 und CrTaTiO_6 erfolgt gemäß der unten stehenden Reaktionsgleichungen:

$$\frac{1}{2}(\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta G_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^0) = \Delta G_{\text{CrTaO}_4}^0 \quad (30)$$

$$\frac{1}{2}(\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta G_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^0) + \Delta G_{\text{TiO}_2}^0 = \Delta G_{\text{CrTaTiO}_6}^0 \quad (31)$$

In Abbildung 39 sind die berechneten thermodynamischen Stabilitäten der relevanten Oxide gegeben. Aus thermodynamischer Sicht führt die Reaktion mit TiO_2 , gemäß Gleichung (31) zu einer negativeren freien Standardbildungsenthalpie des CrTaTiO_6 (entspricht $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$) im Vergleich zu CrTaO_4 und damit zu einer höheren thermodynamischen Triebkraft der Bildung von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$.

Die hohe thermodynamische Stabilität des $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ (-606 kJ/mol O_2) im Vergleich zu Cr_2O_3 (-505 kJ/mol O_2) sowie die geringe Wachstumsgeschwindigkeit (geringer als die von Cr_2O_3 bei 1000°C [46]) lassen auf eine gute Oxidationsresistenz schließen. Jedoch sei an dieser Stelle anzumerken, dass unterhalb der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ sowie der Cr_2O_3 -Oxidschichten aufgrund der relativ hohen Permeabilität (hohen Diffusionsraten von Sauerstoff und Stickstoff) ausgeprägte Zonen der inneren Korrosion resultieren.

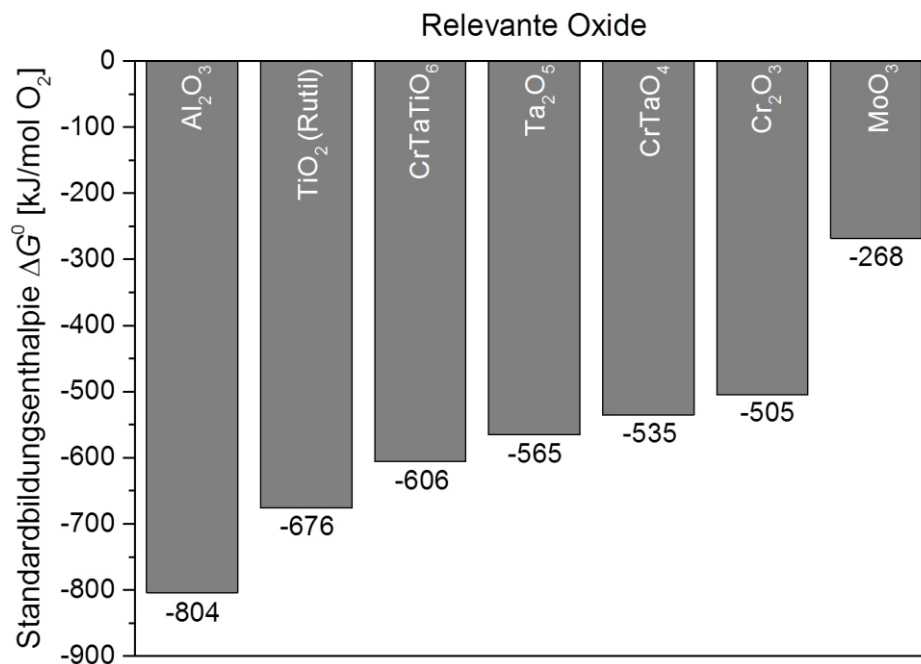


Abbildung 39: Thermodynamische Berechnungen der freien Standardbildungsenthalpien der relevanten Oxide bei 1200°C . Berechnet mithilfe des Reaction Module der Software Factsage V8.2 pro mol O_2 . Die Werte von CrTaO_4 und CrTaTiO_6 wurden gemäß Gleichung (30) und (31) berechnet.

Unter Zuhilfenahme der Legierungsserie mit Ti-Reduzierung konnte der Einfluss von Ti sowie die Natur (chemischen/physikalischen Eigenschaften) des Cr-Ta-Ti-Oxides mit Rutil-Struktur auf der TaMoCrTiAl-Legierung geklärt und der Oxidationsmechanismus entschlüsselt werden:

- *An der Grenzschicht Oxid/Substrat bildet sich ein Rutil vom Typ $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit nichtstöchiometrischen Verhältnis der Kationen Cr^{3+} , Ti^{4+} , Ta^{5+} aus.*
- *Infolge der chemischen Zusammensetzung des $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ ist die Gitterkonstante im Vergleich zum reinen CrTaO_4 verringert.*
- *Die Ti-Konzentration in der Legierung hat einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationsschutzwirkung des $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$.*

- *Dies kann auf die Reduzierung der Sauerstoffleerstellenkonzentration und einer damit verbundenen Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Gasspezies durch die (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht aufgrund der Besetzung von Cr³⁺-Gitterplätzen mit höhervalenten Ti⁴⁺-Kationen zurückgeführt werden.*
- *Die Berechnung der freien Standardbildungsenthalpien ΔG^0 offenbart eine höhere thermodynamische Triebkraft zur Bildung von (Cr,Ta,Ti)O₂ im Vergleich zu der Triebkraft für die Cr₂O₃-Bildung.*
- *Die mehrphasige Ti-freie Legierung (TaMoCrAl) bildet aufgrund der nicht oxidationsbeständigen A15-Phase (Mo₃Al) und der fehlenden Anionenleerstellenkonzentrationsreduktion durch den Einbau von Ti⁴⁺-Kationen in der Rutilsschicht eine mehrphasige, nicht schützende Oxidschicht aus.*

5.4 Legierungsserie der Ta-Reduzierung

Cr, Ta und Ti sind die Schlüsselemente für die Bildung der schützenden (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht. Es ist daher von besonderem Interesse, die Wirkung dieser Elemente in Bezug auf die Bildung einer kontinuierlichen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu verstehen. Abgesehen von der chemischen Bedeutung der Elemente Cr und Ta für die Oxidationsprodukte, fördern diese beiden Elemente die Bildung der unerwünschten Laves-Phasen (Cr₂Ta) in Hochentropielegierungen [94,95,97], die in der Regel als spröde gelten. Daher ist das Wissen über die Mindestkonzentrationen von Ta und Cr, die die Bildung einer kontinuierlichen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht ermöglichen, unerlässlich um ein geeignetes Gleichgewicht zwischen guten mechanischen Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit zu erreichen.

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der unterschiedlichen Ta-Konzentrationen auf das Oxidationsverhalten der Legierungen xTaMoCrTiAl untersucht. Zudem wird ein möglicher Massenverlust von Mo infolge der Bildung von volatilem MoO₃ quantitativ abgeschätzt. Dies ermöglicht eine korrekte Auswertung der thermogravimetrischen Daten. Anhand der Ergebnisse der Oxidationskinetik und der mikrostrukturellen Untersuchungen werden die vorherrschenden Oxidationsmechanismen identifiziert. Schließlich wird die minimale Ta-Konzentration bestimmt, die für die Bildung einer kontinuierlichen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht vonnöten ist. Die folgenden Abschnitte wurden vorab in Ref. [43] veröffentlicht.

5.4.1 Oxidationskinetik

In Abbildung 40 sind die thermogravimetrisch gemessenen spezifischen Massenänderungskurven der Legierungen mit unterschiedlichen Ta-Konzentrationen xTaMoCrTiAl (20, 15, 10, 5, 0 At.%) während der isothermen Oxidation bei 1200°C in Luft dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Oxidationskurven stark vom Ta-Gehalt der Legierungen abhängig sind. Die Legierungen mit einer Ta-Konzentration von über 5 At.% verzeichnen während der gesamten Oxidationsdauer eine kontinuierliche Massenzunahme. Im Vergleich weist überraschenderweise die 15TaMoCrTiAl-Legierung die geringste positive Massenänderung auf. Im Falle der Legierung mit 10 At.% Ta kann die höchste Massenzunahme beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigt die 5TaMoCrTiAl-

Legierung in den ersten 7h Oxidation einen Massenzuwachs, gefolgt von einem kontinuierlichen Massenverlust. Die Ta-freie Legierung weist eine komplexe Oxidationskinetik mit abwechselnden Intervallen von Massenzu- und -abnahmen auf. Nach 24-stündiger Oxidation resultiert eine negative Massenänderung. Zur Überprüfung, ob die Gravimetrieergebnisse reproduzierbar sind, wurden die Versuche an den Ta-haltigen Legierungen $x\text{TaMoCrTiAl}$ wiederholt ($x = 20, 15, 10, 5 \text{ At.}$). Die gemeinsame Darstellung aller Ergebnisse in Abbildung A. 17 im Anhang verdeutlicht eine sehr zufriedenstellende Reproduzierbarkeit.

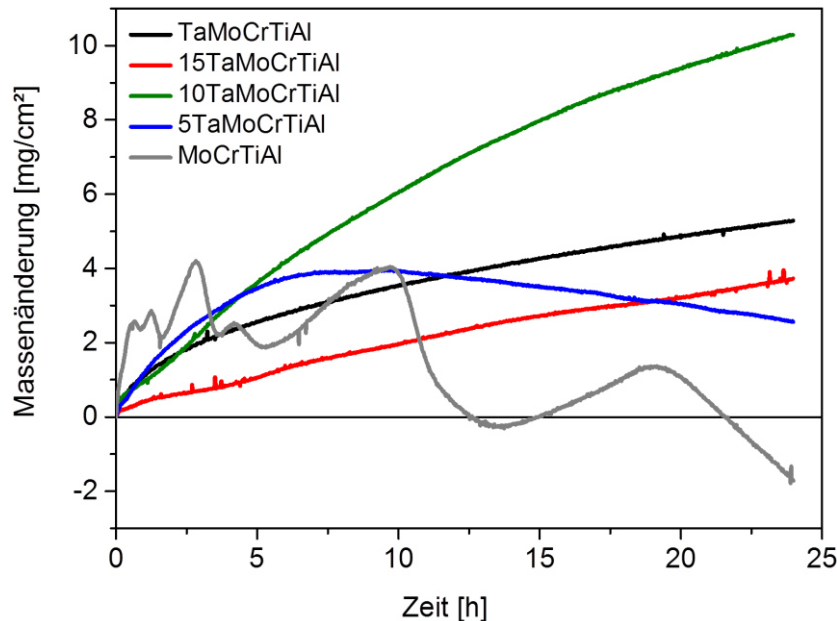


Abbildung 40: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ At.}\%$) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl -Legierung ist Abbildung 22 entnommen.

5.4.2 Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte

Zur Identifizierung der Kristallstruktur der Korrosionsprodukte, die sich während der Oxidation auf den Legierungen gebildet haben, wurden XRD-Analysen durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 41 (a) legen dar, dass auf allen Legierungen die Oxide TiO_2 , Cr_2O_3 und Al_2O_3 detektiert werden können. Zusätzlich wurde, wie im Falle der TaMoCrTiAl -Legierung, bei der 15TaMoCrTiAl -Legierung das $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit der gleichen Rutil-Struktur nachgewiesen. Bei allen Oxidationsversuchen wurde nach der Oxidation in den kalten Bereichen in der TGA eine Ablagerung von gelblich schimmernden, nadelförmigen Kristallen entdeckt. Die Menge dieser im thermogravimetrischen System abgeschiedenen Kristalle nahm mit abnehmender Ta-Konzentration in den jeweiligen Legierungen zu. Um diese Kristalle genauer zu identifizieren, wurden diese nach der Oxidation der 15TaMoCrTiAl -Legierung eingesammelt und untersucht. Die Röntgenstrukturuntersuchung (Abbildung 41 (b)) offenbart, dass es sich um MoO_3 handelt. Dies wurde ebenfalls durch die chemische Analyse mittels REM-EDS bestätigt

(REM-EDS-Untersuchung nicht gezeigt). Offensichtlich findet während der Oxidation eine Verdampfung von Mo in Form von MoO_3 statt.

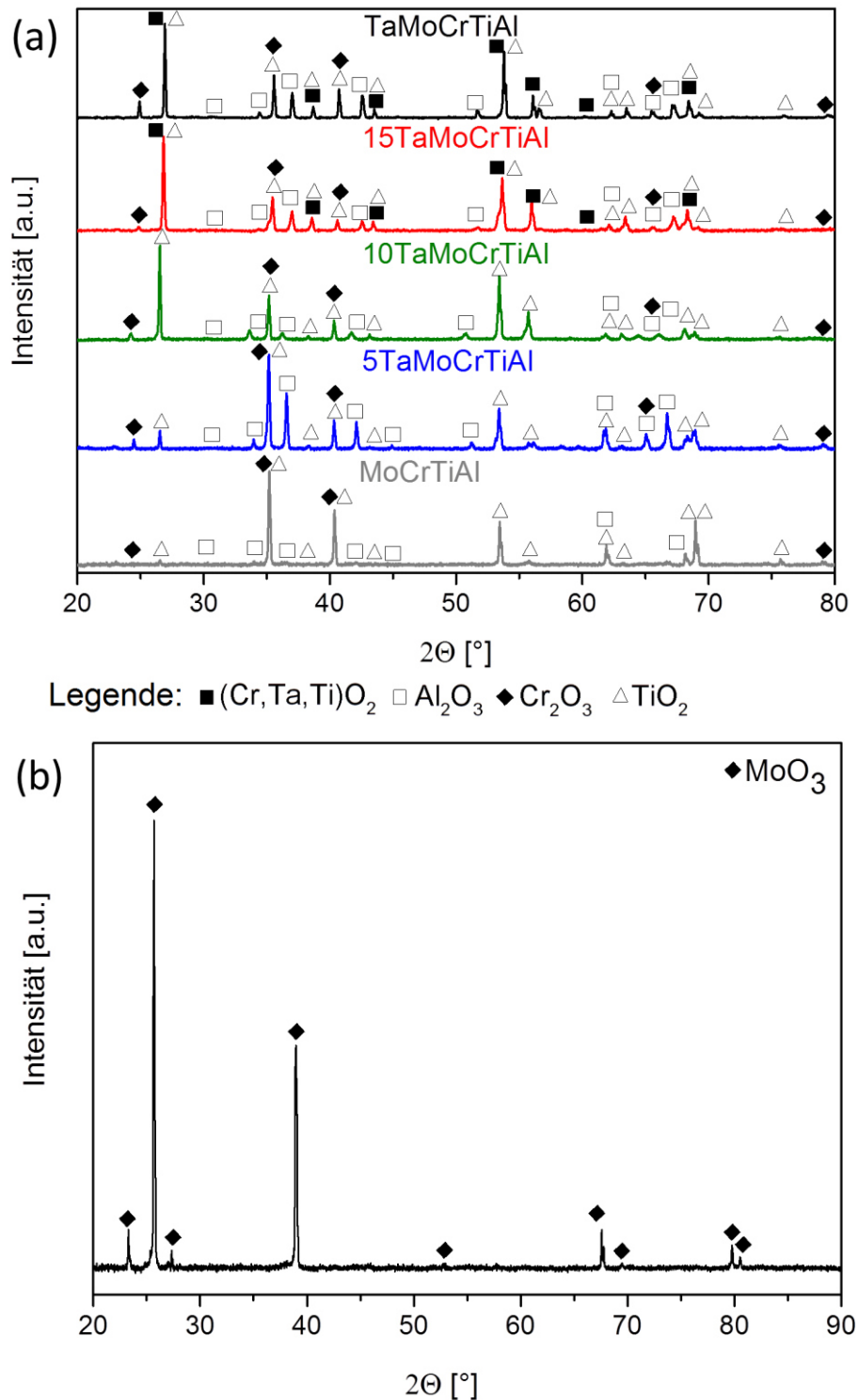
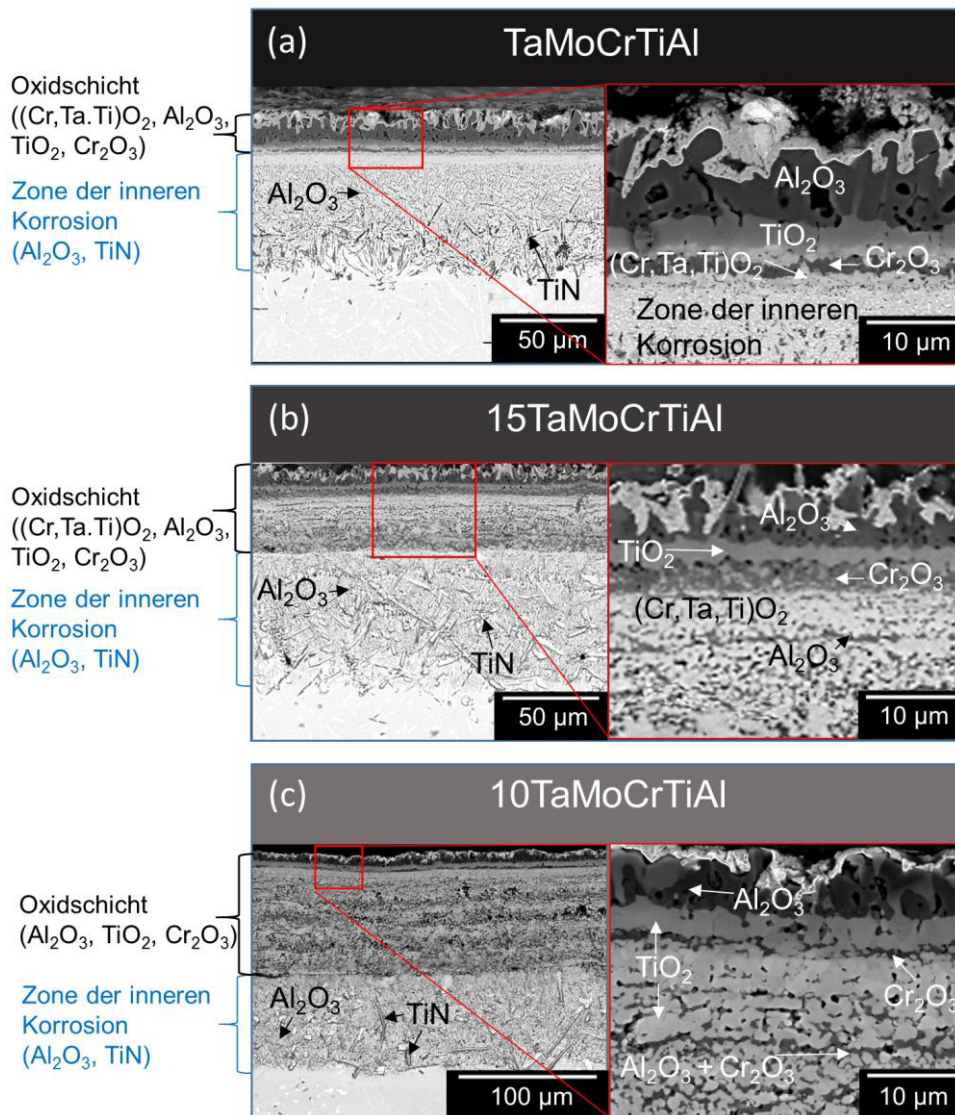


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme (a) der Legierungen der Legierungsreihe $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft und (b) der von der TGA-Wand entfernten kondensierten Substanz nach der Oxidation der 15TaMoCrTiAl-Legierung.

5.4.3 Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten

Abbildung 42 gibt einen Überblick über die Querschliffaufnahmen der Legierungen mit unterschiedlichen Ta-Konzentrationen nach der Oxidation. Generell zeichnen sich alle Oxidschichten, wie die der Referenzlegierung in Kapitel 5.2, durch eine mehrschichtige Oxidschichtstruktur aus. Die äußerste Oxidschicht, die sich auf allen Legierungen bildet, besteht aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 . Unterhalb dieser Schicht lassen sich die Oxidschichten je nach Ta-Konzentration in zwei Gruppen untergliedern.

Die Legierungen TaMoCrTiAl und 15TaMoCrTiAl zeigen recht dünne $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichten. Darunter bildet sich eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 - und TiN-Partikeln aus. Im Vergleich weist die Referenzlegierung TaMoCrTiAl die dünnste Oxidschicht auf. Im Unterschied dazu bilden die Legierungen mit 10 At.% Ta, 5 At.% Ta sowie die Ta-freie Legierung dicke und poröse mehrphasige Oxidschichten bestehend aus Ti-, Al- und Cr-Oxiden aus. Unterhalb der dicken Oxidschichten wurden relativ dünne Zonen der inneren Korrosion mit sphärischen Al_2O_3 - und nadelförmigen TiN-Partikeln beobachtet.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

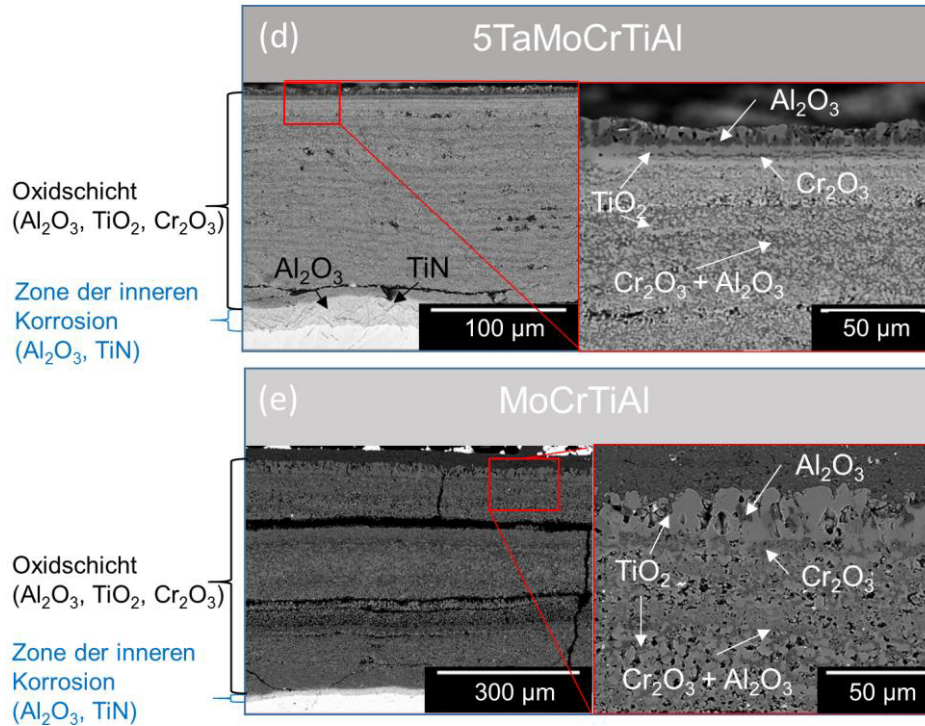


Abbildung 42: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$: (a) TaMoCrTiAl , (b) 15TaMoCrTiAl , (c) 10TaMoCrTiAl , (d) 5TaMoCrTiAl und (e) TaMoCrTiAl . Auf der linken Seite ist eine Übersichtsaufnahme und auf der rechten Seite eine detaillierte Aufnahme des rot markierten Bereichs dargestellt. Kontrastdefinitionen in der Oxidschicht: heller Kontrast $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, mittlerer Kontrast TiO_2 und dunkler Kontrast Al_2O_3 oder Cr_2O_3 ; in der Zone der inneren Korrosion zeichnen sich die sphärischen Al_2O_3 -Partikel durch einen mittleren Kontrast und die nadelförmigen TiN -Partikel durch einen dunklen Kontrast aus.

Um die Oxidationsresistenz der Legierungen quantitativ zu bewerten, sind in Abbildung 43 die mittels ImageJ gemessenen Oxidschichten sowie die Dicken der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von der Ta-Konzentration zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Oxidschichten mit abnehmendem Ta-Gehalt zunehmend dicker werden. Während die Dickenzunahme bei den Legierungen mit abnehmender Ta-Konzentration von 10 auf 0 At.% stärker ausgeprägt ist, ist der Dickenunterschied zwischen den Legierungen mit 20 und 15 At.% Ta gering. Es kann daher angenommen werden, dass die Schutzwirkung der Oxidschicht deutlich besser ist, wenn die Ta-Konzentration in den Legierungen 10 At.% übersteigt, da die Oxidschichten der Legierungen mit 15 und 20 At.% Ta am geringsten sind. Im Allgemeinen scheint Ta eine sehr wichtige Rolle für die Oxidationsbeständigkeit im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu spielen, da die Oxidschicht, die sich auf der MoCrTiAl gebildet hat, etwa eine Größenordnung dicker, als die der Referenzlegierung ist.

Die Zone der inneren Korrosion wird mit zunehmender Ta-Konzentration bis 10 At.% ausgeprägter. Dagegen nimmt bei den Legierungen mit einem höheren Ta-Gehalt, d.h. 15 und 20 At.%, die Dicke der Zone der inneren Korrosion mit zunehmenden Ta-Konzentrationen leicht ab. Unter dem größten inneren Korrosionsangriff leidet die 10TaMoCrTiAl -

Legierung, während die geringste Zone der inneren Korrosion die MoCrTiAl-Legierung zu verzeichnen hat.

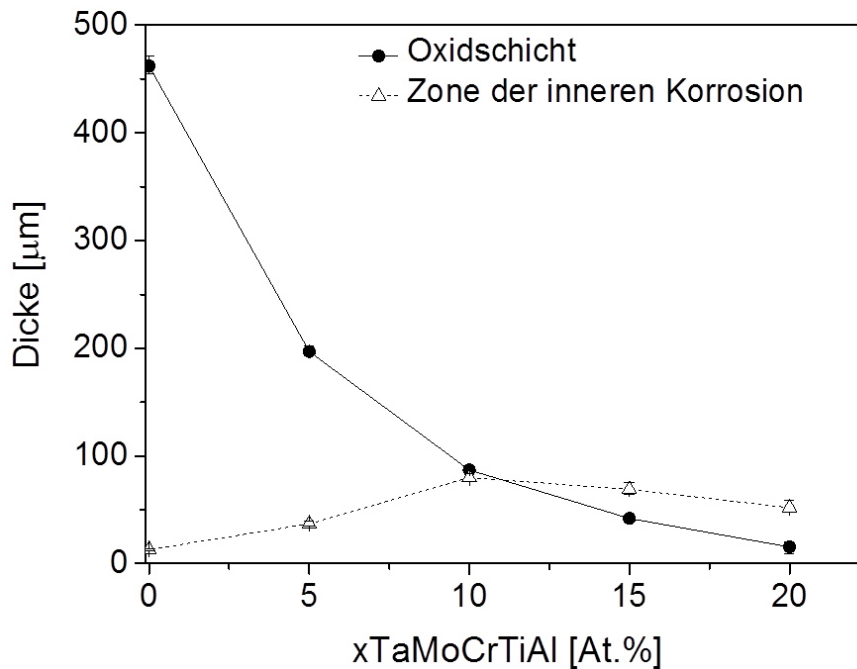


Abbildung 43: Ermittelte Dicke der Oxidschicht und der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von der Ta-Konzentration $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Um den Oxidationsmechanismus von Legierungen aus der oben genannten Gruppe mit geringen Ta-Konzentrationen (10, 5, 0 At.%) zu verstehen, wurden in analoger Weise wie bei der TaMoCrTiAl-Legierung ein Marker-Experiment an der Legierung 5TaMoCrTiAl durchgeführt. Die Bestimmung der ursprünglichen Probenoberfläche ist zudem notwendig, um die Verdampfung von Mo korrekt quantifizieren zu können. Die Verdampfung von Mo wurde im folgenden Kapitel für alle aufgeführten Legierungen bestimmt. Für das Marker-Experiment wurde die 5TaMoCrTiAl-Legierung als typischer Vertreter der Legierungen mit geringen Ta-Konzentrationen ausgewählt, weil die 10TaMoCrTiAl-Legierung und MoCrTiAl-Legierung in ähnlicher Weise oxidieren (Abbildung 42 (c), (d) und (e)). Da der Oxidationsmechanismus der 15TaMoCrTiAl-Legierung dem der TaMoCrTiAl-Legierung ähnelt (Abbildung 42 (a) und (b)) und die zuletzt genannte Referenzlegierung hinsichtlich ihrer Wachstumsrichtung bereits untersucht wurde (Kapitel 5.2.2, Abbildung 25), lässt sich das Ergebnis auf die Legierungen mit höheren Ta-Konzentrationen übertragen.

Im Falle der 5TaMoCrTiAl wurden zwei kreisförmige FIB-Marker im Abstand von $50\ \mu\text{m}$ zur Oberfläche angebracht (Abbildung 44 linke Seite). Nach dem 30-minütigen Oxidationsexperiment wurde ersichtlich, dass das obere Al_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 infolge der Kationendiffusion nach außen wächst, während die mehrphasige Oxidschicht aufgrund der Diffusion von Sauerstoff nach innen wächst (Abbildung 44 rechte Abbildung).

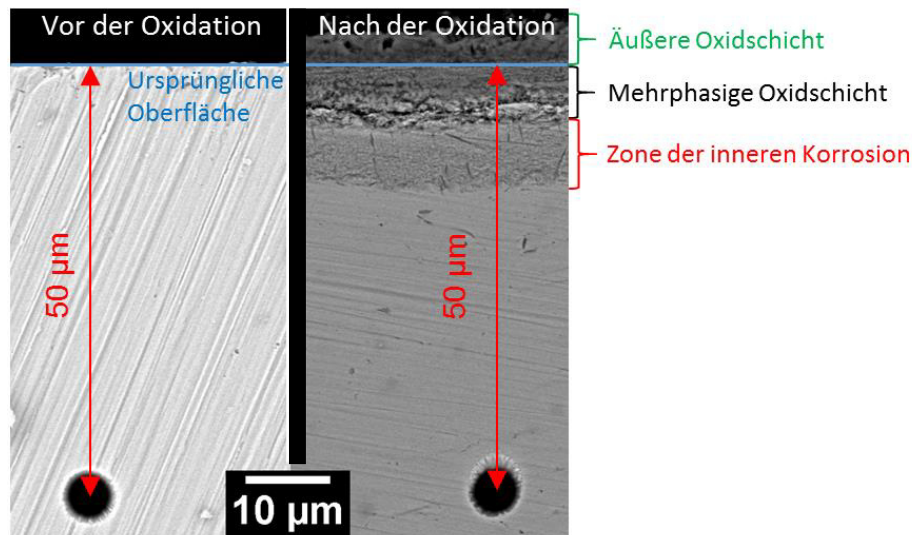


Abbildung 44: BSE-REM-Querschliffaufnahmen des FIB-Marker-Experiments an der 5TaMoCrTiAl-Legierung: linke BSE-REM-Aufnahme vor der Oxidation, rechte BSE-REM-Aufnahme nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

5.4.4 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Das Oxidationsverhalten der Referenzlegierung TaMoCrTiAl zeichnet sich durch eine geringe Massenänderung sowie durch die Bildung einer dünnen Oxidschicht aus (Kapitel 5.2). Der Oxidationswiderstand basiert darauf, dass die kontinuierliche $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht die Einwärtsdiffusionen von N_2 und O_2 hemmt. Daher kann angenommen werden, dass das Oxidationsverhalten der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ (20, 15, 10, 5, 0 At.%) maßgeblich durch die Bildung der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht bestimmt wird.

Die experimentellen Ergebnisse der Legierungsserie der Ta-Reduzierung legen dar, dass sich das Oxidationsverhalten mit abnehmendem Ta-Gehalt ändert. Es wird deutlich, dass die TaMoCrTiAl-Legierung und die 15TaMoCrTiAl-Legierung relativ schützende Oxidschichten ausbilden. Im Gegensatz dazu, ist eine Konzentration von unter 15 At.% Ta nicht ausreichend, um eine $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zu bilden. Im Falle der MoCrTiAl-Legierung wurden trotz der hohen Cr- und Al-Konzentrationen, d.h. 25 At.% für jedes Element weder eine schützende kontinuierliche Cr_2O_3 [57] noch eine Al_2O_3 -Oxidschicht [58] gefunden. Stattdessen bildet sich eine dicke, poröse mehrphasige Oxidschicht aus. Somit zeigt sich, dass der für den Temperaturbereich von 900 bis 1100°C für die MoCrTiAl-Legierung identifizierte Oxidationsmechanismus von Müller et al. auch während der Oxidation bei 1200°C Gültigkeit besitzt (Kapitel 3.3.3) [41]. Dies unterstreicht die Schlüsselrolle des Elements Ta auf die Bildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht.

In der Literatur sind bisher keine Schutzeigenschaften hinsichtlich Oxidation von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Mischoxiden mit Rutil-Struktur und auch keine Legierungszusammensetzung (Mindestelementkonzentrationen), die solche Oxide bilden, bekannt. Jedoch wird über die Oxidationsresistenz von ternären, Ta-haltigen Mischoxiden (CrTaO_4 [41,100–102], TiTaO_4 [144]) mit Rutil-Struktur auf verschiedenen Legierungen berichtet. Bei-

spielsweise wird die Bildung einer etwa 20 μm dicken CrTaO_4 -Oxidschicht auf der binären 20Ta80Cr-Legierung (At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1100°C beobachtet [127]. Zudem wird ein positiver Effekt durch eine CrTaO_4 -Oxidschicht auf Nickelbasissuperlegierungen festgestellt [100,146,147].

Ren et al. stellten bei der Nickelbasissuperlegierung $\text{Ni}_{14}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{1,5}\text{Mo}_{4}\text{W}_{4}\text{Al}_{3}\text{Ti}_{5}\text{Ta}_{0,08}\text{C}_{0,03}\text{Zr}$ (Ma.%) (5 Ma.% Ta entspricht 1,7 At.% Ta, 14 Ma.% Cr entspricht 15,6 At.% Cr) die Bildung einer schützenden CrTaO_4 -Oxidschicht fest [100]. Im Einklang mit diesen Konzentrationen, wurde in dem Nickelbasissuperlegierungssystem $\text{Ni}_{8}\text{Cr}_{9,5}\text{Co}_{2,5}\text{Mo}_{6}\text{W}_{(4-5)}\text{Al}_{2}\text{Ti}_{(3-6)}\text{Ta}_{0,1}\text{C}_{0,01}\text{B}$ (Ma.%) herausgefunden, dass die Konzentrationen von 5 Ma.% (1,7 At.%) Ta und 8 Ma.% (9,1 At.%) Cr ausreichend für die Bildung einer CrTaO_4 -Oxidschicht sind [146]. Bei einer Erhöhung des Ta-Gehalts bis auf 6 Ma.% (1,9 At.%) konnten Park et al. geringere Massenänderungen messen [146]. In diesem Nickelbasissuperlegierungssystem ist eine Ti-Konzentration von 2 Ma.% (2,5 At.%) enthalten. Die Rolle des Elements Ti wird jedoch nicht diskutiert. Im Falle der Nickelbasissuperlegierung PWA 1483 mit einem Ta-Gehalt von 5 Ma.% (1,7 At.%), einer Cr-Konzentration von 12 Ma.% (13,5 At.%) und einer höheren Ti-Konzentration von 5 Ma.% (5,1 At.%) im Vergleich zur untersuchten Legierung von Park et al. bildet sich bei 20-stündiger Oxidation in synthetischer Luft bei 1050°C das TaTiO_4 -Oxid [144]. Diese niedrigen Ta-Konzentrationen, die zur Bildung einer kontinuierlichen CrTaO_4 -Oxidschicht in Nickelbasissuperlegierung führen, sind im Falle des hier untersuchten Legierungssystems Ta-Mo-Cr-Ti-Al offensichtlich zu gering. In der Literatur wurden bisher nur wenige Publikationen veröffentlicht, die über die Bildung von CrTaO_4 -basierenden Oxiden in Hochentropielegierungen berichten [45,113,165]. Wie bereits im Literaturüberblick erwähnt, bildet die Hochentropielegierung $13,4\text{Ta}_{15,2}\text{Nb}_{20,3}\text{Mo}_{25,2}\text{Cr}_{5,4}\text{Ti}_{17,6}\text{Al}_{2,9}\text{Si}$ (At.%) eine auf CrTaO_4 -basierende Oxidschicht aus. Die gefundene Mindestkonzentration im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al deckt sich mit der Ta-Konzentration in dieser Hochentropielegierung.

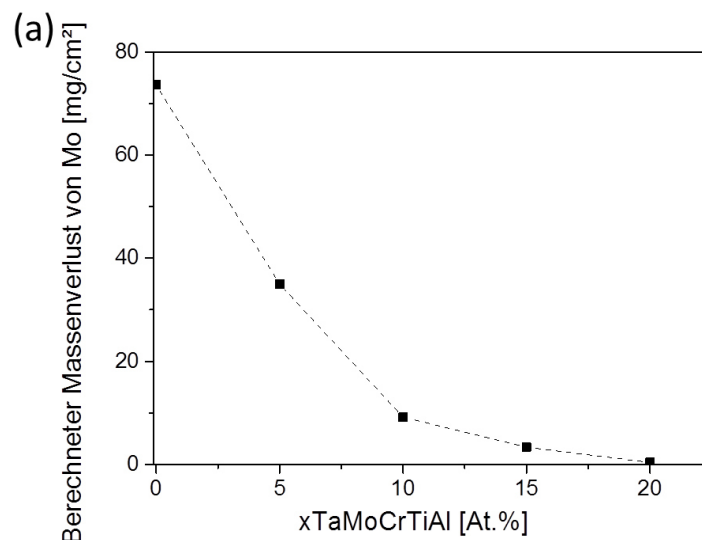
Darüber hinaus ist es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob eine $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht eine starke Verdampfung von refraktären Metalloxiden verhindern kann. Die obigen Ergebnisse (Abbildung 24, Abbildung 41 und Abbildung A. 18) zeigen, dass in allen untersuchten Legierungen eine Verdampfung von MoO_3 auftritt und diese die aufgezeichnete Kinetikkurve beeinflusst. Aus diesem Grund wurde der Massenverlust von Mo infolge der Bildung von MoO_3 für die Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation berechnet. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass das Mo vollständig aus dem Bereich zwischen der Substrat/Oxid-Grenzfläche und der ursprünglichen Probenoberfläche verdampft. Diese Annahme konnte getroffen werden, da der gemessene Mo-Gehalt in der Oxidschicht bei unter 1 At.% liegt. Mithilfe der FIB-Marker-Experimente wurde die ursprüngliche Probenoberfläche der nach innen gewachsenen Oxidschichten bestimmt (Abbildung 25 und Abbildung 44). Die angewandte Methode zur Bestimmung des Massenverlustes von Mo ist im A. 5.3

Methode zur Bestimmung des Mo Massenverlustes aufgrund der Verdampfung von MoO_3 näher erläutert. Das Ergebnis der Auswertung repräsentiert Abbildung 45 (a). Es wird deutlich, dass der ermittelte Massenverlust durch die Verdampfung von MoO_3 mit

zunehmendem Ta-Gehalt signifikant abnimmt. Die TaMoCrTiAl-Legierung verzeichnet den geringsten Massenverlust von nur etwa $0,4 \text{ mg/cm}^2$ nach 24h Oxidation bei 1200°C . Der berechnete Massenverlust (Abbildung 45 (a)) wurde von der aufgezeichneten Gesamtmassenänderung des TGA-Systems (Abbildung 40) subtrahiert, um die tatsächliche Massenänderung in Bezug auf die Sauerstoffaufnahme infolge der Bildung fester Oxide zu erhalten. Abbildung 45 (b) stellt die gemessene Massenänderung (rot) und die korrigierten Massenzunahmen unter Berücksichtigung des Beitrags des ermittelten Massenverlustes durch die Mo-Oxidabdampfung gegenüber (blau). Die Wichtigkeit der Berücksichtigung des Massenverlustes von Mo bei der Interpretation der erhaltenen TGA-Daten wird besonders im Falle der MoCrTiAl-Legierung deutlich. Diese Legierung weist eine gemessene Massenänderung von etwa 2 mg/cm^2 auf (Abbildung 40), während die Sauerstoffaufnahme zur Bildung nichtflüchtiger Oxide 73 mg/cm^2 nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft beträgt. Das Ergebnis der Korrektur der Massenänderung steht im Einklang mit den Beobachtungen aus den Querschliffuntersuchungen, da die MoCrTiAl die dickste Oxidschicht ausbildet.

Nach 24-stündiger Oxidation zeigt die 15TaMoCrTiAl-Legierung die geringste der aufgezeichneten positiven Massenänderungen. Der geringste Massenzuwachs durch die Oxidschichtbildung ist allerdings bei der TaMoCrTiAl-Legierung zu verzeichnen. Durch die Korrektur der Massenänderungen stehen diese nun mit den mikrostrukturellen Beobachtungen an den Oxidschichten in Abbildung 42 im Einklang.

Allgemein lässt sich aus Abbildung 45 (b) erkennen, dass sich die Differenz zwischen gemessener und der korrigierter Massenänderung mit zunehmendem Ta-Gehalt verringert. Dieser Trend kann eindeutig auf die Abhängigkeit der Massenabnahme durch Mo-Verlust von der Ta-Konzentration in den Legierungen zurückgeführt werden (Abbildung 45 (a)). Daraus kann geschlossen werden, dass die Schutzwirkung der Oxidschicht mit steigendem Ta-Gehalt zunimmt.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

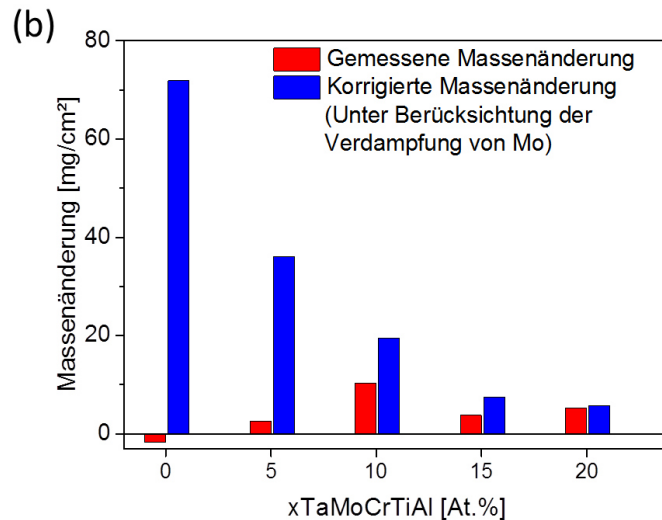


Abbildung 45: (a) Berechneter Mo-Massenverlust aufgrund der Verdampfung von MoO_3 in Abhängigkeit von der Ta-Konzentration; (b) gemessene und korrigierte Massenänderung unter Berücksichtigung der Verdampfung von Mo in den Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ At.%) nach der 24-stündigen Oxidation bei 1200°C in Luft.

Auf Basis der Ergebnisse und deren Diskussion kann geschlussfolgert werden, dass sich eine $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht, welche die Legierung vor der katastrophalen Oxidation schützt, im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al ausbilden kann, wenn die Ta-Konzentration mindestens 15 At.% beträgt. Die 15TaMoCrTiAl -Legierung bildet wie TaMoCrTiAl eine mehrschichtige Oxidschicht aus, bestehend aus einer äußeren Oxidschicht und einer $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht, welche aufgrund der Sauerstoffdiffusion nach innen wächst. Darunter befindet sich eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion. Im direkten Vergleich zwischen der TaMoCrTiAl - und der 15TaMoCrTiAl -Legierung weist die Referenzlegierung eine bessere Oxidationsresistenz auf, da die TaMoCrTiAl : (i) eine dünnere Oxidschicht (Abbildung 42) und (ii) eine geringere Zone der inneren Korrosion (Abbildung 43) bildet; (iii) Zudem ist die Verdampfung von MoO_3 am geringsten (Abbildung 45).

Bei einer Ta-Konzentration von weniger als 15 At.% ist die Legierung nicht in der Lage, eine schützende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zu bilden. Die verhältnismäßig dünne äußere Oxidschicht bestehend aus TiO_2 , Al_2O_3 und Cr_2O_3 und ist ähnlich zu der, welche auf den Legierungen mit höheren Ta-Konzentrationen zu beobachten ist. Unterhalb der äußeren Oxidschicht wächst eine mehrphasige poröse Oxidschicht nach innen. Durch die Verdampfung von MoO_3 werden zusätzliche neue Pfade (Zugänge) für die Sauerstoffdiffusion geschaffen, wodurch die Oxidation des Substrats beschleunigt wird. Infolgedessen schreitet die Bildung der Oxidschicht schneller voran als die Zone der inneren Korrosion, da keine kontinuierliche Oxidschicht gebildet werden kann, welche die Einwärtsdiffusion verlangsamt. Das Oxidschichtwachstum dominiert und tritt in den Vordergrund. In Abbildung 46 sind die Oxidationsmechanismen von (a) $(20-15)\text{TaMoCrTiAl}$ und (b) $(10-0)\text{TaMoCrTiAl}$ (in At.%) während der Oxidation bei 1200°C in Luft schematisch zusammengefasst.

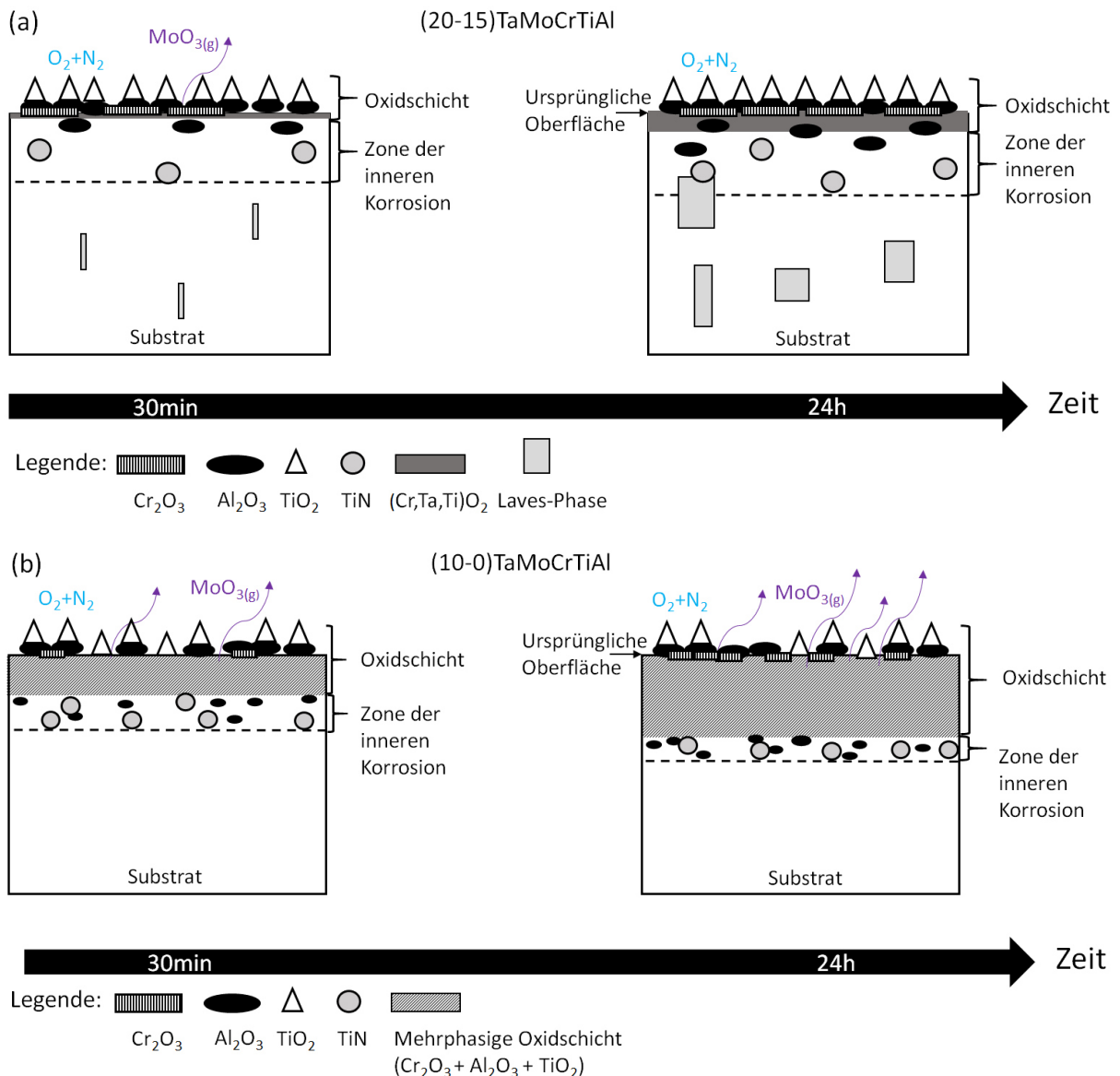


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Oxidationsmechanismen der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ \AA}$) bei 1200°C in Luft: (a) TaMoCrTiAl und 15TaMoCrAl, (b) 10TaMoCrTiAl, 5TaMoCrTiAl und MoCrTiAl.

Die Untersuchungen an der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0 \text{ At.}\%$) lassen folgende wesentlichen Erkenntnisse schlussfolgern:

- Es ist eine Ta-Konzentration von 15 At.% oder höher für die Bildung von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al notwendig.
- Unterhalb von 15 At.% Ta bilden sich mehrphasige, poröse Oxidschichten aus, welche keinen Oxidationswiderstand bieten.
- Mittels der Berechnung der Verdampfung von MoO_3 aus der Oxidschicht konnten die TGA-Daten in Einklang mit den Querschliffaufnahmen gebracht werden.
- Die Verdampfung von Mo nimmt mit zunehmendem Ta-Gehalt ab. Eine deckende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht kann somit die Bildung und Freisetzung von volatilen Mo-Oxiden erfolgreich reduzieren.

5.5 Legierungsserie der Al-Reduzierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Al auf die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen TaMoCrTi x Al ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) untersucht. Um den Oxidationsmechanismus zu entschlüsseln, wurden kontinuierliche Oxidationsversuche bei 1200°C über einen Zeitraum von 24h durchgeführt. Zudem wurden Proben bei der selben Temperatur im Ofen mittels Kurzzeitoxidationsversuchen (ohne kontinuierliche Messung der Massenänderung) für 30min oxidiert. Primäres Ziel der Experimente war die Klärung der Frage, wie Al die Bildung einer schützenden (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht beeinflusst. Die folgenden Abschnitte wurden vorab in Ref. [42] veröffentlicht.

5.5.1 Oxidationskinetik

Die aufgezeichneten Kinetikkurven der Legierungsserie TaMoCrTi x Al ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) für die isotherme Oxidation sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Kinetikkurve der TaMoCrTi15Al-Legierung gehorcht wie im Falle der Referenzlegierung einer nahezu parabolischen Gesetzmäßigkeit. Die Legierung mit 10 At.% zeigt eine langsamere Anfangskinetik, gefolgt von einem kontinuierlichen linearen Massenzuwachs nach etwa 15 Stunden. Diese Legierung weist den geringsten Massenzuwachs nach 24-stündiger Oxidation auf. Im Gegensatz dazu ist die anfängliche Massenzunahme der TaMoCrTi5Al-Legierung in den ersten 7 Stunden extrem hoch. Anschließend werden Intervalle von geringen Massenverlusten und Massenzunahmen während der nächsten 5 Stunden Oxidation verzeichnet. Insgesamt ändert sich jedoch die Massenänderung in diesem Stadium nicht nennenswert. Über die restliche Versuchsdauer weist die TaMoCrTi5Al eine lineare Massenzunahme auf.

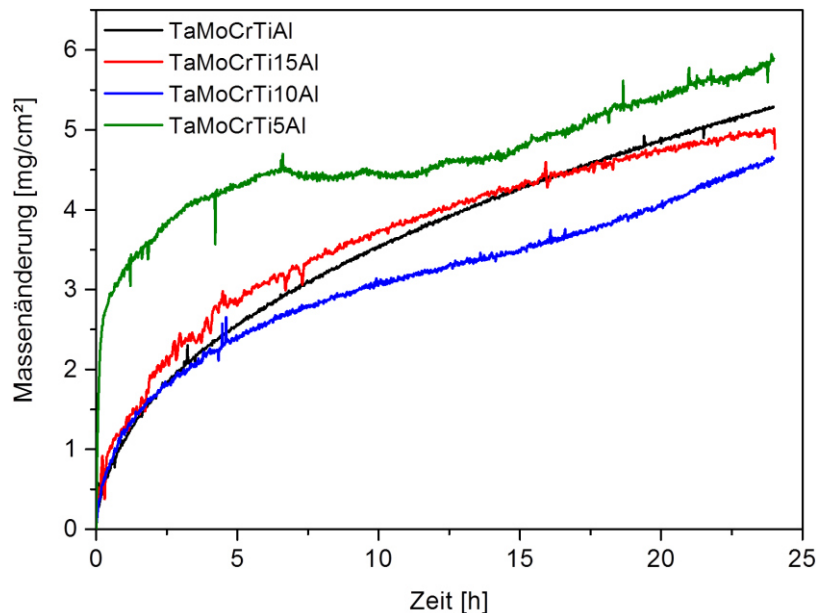


Abbildung 47: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTi x Al ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.

5.5.2 Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte

Um die Kristallstruktur und somit die Phasen der gebildeten Korrosionsprodukte zu bestimmen, wurden XRD-Analysen sowohl an den 30min oxidierten Proben als auch an den 24h oxidierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der XRD-Analysen der oxidierten Proben sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Unabhängig von der Versuchsdauer und dem Al-Gehalt wurden Al_2O_3 , TiO_2 und Cr_2O_3 in allen Legierungen identifiziert. Der einzige Unterschied stellt die Präsenz von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ und/oder Ta_2O_5 dar. Die TaMoCrTi15Al-Legierung und die Referenzlegierung offenbaren, unabhängig von der Versuchsdauer, das Vorhandensein von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$. Bei der TaMoCrTi10Al-Legierung konnte nach der Kurzzeitoxidation (30min) in Luft nur das $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ festgestellt werden. Hingegen konnten nach der 24-stündigen Oxidation beide Oxide, $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ und Ta_2O_5 , detektiert werden. Im Falle der TaMoCrTi5Al-Legierung wurden nach 30-minütiger Oxidation sowohl Ta_2O_5 als auch $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ identifiziert. Nach 24-stündiger Oxidation wurde jedoch nur noch Ta_2O_5 nachgewiesen. In Abbildung 48 (a) ist exemplarisch das Röntgendiffraktogramm der TaMoCrTi5Al-Legierung nach 24-stündiger Oxidation dargestellt.

Tabelle 9: XRD-Messergebnisse zu den Oxidationsprodukten der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTi x Al ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) nach 30-minütiger und 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft (X bedeutet, dass das entsprechende Oxid nachgewiesen wurde).

Legierung	TaMoCrTiAl		TaMoCrTi15Al		TaMoCrTi10Al		TaMoCrTi5Al	
	30min	24h	30min	24h	30min	24h	30min	24h
Al_2O_3 (Korund)	X	X	X	X	X	X	X	X
Cr_2O_3 (Korund)	X	X	X	X	X	X	X	X
TiO_2 (Rutil)	X	X	X	X	X	X	X	X
Ta_2O_5 (Orthorhombisch)	X	X	-	-	-	X	X	X
$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ (Rutil)	X	X	X	X	X	X	X	-

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass sich nach den kontinuierlichen Versuchen in den kalten Bereichen der TGA nadelförmige Kristalle absondern, deren Menge mit abnehmendem Al-Gehalt in der Legierung zunimmt. Die Kristalle wurden vorsichtig entnommen und röntgenspektroskopisch mit XRD-Technik untersucht. Es stellte sich heraus, dass MoO_3 aus allen Legierungen verdampft und an der Wand der TGA kondensiert. Im Falle der TaMoCrTi10Al- und TaMoCrTi5Al-Legierungen weist die XRD-Analyse darauf hin, dass sich zusätzlich zum MoO_3 auch CrO_3 bildet. In Abbildung 48 (b) ist beispielhaft das Diffraktogramm der entnommenen Kristalle nach der 24-stündigen Oxidation der TaMoCrTi5Al-Legierung dargestellt.

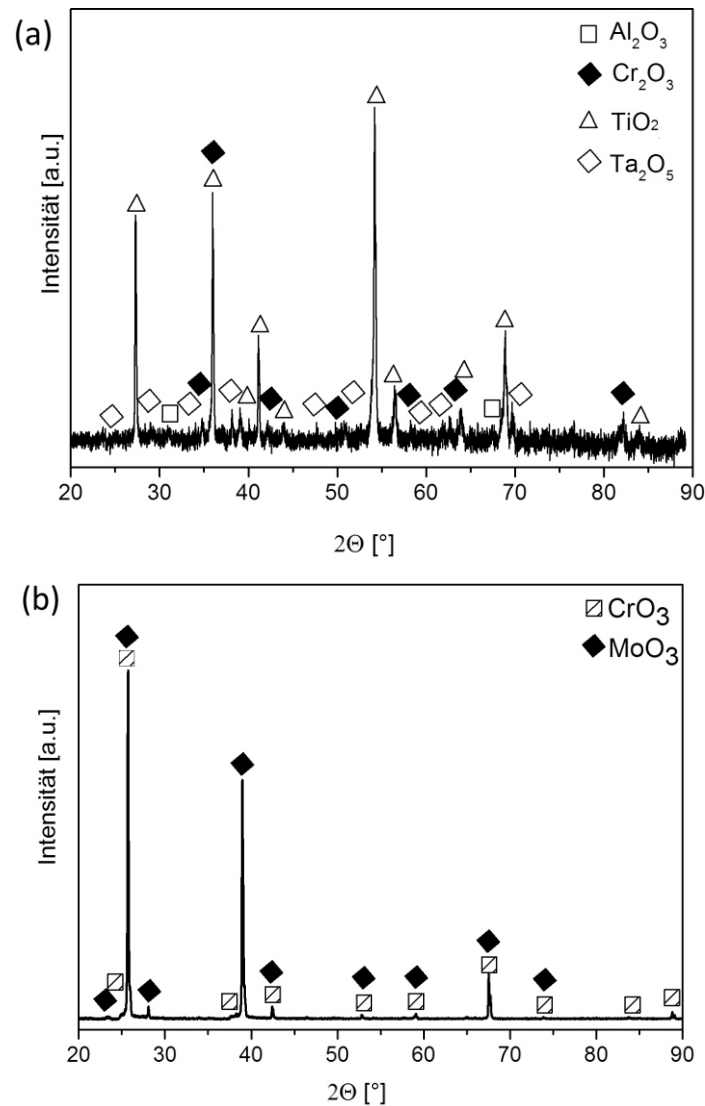


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramme: (a) TaMoCrTi5Al-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft; (b) von der TGA-Wand entnommene, kondensierte Substanz nach der Oxidation der TaMoCrTi5Al-Legierung.

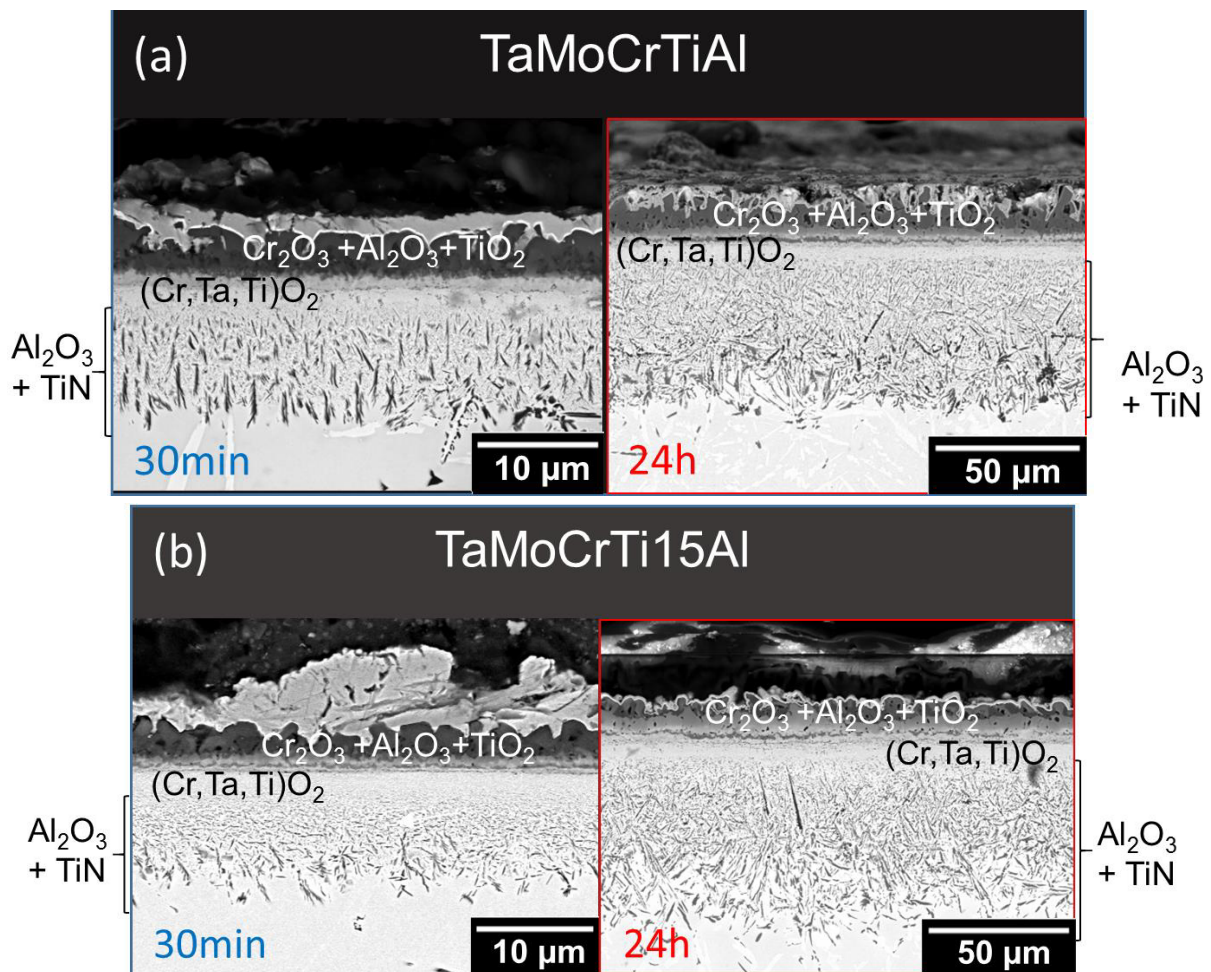
5.5.3 Mikrostrukturanalyse der Oxidschichten

Eine Übersicht über die BSE-REM-Querschliffaufnahmen der gebildeten Oxidschichten nach 30-minütiger und 24-stündiger Oxidation in Luft ist in Abbildung 49 zusammengestellt. Im Allgemeinen zeichnen sich alle Oxidschichten durch eine komplexe mehrschichtige Morphologie aus. Das gemeinsame Charakteristikum aller Legierungen ist die gebildete äußere Oxidschicht, welche aus Al₂O₃, TiO₂ und Cr₂O₃ besteht.

Unterhalb dieser äußeren Oxidschicht variieren die Oxidschichten signifikant in Abhängigkeit von der Al-Konzentration und der Oxidationszeit. Die TaMoCrTi15Al-Legierung und die Referenzlegierung (Abbildung 49 (a) und (b)) weisen sowohl nach 30-minütiger als auch nach 24-stündiger Oxidation eine gleichmäßig und kontinuierliche (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht auf. Im Gegensatz dazu zeigen die Querschliffaufnahmen der TaMoCrTi10Al-Legierung (Abbildung 49 (c)) die Bildung einer kompakten (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht nach kurzer Oxidationsdauer (30min), während nach 24-stündiger Oxidation

eine unregelmäßig dicke Oxidschicht beobachtet werden kann. Neben den dünnen Oxidschichtbereichen, bestehend aus $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, sind aufbuckelnde Oxidschichtbereiche zu erkennen, die aus einem heterogenen Oxid-Mix (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 (hellster Kontrast)) bestehen. Ebenfalls weist die Oxidschicht der TaMoCrTi5Al-Legierung (Abbildung 49 (d)) nach 30-minütiger Oxidation eine solche inhomogene Dickenverteilung auf. Es wurden Bereiche mit einer dünnen, zusammenhängenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht, aber auch dickere Oxidschichtbereiche beobachtet, welche aus Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 und Cr_2O_3 bestehen. Nach 24-stündiger Oxidation kann die Bildung einer unregelmäßigen dicken mehrphasigen Oxidschicht, bestehend aus Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 und Cr_2O_3 identifiziert werden. Es sei anzumerken, dass die Ablösung der Oxidschicht (Abbildung 49 (d)) während des Abkühlprozesses oder des Probenpräparations-Vorganges erfolgt sein muss, da keine plötzliche Massenänderung während der thermogravimetrischen Aufzeichnung registriert wurde.

Unterhalb der Oxidschicht wurde in allen Fällen eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 - und TiN-Partikeln beobachtet. Zudem zeigen die BSE-REM-Elementverteilungsbilder (exemplarisch an TaMoCrTi15Al nach $1200^\circ\text{C}/24\text{h}$ Oxidation in Abbildung A. 21 gezeigt), dass im Allgemeinen die Zone der inneren Korrosion durch TiN im Vergleich zu der des Al_2O_3 tiefer in das Substrat reicht.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

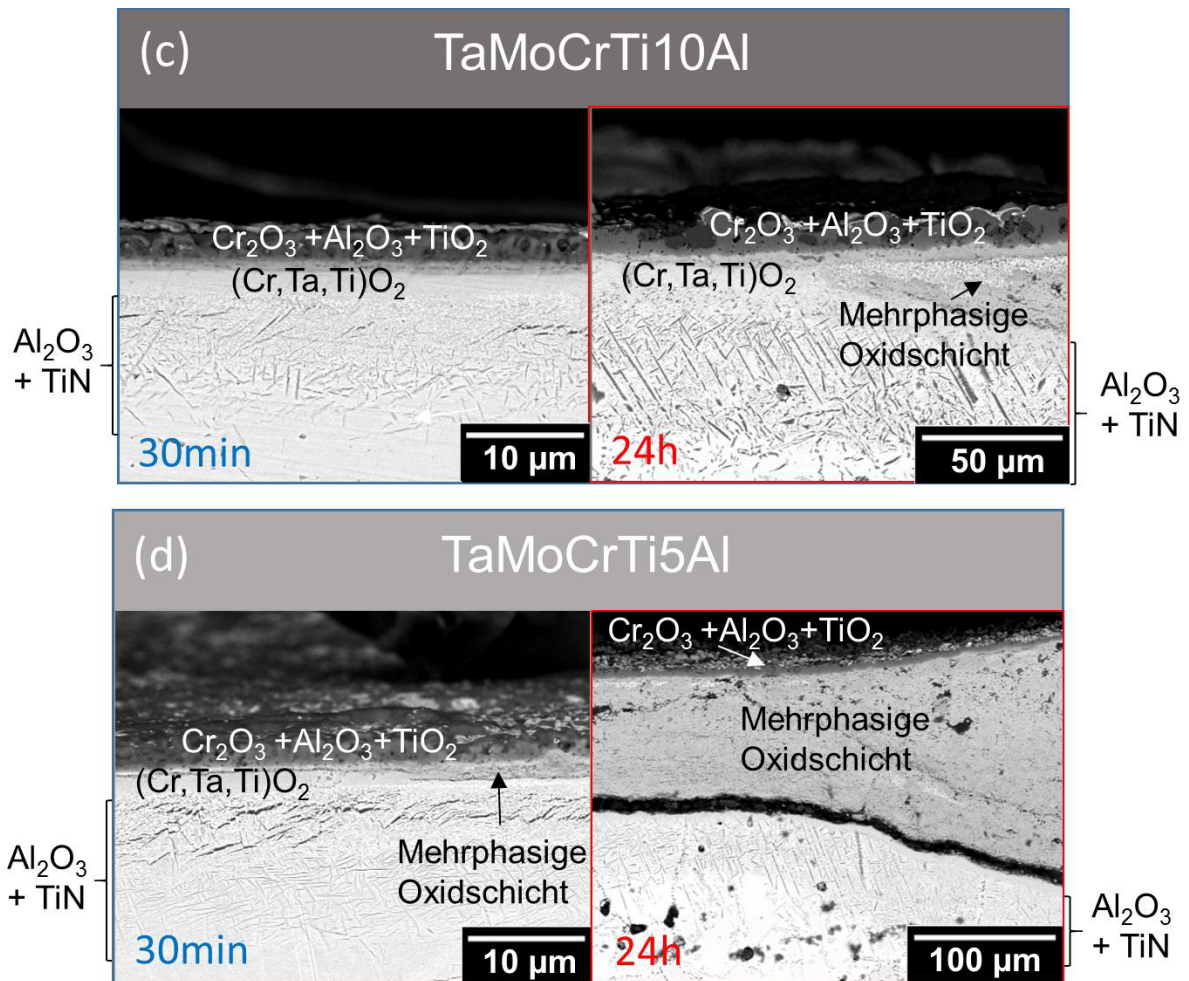


Abbildung 49: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 30min (jeweils links dargestellt) und 24h (jeweils rechts dargestellt) bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTixAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMoCrTi15Al, (c) TaMoCrTi10Al und (d) TaMoCrTi5Al. Die mehrphasige Oxidschicht umfasst die Oxide Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 (Ta_2O_5 heller Kontrast).

Zur zahlenmäßigen Beschreibung des Einflusses von Al auf das Oxidationsverhalten wurden die Dicken der gesamten Zone der inneren Korrosion ($\text{TiN} + \text{Al}_2\text{O}_3$), der Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 Partikeln, der gesamten Oxidschicht (innere + äußere Oxidschicht) und der äußeren Oxidschicht, die aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 besteht nach beiden Oxidationszeiten gemessen. Aus Abbildung 50 wird deutlich, dass im Allgemeinen die Dicke der Zone der inneren Korrosion mit der Oxidationszeit und mit abnehmender Al-Konzentration zunimmt. Die dickere Zone der inneren Korrosion in der Referenzlegierung im Vergleich zur TaMoCrTi15Al-Legierung lässt sich auf die wesentlich größeren TiN-Partikel zurückführen. Dagegen kann eine Verringerung der Zone der inneren Korrosion, in der sich Al_2O_3 Partikel befinden, mit abnehmendem Al-Gehalt in den Legierungen nach beiden Oxidationszeiten festgestellt werden. Zudem ist ersichtlich, dass die Dicke der gesamten Oxidschicht mit abnehmender Al-Konzentration und zunehmender Auslagerungszeit zunimmt.

Somit zeigt sich, dass bei den Legierungen mit niedrigeren Al-Konzentrationen ein verstärkter Oxidationsangriff erfolgt. Die großen Fehlerbalken bei den Oxidschichtdicken der TaMoCrTi10Al-Legierung und der TaMoCrTi5Al-Legierung spiegeln die Inhomogenität der Oxidschichtdicke wider. Im Vergleich zu den Legierungen mit niedriger Al-Konzentration sind die auf den Legierungen mit 15 und 20 At.% Al gebildeten Oxidschichten homogener. Die Unterschiede der Oxidschichtdicken zwischen diesen beiden Legierungen sind gering. Im Vergleich zeigt sich, dass die Referenzlegierung die dünnste Oxidschicht ausbildet. Interessanterweise nimmt die Dicke der äußeren Oxidschicht, die sich nach 30-minütiger Oxidation bildet, mit steigender Al-Konzentration in den Legierungen zu. Diese Abhängigkeit verschwindet jedoch nach 24-stündiger Oxidation fast vollständig.

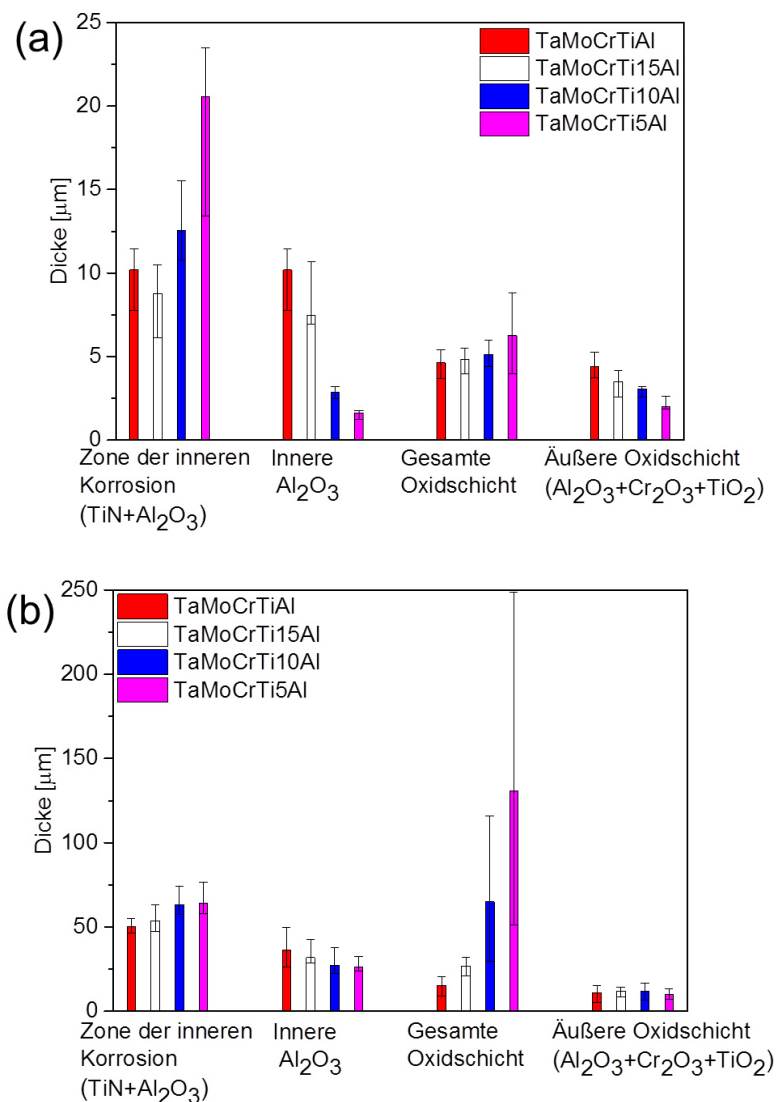


Abbildung 50: Ermittelte Tiefe der gesamten Zone der inneren Korrosion und der inneren Al₂O₃-Partikel in der Zone der inneren Korrosion sowie Dicke der gesamten Oxidschicht und der äußeren Oxidschicht (Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂) der Legierungsserie TaMoCrTixAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) nach (a) 30-minütiger und nach (b) 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Um den Einfluss von Al auf den Oxidationsmechanismus zu untersuchen, wurde darüber hinaus der Volumenanteil der Oxide Cr_2O_3 , Al_2O_3 und TiO_2 in der äußeren Oxidschicht mittels REM-EDS-Elementverteilungsbilder sowie BSE-REM-Querschliffaufnahmen analysiert. Im Anhang Abbildung A. 21 sind exemplarisch eine BSE-REM-Aufnahme sowie die dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbilder der TaMoCrTi15Al-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C dargestellt. Um den Volumenanteil der Oxide zu bestimmen, wurde der Flächenanteil der jeweiligen Elemente Cr, Al und Ti, welche repräsentativ für die Oxide Cr_2O_3 , Al_2O_3 und TiO_2 sind, in den jeweiligen REM-EDS-Elementverteilungsbildern mittels ImageJ ausgewertet. Zudem wurden die REM-EDS-Ergebnisse mit den BSE-REM-Aufnahmen korreliert, sodass über die resultierende Graustufenvariation (chemischer Kontrast) auf die entsprechenden Oxide geschlossen werden kann. Dieser Ansatz ermöglicht es, ein ganzheitliches Ergebnis zu erhalten.

Die in Abbildung 51 (a) dargestellten Messergebnisse zeigen, dass der Volumenanteil von Al und Cr in der äußeren Oxidschicht nach 30-minütiger Oxidation mit abnehmender Al-Konzentration in den Legierungen abnimmt. Dies bedeutet, dass in den Legierungen mit den geringeren Al-Gehältern geringe Mengen an Al_2O_3 und Cr_2O_3 vorhanden sind. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die äußere Oxidschicht hauptsächlich aus TiO_2 besteht (Abbildung 51 (a)).

Während die Dicke der äußeren Oxidschicht eine geringe Abhängigkeit von der Al-Konzentration während der 24-stündigen Oxidation aufweist, ändert sich der Volumenanteil der Elemente und damit der Oxide (Abbildung 51 (b)) erheblich. Mit abnehmender Al-Konzentration in den Legierungen nimmt der Volumenanteil von Cr (Cr_2O_3) deutlich ab und gleichzeitig erhöht sich der Anteil von Ti (TiO_2). Wie bereits erwähnt, wurde bei der Oxidation von der TaMoCrTi10Al- und TaMoCrTi5Al-Legierung Chrom in Form von kondensiertem CrO_3 in der TGA gefunden, was ein Indiz für die Verdampfung von CrO_3 ist.

Des Weiteren ist erwähnenswert, dass sich auf der TaMoCrTi10Al-Legierung größere Al_2O_3 -Partikel (circa $10\ \mu\text{m}$) bilden, während in der äußeren Oxidschicht der TaMoCrTi15Al-Legierung feine Partikel (circa $2\ \mu\text{m}$) zu finden sind. Im Falle der TaMoCrTiAl-Legierung wurden Al_2O_3 und Cr_2O_3 nahe beieinander oder sogar an derselben Stelle beobachtet.

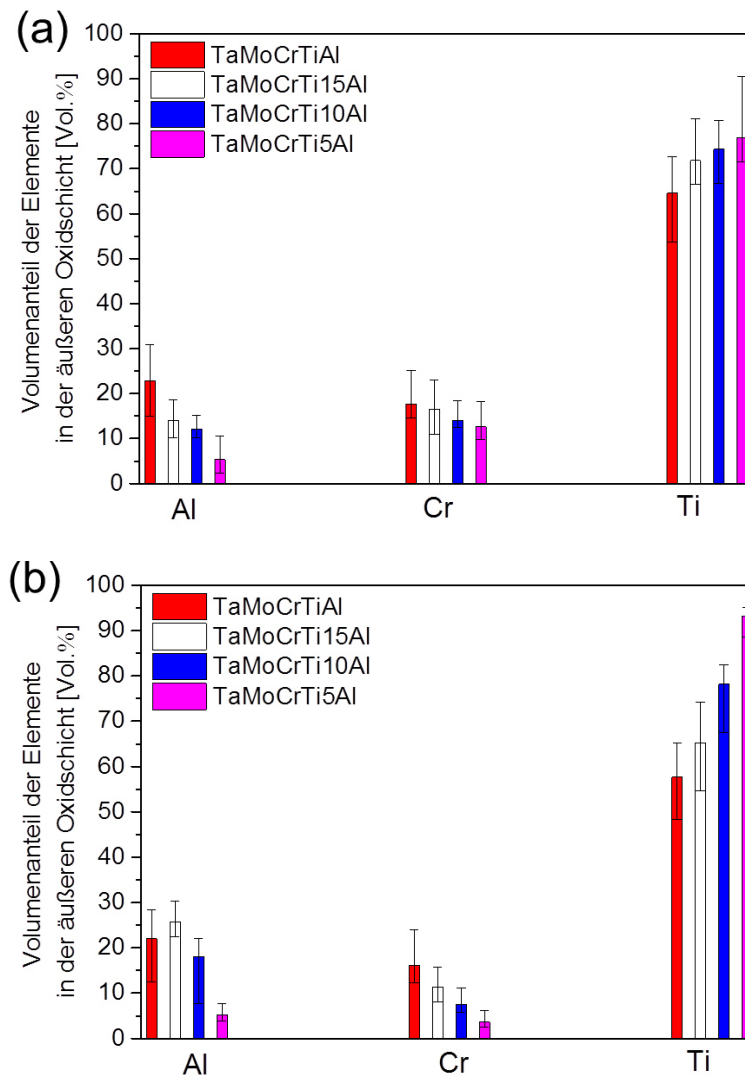


Abbildung 51: Volumenanteile der Elemente Al, Cr und Ti in der äußeren Oxidschicht nach (a) 30-minütiger und nach (b) 24-stündiger Oxidation der Legierungen der Legierungsserie TaMoCrTixAl ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) bei 1200°C in Luft. Bestimmt mittels REM-EDS-Elementverteilungsbildern.

Zur Verifizierung des mittels REM-EDS-Elementverteilungsbilder ermittelten Volumenanteils in Abbildung 51 wurde die äußere Oxidschicht der TaMoCrTi5Al-Legierung nach 30-minütiger Oxidation (Abbildung 52 (a)) mittels eines Skalpells entfernt und auf ein Gold-TEM-Rastergitter-Halter (engl. Grid) mit einem Kohlenstoff-Trägerfilm platziert. Es wurden verschiedene Bruchstücke der äußeren Oxidschicht mittels STEM-EDS-Messtechnik untersucht und der Volumenanteil der STEM-EDS-Elementverteilungsbilder ausgewertet. In Abbildung 52 (b) ist beispielhaft eine HAADF-STEM-Aufnahme mit den dazugehörigen STEM-EDS-Elementverteilungsbildern (Abbildung 52 (c)) eines Bruchstückes der äußeren Oxidschicht auf dem TEM-Rastergitter dargestellt. Die ermittelten Volumenanteile von Al, Cr und Ti bestätigen die mittels REM-EDS-Technik quantifizierten Anteile (Vergleich Abbildung 51 (a) mit Tabelle 10).

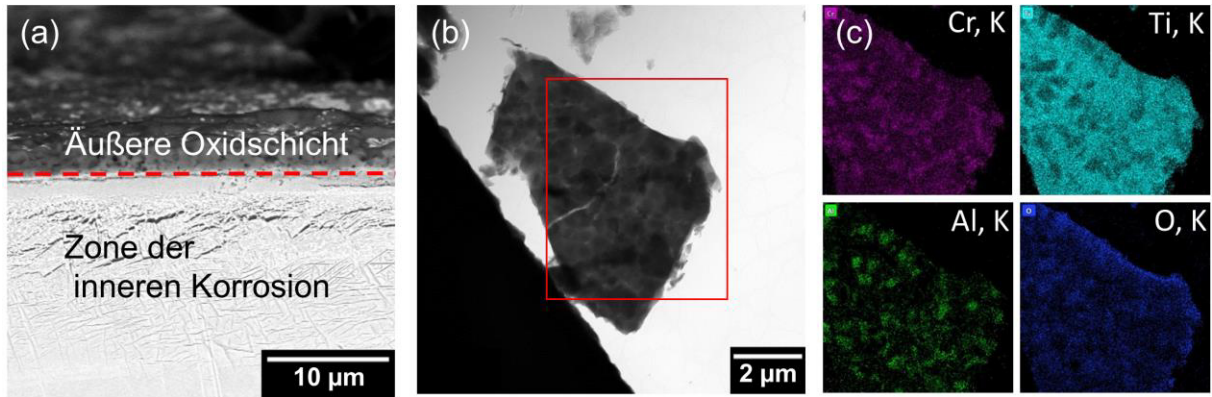


Abbildung 52: Bestimmung der Volumenanteile der Elemente in der äußeren Oxidschicht der TaMoCrTi5Al-Legierung nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) BSE-REM-Querschliffaufnahme der oxidierten TaMoCrTi5Al-Legierung (äußere Oxidschicht wurde entfernt und mittels STEM-Techniken untersucht), (b) HAADF-STEM-Aufnahme der entfernten äußeren Oxidschicht, (c) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder des in (b) rot markierten Bereichs.

Tabelle 10: Volumenanteile der Elemente in der äußeren Oxidschicht der TaMoCrTi5Al-Legierung nach 30-minütiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Bestimmt mittels STEM-EDS-Elementverteilungsbildern.

Element	Al	Cr	Ti
Volumenanteil der Elemente	4_{-2}^{+5}	14_{-5}^{+6}	76_{-9}^{+9}

5.5.4 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Die dargestellten Ergebnisse legen dar, dass die Oxidationsbeständigkeit mit steigendem Al-Gehalt im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al zunimmt, obwohl sich keine kontinuierliche Al_2O_3 -Oxidschicht gebildet hat. Stattdessen beruht die Oxidationsresistenz der Legierungen mit einer Al-Konzentration von mehr als 10 At.% auf der Ausbildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht.

In der Literatur existieren nur zwei Studien, die das Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen mit einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung beschreiben. Die von Lo et al. publizierte Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr-5,4Ti17,6Al2,9Si (At.%) enthält 17,6 At.% Al und bildet nach 200-stündiger Oxidation bei 1100°C eine CrTaO_4 -basierte Oxidschicht aus [45]. Die Al-Konzentration der publizierten Legierung übertrifft die ermittelte kritische Al-Konzentration dieser Untersuchung, sodass die Untersuchungsergebnisse bestätigt werden. Eine konträre Aussage in Bezug auf den Al-Effekt auf die Oxidationsbeständigkeit wurde von Li et al. im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al getroffen [113]. Die Autoren berichten, dass die CrTaO_4 -bildende Al-freie Legierung TaMoCrTi während der 10-stündigen Oxidation bei 1000°C ein besseres Oxidationsverhalten als die TaMoCrTiAl aufweist [113].

Die relevanten Eigenschaften der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -bildenden Legierungen mit einer höheren Al-Konzentration manifestieren sich in: (i) einer geringeren Oxidschichtdicke und (ii) einer dünneren Zone der inneren Korrosion (Abbildung 50) im Vergleich zu den Legierungen mit einem geringeren Al-Gehalt, die keine schützende Oxidschicht bilden können.

Das Oxidationsverhalten der TaMoCrTi15Al-Legierung und das der TaMoCrTiAl-Legierung unterscheidet sich deutlich von dem der Legierungen mit niedrigeren Al-Konzentrationen. Beide Legierungen weisen eine parabolische Oxidationskinetik auf, welche auf die Bildung einer $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zurückzuführen ist. In den Legierungen mit den höheren Al-Konzentrationen reagiert das gesamte Ta_2O_5 mit den beiden anderen Oxiden (TiO_2 , Cr_2O_3) zu $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ (Tabelle 9), da eine ausreichende Menge an Cr_2O_3 für die Bildung des schützenden Oxides verfügbar zu sein scheint.

Die Voruntersuchungen von F. Müller zur TaMoCrTiAl bei 1000°C Oxidation und einer Versuchsdauer von 3 bis 300h zeigen, dass die Dicke der äußeren Oxidschicht bestehend aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 nahezu konstant bleibt. Daher wird geschlossen, dass die äußere Oxidschicht ein Produkt der transienten Oxidation darstellt [46]. Die in der hier vorgelegten Studie gewonnenen Ergebnisse an der TaMoCrTiAl-Legierung bestätigen diesen Befund. Sowohl die Dicke der äußeren Oxidschicht als auch die chemische Zusammensetzung sind nach 30-minütiger und nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C nahezu gleich. Ti bildet sehr stabile Oxide mit extrem hohen Wachstumsraten [58], wodurch der große Anteil von TiO_2 neben Al_2O_3 und Cr_2O_3 in der äußeren Schicht erklärt werden kann.

Abbildung 51 beweist, dass die Menge an Cr und damit an Cr_2O_3 in der äußeren Oxidschicht mit der Al-Konzentration in den Legierungen zunimmt, was eindeutig zur Bildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht in den Legierungen mit 15 und 20 At.% Al führt. Zudem zeigt sich, dass die Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 -Partikel mit zunehmender Al-Konzentration in den Legierungen ausgeprägter wird (Abbildung 50).

Der positive Einfluss von Al auf die Bildung der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ Oxidschicht im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al kann vermutlich auf die folgenden drei Effekte zurückgeführt werden:

- (i) Getter-Effekt: Aufgrund der höheren Affinität zu Sauerstoff wirkt Al als Getter, da Al in der äußeren Oxidschicht Al_2O_3 und in der Zone der inneren Korrosion innere Al_2O_3 -Partikel bildet und ermöglicht somit Cr die Diffusion an die Oberfläche, um an der Reaktion zur Bildung von $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ teilzunehmen. Dieser Mechanismus wurde von Wood et al. unter anderem postuliert, um den Einfluss der Al-Zugabe in Co-Cr-Al-Legierungen bei 1000°C und 1200°C zu erklären [175]. Unabhängig davon begründen Giggins et al. [176], dass auf Ni-Cr-Al-Legierungen eine kontinuierliche Cr_2O_3 -Oxidschicht durch den Getter-Effekt von Al begünstigt wird. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass der erwähnte Getter-Effekt nur für die anfängliche Oxidation von Bedeutung sein kann, da Al aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität sehr schnell Oxide bildet (Abbildung 50 (a)).
- (ii) Erhöhte Cr-Diffusion in der Al-verarmten Zone: Die inneren Al_2O_3 -Partikeln können eine positive Wirkung auf die Cr_2O_3 -Bildung in den oberflächennahen

Bereichen haben. Chyrkin et al. wiesen experimentell und rechnerisch nach, dass die Cr-Aktivität mit steigendem Al-Gehalt in Ni-Cr-Al-Legierungen zunimmt [177]. In den Bereichen mit inneren Al_2O_3 -Partikeln und damit einem geringen Al-Matrixgehalt, ist die Cr-Aktivität im Vergleich zur nicht oxidierten Matrix reduziert. Dies führt zu einem Cr-Gradienten in der Legierung und damit zu einer zusätzlichen Triebkraft für die Cr-Diffusion zur Oberfläche (Gradient in der Cr-Aktivität). Der dadurch erhöhte Cr-Fluss fördert die Cr_2O_3 -Oxidbildung [177]. Im Falle der Legierungsserie TaMoCrTi x Al könnte ebenfalls die dicke Zone der inneren Al_2O_3 -Partikeln eine verstärkte Cr-Diffusion zur Oberfläche begünstigen, um die Verringerung der Cr-Aktivität aufgrund der inneren Oxidation von Al zu kompensieren.

- (iii) Keimbildungs-Effekt: Es ist bekannt, dass Al_2O_3 als Keimbildungsort für Cr_2O_3 fungiert [175]. Wood et al. stellten zudem fest, dass Al die Keimbildung und das Wachstum von Cr_2O_3 in Co-Cr-Al-Legierungen fördert [175]. Yun et al. berichten ebenfalls, dass Al_2O_3 als bevorzugte Keimbildungsstelle für Cr_2O_3 in Ni-Cr-W-Mo-Al-Legierungen agiert [178]. Auch in der hier dargestellten Untersuchungsreihe könnte dieser Effekt zum Tragen gekommen sein und die Bildung einer $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht begünstigt haben, da beobachtet wurde, dass mit zunehmendem Al-Gehalt in den Legierungen die Cr_2O_3 -Partikel in der äußeren Oxidschicht feiner verteilt sind.

Die in dieser Studie gemessenen Oxidationskinetiken sowie der Aufbau der Oxidschichten der Legierungen mit geringeren Al-Konzentrationen lassen sich mit den gebildeten Oxidationsprodukten erklären. Das Oxid $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ stellt das Produkt aus der Reaktion zwischen Cr_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 dar. Die Bildung einer kontinuierlichen $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht bedarf bestimmter Mengen dieser drei Oxide. Das Vorhandensein von Ta_2O_5 in der Oxidschicht der TaMoCrTi5Al- und TaMoCrTi10Al-Legierung (Tabelle 9) lässt sich vermutlich durch die unzureichende Menge an Cr_2O_3 in der Nähe von Ta_2O_5 erklären. Die schnelle, anfängliche Massenzunahme der TaMoCrTi5Al-Legierung (Abbildung 47) kann wahrscheinlich auf die Bildung des schnell wachsenden Ta_2O_5 zurückgeführt werden (Abbildung 49 (d)) [179]. Darüber hinaus verursacht das hochvoluminöse Ta_2O_5 (PBR = 2,5) eine Aufwölbung der Oxidschicht, welche sich während der Oxidationszeit weiter verstärkt und die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und Stickstoff begünstigt [29]. Ferner kann aufgrund der dicksten Zone der inneren Korrosion mit TiN-Partikeln (Abbildung 50 (a)), davon ausgegangen werden, dass die Stickstoffeinwärtsdiffusion in dieser Legierung wesentlich zu dem rapiden Massenanstieg beiträgt. Die sich verlangsamende Oxidationskinetik der TaMoCrTi5Al nach 7-stündiger Oxidation steht vermutlich im Zusammenhang mit der Verdampfung von MoO_3 und CrO_3 (Abbildung 48 (b)). Die geringe Massenzunahme der TaMoCrTi10Al-Legierung kann auf die Bildung der mehrphasigen, Ta_2O_5 -reichen Oxidschicht sowie die Verdampfung von MoO_3 und CrO_3 zurückgeführt werden. Insgesamt kann somit der Oxidationsmechanismus der Legierungen mit geringen Al-Konzentrationen (TaMoCrTi10Al und TaMoCrTi5Al) nach dem in Abbildung 53 illustrierten Schema beschrieben werden. Der Oxidations-

mechanismus der TaMoCrTi15Al-Legierung entspricht dem der TaMoCrTiAl-Legierung (Abbildung 46 (a)).

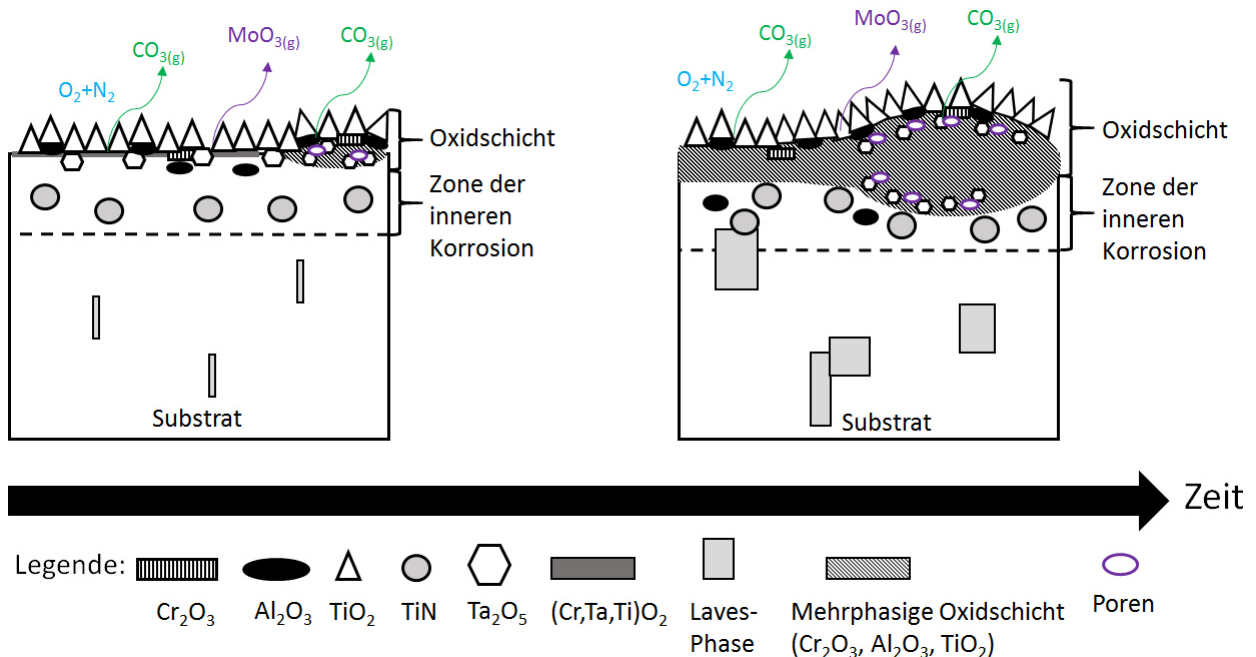


Abbildung 53: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus der TaMoCrTi10Al-Legierung und der TaMoCrTi5Al-Legierung bei 1200°C in Luft. Der Oxidationsmechanismus der TaMoCrTi15Al-Legierung entspricht der Abbildung 46 (a).

Folgende positive Effekte von Al in Bezug auf die Bildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al lassen sich ableiten:

- Al wirkt vermutlich als Sauerstoff-Getter und ermöglicht Chrom während der transienten Oxidation an die Grenzfläche Oxid-Substrat zu diffundieren.
- Offensichtlich führt eine höhere Al-Konzentration in der Legierung zu einer Al-Verarmung der Matrix aufgrund einer verstärkten inneren Al_2O_3 -Bildung. Infolge der damit verbundenen Abnahme der Cr-Aktivität resultiert ein erhöhter Cr-Fluss aus dem Inneren der Legierung nach außen, um $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ zu bilden.
- Zudem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Al_2O_3 -Partikel als Keimstellen für Cr_2O_3 dienen, welche die Bildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ begünstigen.

Unter 15 At.% Al in der Legierung kommen diese Effekte nicht ausreichend zum Tragen, um eine schützende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Schicht auszubilden. Mit abnehmender Al-Konzentration resultieren zunehmend dickere, aufbuckelnde und mehrphasige Oxidschichten.

5.6 Legierungsserie der Cr-Reduzierung

Cr stellt eines der Schlüsselemente des schützenden (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxids dar. In diesem Kapitel werden mithilfe von den Cr-reduzierten Legierungen TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) die Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung der Legierungen auf den Oxidationsmechanismus untersucht. Schließlich wird die minimale Cr-Konzentration bestimmt, welche die Bildung einer kontinuierlichen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht ermöglicht.

5.6.1 Oxidationskinetik

Die Abbildung 54 stellt die Massenänderungskurven der Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) über einen Zeitraum von 24h bei einer Versuchstemperatur von 1200°C dar. Die Kinetikkurven der TaMo15CrTiAl-Legierung und der TaMoCrTiAl-Legierung folgen nahezu parabolischen Gesetzmäßigkeiten. Der ermittelte Oxidationsexponent der TaMo15CrAl beträgt $u = 2,31$ und ist damit um 0,1 geringer im Vergleich zur TaMoCrTiAl ($u = 2,41$). Nach 24-stündiger Oxidation weist die TaMo15CrTiAl-Legierung mit 5,43 mg/cm² jedoch eine um 0,14 mg/cm² erhöhte Massenänderung im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung auf (5,29 mg/cm²).

Bei den Legierungen mit niedrigeren Cr-Konzentrationen (TaMo10CrAl- und TaMo5CrAl-Legierung) lassen sich in den Kinetikkurven folgende Trends beobachten: Zum einen steigt die anfängliche Massenzunahme mit reduzierter Cr-Konzentration rapider an (TaMo5CrTiAl-Legierung nach 2h Oxidation 3 mg/cm² Massenzunahme, TaMo10CrTiAl-Legierung nach 5h Oxidation 3 mg/cm² Massenzunahme), zum anderen sinkt die Massenänderungsrate der Kinetikkurven mit abnehmendem Cr-Gehalt schneller ab (Knick nach 2h in der Kinetikkurve der TaMo5CrTiAl-Legierung, lineare Massenzunahme nach 7h bei der TaMo10CrTiAl-Legierung). Im Falle der TaMo5CrTiAl-Legierung ist nach 2-stündiger Oxidationsdauer eine komplexe Oxidationskinetik mit Intervallen von Massenzunahmen sowie Massenabnahmen zu beobachten. Nach der Oxidation beträgt die Massenänderung der TaMo5CrTiAl-Legierung 3,5 mg/cm² und die der TaMo10CrTiAl-Legierung 4,36 mg/cm².

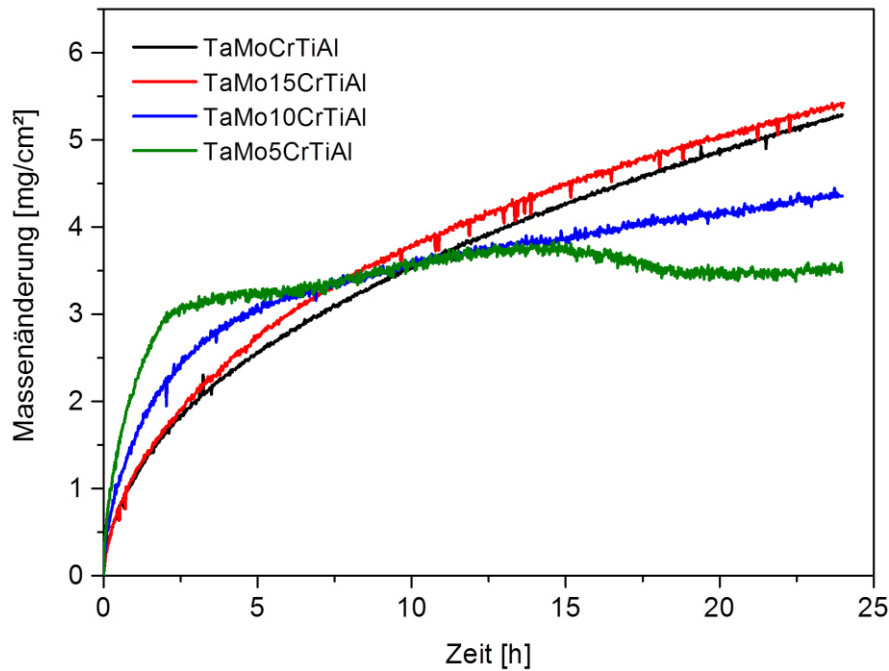


Abbildung 54: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde der Abbildung 22 entnommen.

5.6.2 Kristallografie der Korrosionsprodukte

Nach der Oxidation wurden die gebildeten Oxidschichten mittels Röntgendiffraktometrie (Abbildung 55) untersucht. Anhand des Abgleiches der HighScore Plus Datenbank konnten auf allen Proben, unabhängig von der Cr-Konzentration in den Legierungen, Al_2O_3 (PDF-Nr. 01-075-0783), Cr_2O_3 (PDF-Nr. 01-084-0312), TiO_2 (PDF-Nr. 01-088-1172) und ein weiteres Rutil-Oxid mit abweichenden Gitterparametern von CrTaO_4 (PDF-Nr. 00-39-1428) identifiziert werden. Die Bestimmungen der Gitterparameter der Rutil-Oxide offenbart, dass sich die Gitterparameter des Rutil-Oxids mit reduzierter Cr-Konzentration in der Legierung verringern. Die bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 11 aufgelistet. Zusätzlich wurde Ta_2O_5 (PDF-Nr. 00-025-0922) in den Oxidschichten der TaMo10CrTiAl- und TaMo5CrTiAl-Legierung nachgewiesen.

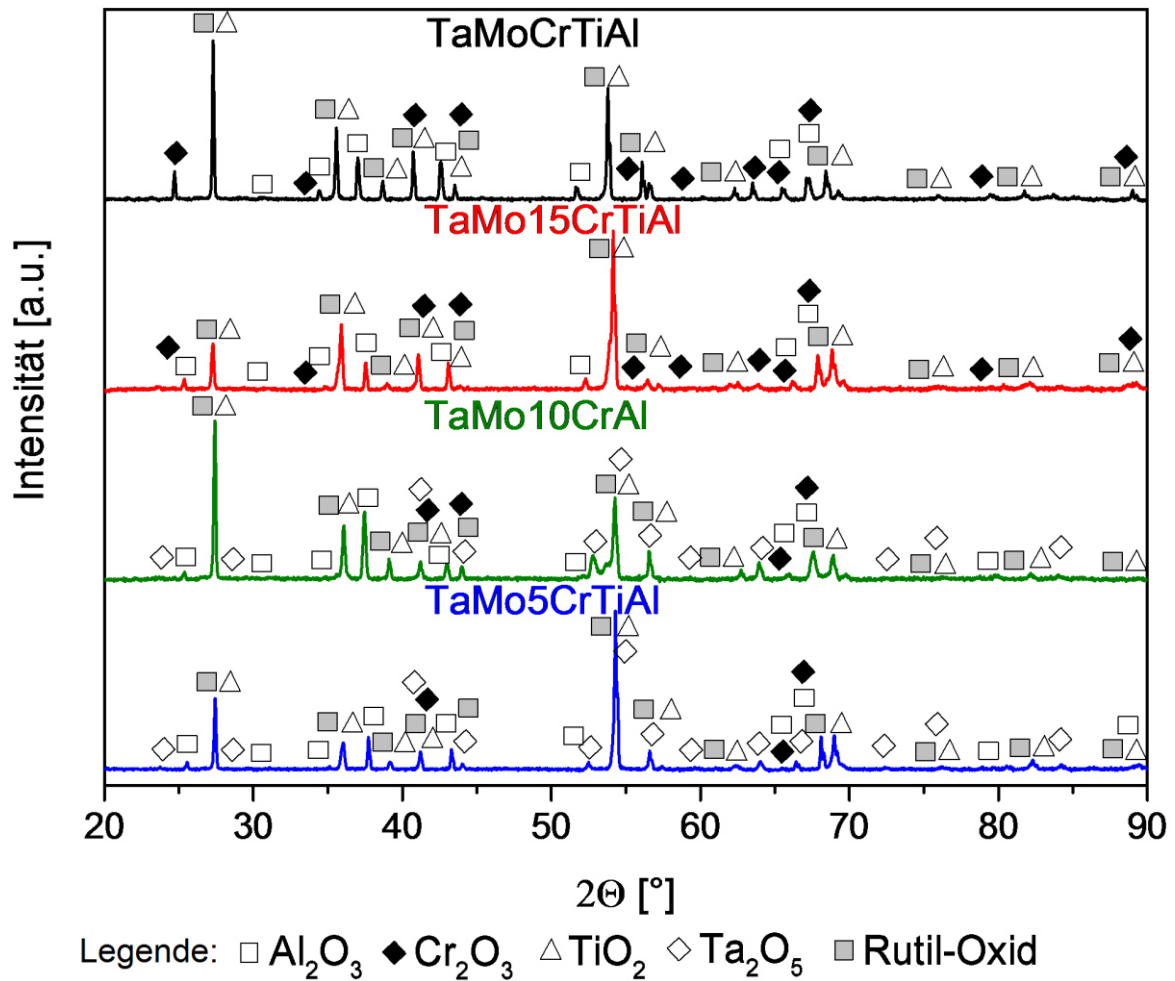


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme der Legierungen der Legierungsserie $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Tabelle 11: XRD-Messergebnisse hinsichtlich der Gitterparameter der Oxide mit Rutil-Struktur auf den oxidierten Legierungen der Legierungsserie $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Gitterparameter der TaMoCrTiAl -Legierung wurde aus Kapitel 5.3.2 entnommen.

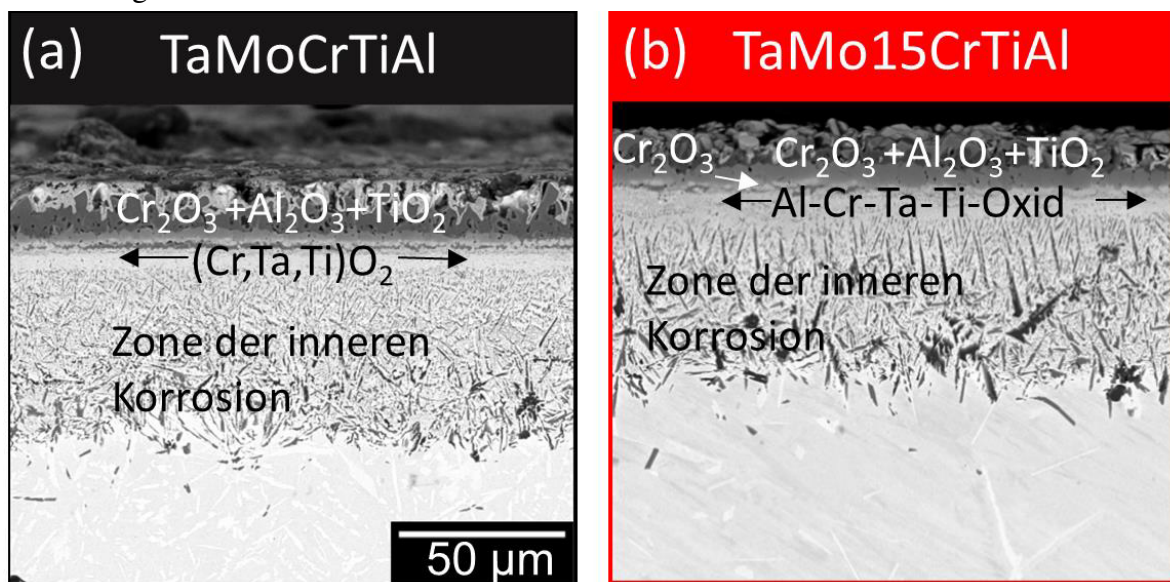
Rutil-Oxide der Legierung	Gitterparameter a [\AA]	Gitterparameter c [\AA]
TaMoCrTiAl	4,635	3,011
TaMo15CrTiAl	4,629	3,008
TaMo10CrTiAl	4,597	2,978
TaMo5CrTiAl	4,576	2,964

5.6.3 Mikrostrukturelle Analyse der Oxidschicht

Die BSE-REM-Querschliffuntersuchungen an den Legierungen mit unterschiedlichen Cr-Konzentrationen nach der Oxidation sind in Abbildung 56 (a) für TaMoCrTiAl, (b) für TaMo15CrTiAl, (c) für TaMo10CrTiAl, (d) für TaMo5CrTiAl dargestellt. Mithilfe der

XRD-Messungen (Abbildung 55) sowie der REM-EDS-Elementverteilungsbildern (hier nicht dargestellt) konnten die gebildeten Oxidschichten eindeutig charakterisiert werden. Bei allen oxidierten Legierungen kann die Bildung einer mehrphasigen Oxidschicht, bestehend aus einer äußeren Schicht aus TiO_2 , Al_2O_3 sowie Cr_2O_3 und einer darunterliegenden Schicht aus Al-Cr-Ta-Ti-Oxid (Al-haltiges Cr-Ta-Ti-Oxid) mit Rutil-Struktur, beobachtet werden. In den Oxidschichten der TaMo10CrTiAl-Legierung (c) und der TaMo5CrTiAl-Legierung (d) ist neben dem Al-Cr-Ta-Ti-Oxid zusätzlich Ta_2O_5 zu finden. Außerdem offenbart die EDS-Elementauswertung dieser beiden Legierungen, dass kein Mo in der Oxidschicht nach der Oxidation vorhanden ist (Mo-Konzentration kleiner als 0,15 At.%). Unterhalb der Oxidschicht bildet sich eine Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 und TiN aus.

Der Vergleich der BSE-REM-Aufnahmen zeigt, dass die TaMo15CrTiAl-Legierung (Abbildung 55 (b)) im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung (Abbildung 55 (a)) eine leicht dickere Oxidschicht und eine tiefere Zone der inneren Korrosion ausbildet. Im Gegensatz dazu bilden sich mit geringeren Cr-Konzentrationen in den Legierungen TaMo10CrTiAl (Abbildung 55 (c)) und TaMo5CrTiAl (Abbildung 55 (d)) dickere Oxidschichten mit starken Dickenvariationen aus. Zudem lässt sich eine geringere Tiefe der Zone der inneren Korrosion mit abnehmender Cr-Konzentration in den oxidierten Legierungen beobachten. Es sei anzumerken, dass der horizontale Riss unterhalb der Zone der inneren Korrosion in Abbildung 56 (c) durch die Probenpräparation entstanden ist. Die gemessenen Oxidschichtdicken und die Tiefen der Zone der inneren Korrosion der oxidierten Legierungen mit unterschiedlichen Cr-Konzentrationen sind in Abbildung 57 zusammengefasst.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

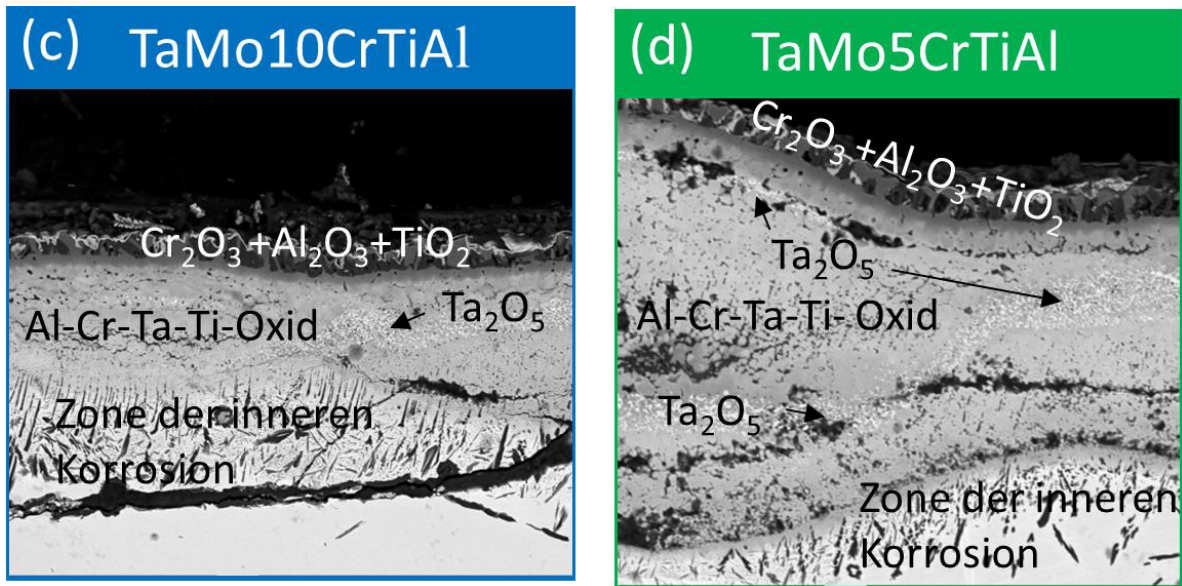


Abbildung 56: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMo15CrTiAl, (c) TaMo10CrTiAl, (d) TaMo5CrTiAl. Alle Querschliffaufnahmen wurden bei gleicher Vergrößerung aufgenommen.

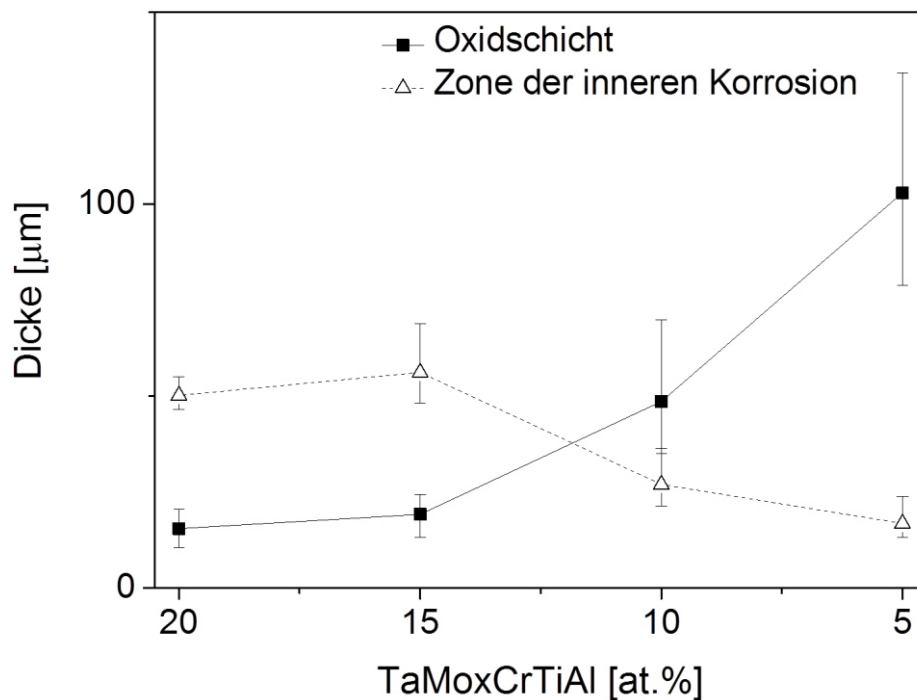


Abbildung 57: Ermittelte Dicke der Oxidschicht und der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration TaMoxCrTiAl (x = 20, 15, 10, 5 At.%) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Neben der Kristallstruktur der gebildeten Al-Cr-Ta-Ti-Oxide (Rutil-Struktur) wurde die chemische Zusammensetzung mittels EDS-Analyse bestimmt. Hierzu wurde die chemische Zusammensetzung der gebildeten Al-Cr-Ta-Ti-Oxide der TaMo15CrTiAl-Legierung

und der TaMo10CrTiAl-Legierung mittels REM-EDS gemessen. Des Weiteren wurde eine TEM-Lamelle aus der gebildeten Oxidschicht der TaMo5CrTiAl-Legierung entnommen. Diese Lamelle dient neben der Analyse der chemischen Zusammensetzung zur Identifikation der Ionisationszustände der metallischen Bestandteile im Al-Cr-Ta-Ti-Oxid.

In Abbildung 58 ist die mittels EDS-Messung (* STEM-EDS, § REM-EDS) ermittelte chemische Zusammensetzung der Al-Cr-Ta-Ti-Oxide auf den Legierungen mit unterschiedlichen Cr-Konzentrationen dargestellt. Unabhängig vom Cr-Gehalt in den Legierungen besitzen die Al-Cr-Ta-Ti-Oxide eine chemische Zusammensetzung, die der MeO_2 -Stöchiometrie mit $\text{Me} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ta}, \text{Ti}$ entspricht. Nach der EDS-Quantifizierung führt eine Reduzierung der Cr-Konzentration in den Legierungen zu einem geringeren Cr-Anteil und zum anderen zu einem höheren Al-Gehalt in dem gebildeten Al-Cr-Ta-Ti-Oxide. Des Weiteren ist eine Verringerung der Ta-Konzentration in Al-Cr-Ta-Ti-Oxid mit abnehmender Cr-Konzentration in den Legierungen zu erkennen. Unabhängig vom Cr-Gehalt in den Legierungen ist die Ti-Konzentration in Al-Cr-Ta-Ti-Oxid annähernd gleich.

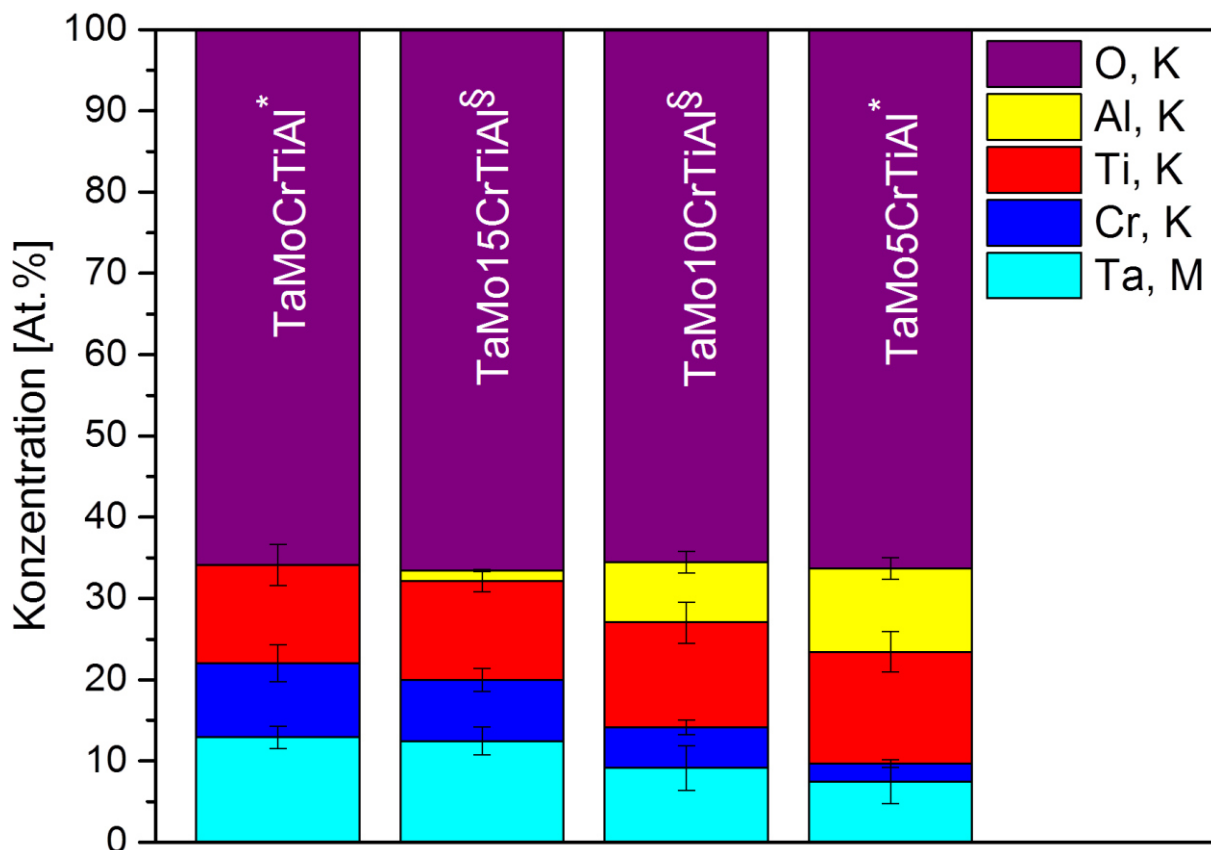


Abbildung 58: REM-/STEM-EDS-Messergebnisse (* kennzeichnet STEM-EDS-Messung, § bedeutet REM-EDS-Analyse) der chemischen Zusammensetzungen des gebildeten (Al)-Cr-Ta-Ti-Oxids auf den Legierungen TaMoCrTiAl (entnommen aus Abbildung 34), TaMo15CrTiAl, TaMo10CrTiAl und TaMo5CrTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die Elementverteilung wurde mittels Quantifizierung der integralen Spektralintensitäten aus homogenen Bereichen der (Al)-Cr-Ta-Ti-Oxide bestimmt.

Abbildung 59 stellt die HAADF-STEM-Aufnahme (Abbildung 57 (a)) sowie die dazugehörigen EDS-Elementverteilungsbilder (Abbildung 59 (b)) der entnommenen Lamelle aus der Oxidschicht der TaMo5CrTiAl-Legierung dar. Zu erkennen sind Al-Cr-Ta-Ti-Oxidkörner (grauer Kontrast) sowie Ta₂O₅ (heller Kontrast) im oberen Bereich der Lamelle. Zudem ist der Aufnahmeort der EELS-Spektren mit einem X gekennzeichnet.

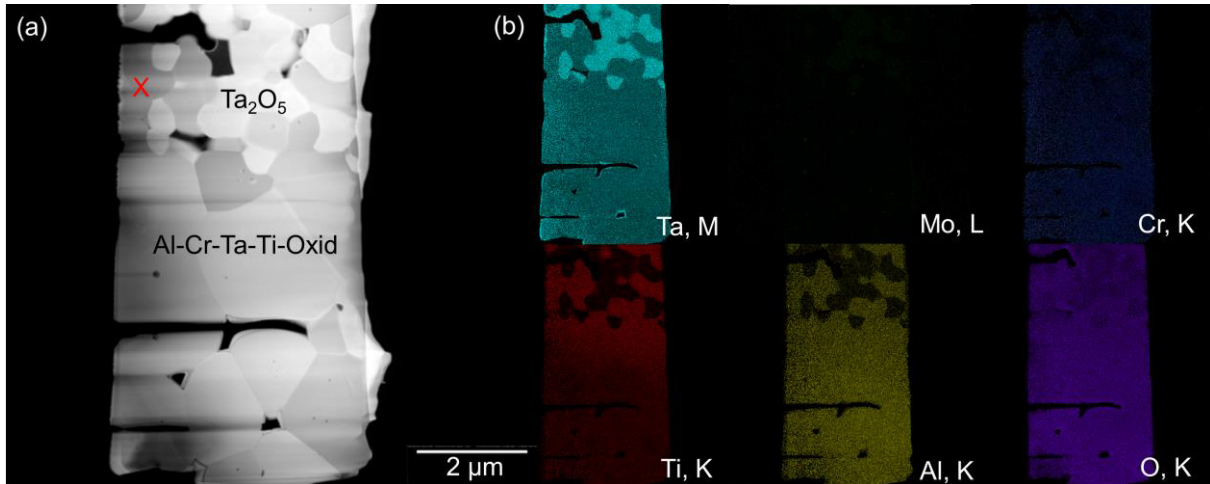
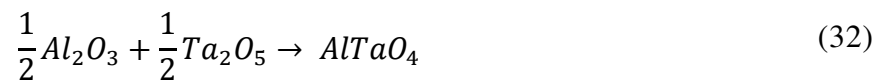
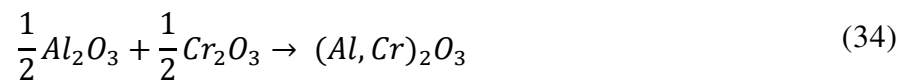


Abbildung 59: STEM-EDS-Analyse einer herausgelösten TEM-Lamellen aus der Al-Cr-Ta-Ti-Oxidschicht der untersuchten Legierung TaMo5CrTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) HAADF-STEM-Aufnahme, (b) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a). X in Teilbild (a) markiert den Aufnahmeort der EELS-Spektren.

Analog zu den Reaktionsgleichungen zur Bildung der Cr-haltigen komplexen Mischoxide CrTaO₄ (Gleichung (26)) bzw. CrTaTiO₆ (Gleichung (27)) sind folgende chemische Reaktionen mit Al₂O₃ zur Bildung von AlTaO₄ (bzw. (Al,Ta)O₂) gemäß Gleichung (32) [144] und zur Bildung von AlTaTiO₆ ((Al,Ta,Ti)O₂) nach Gleichung (33) [148] mit Rutil-Struktur bekannt:

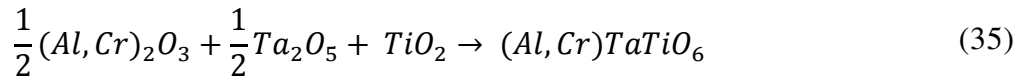


Des Weiteren zeigt das binäre Al₂O₃-Cr₂O₃-Phasendiagramm eine vollständige Löslichkeit der beiden Oxide untereinander bei höheren Temperaturen von circa 800 bis circa 2100°C bei 1 bar und damit die Bildung des Mischkristalls (Al,Cr)₂O₃ [180]:



Da die beiden Oxide Al_2O_3 sowie Cr_2O_3 ähnliche Gitterstrukturen und die Kationen eine äquivalente Oxidationsstufe von +3 besitzen [181], kann die Bildung eines Mischoxides in Kombination mit TiO_2 und Ta_2O_5 erwartet werden.

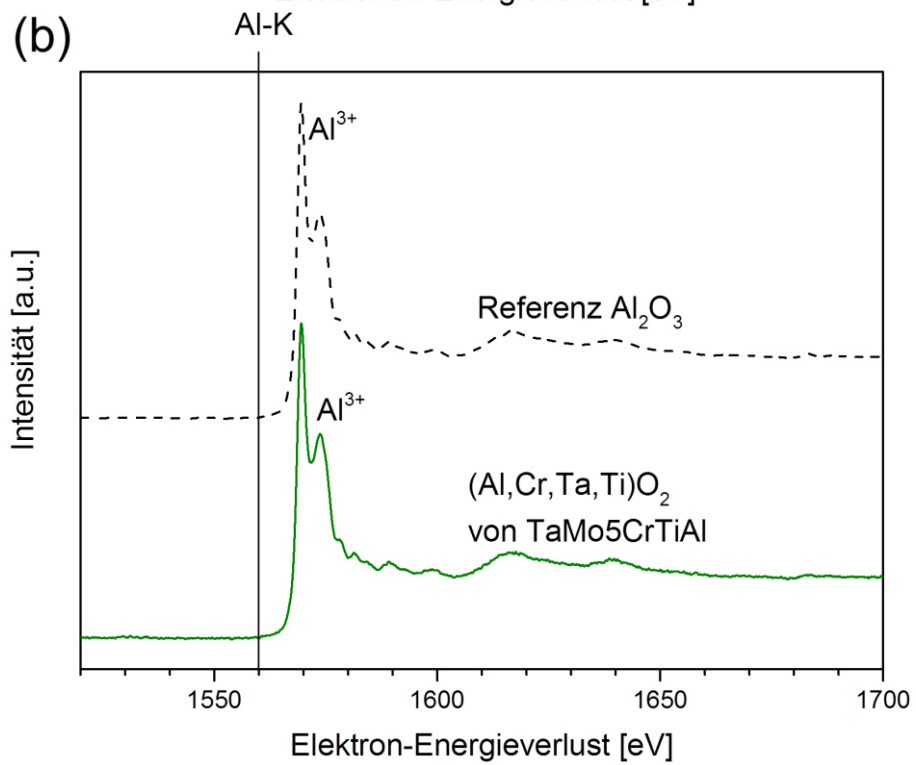
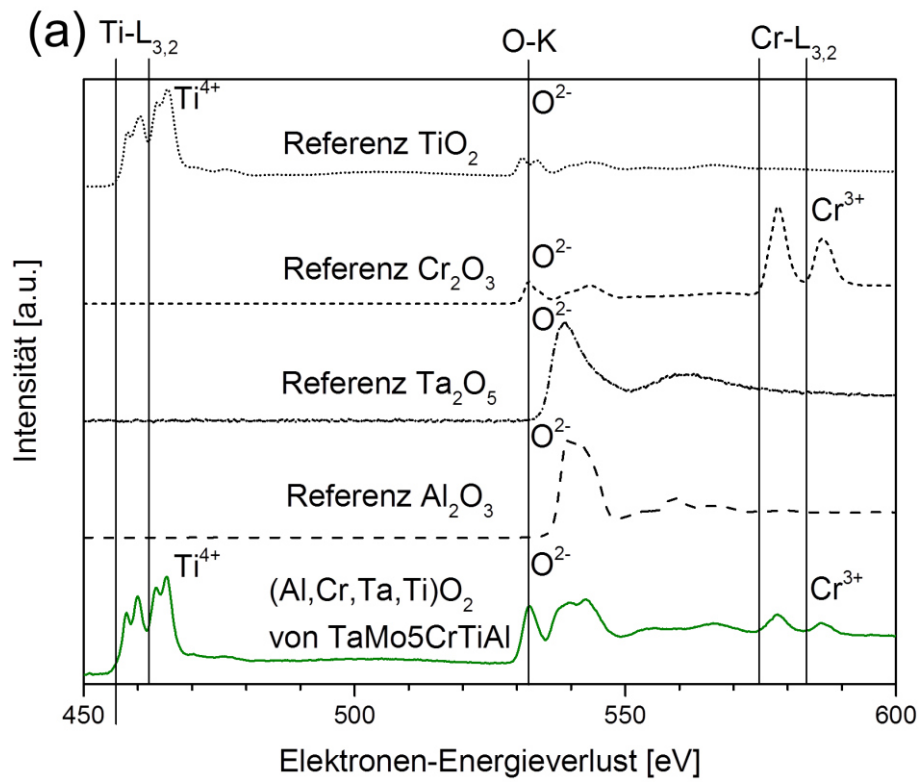
Folgende Reaktionsgleichung für das komplexe Mischoxid mit Rutil-Struktur $(\text{Al,Cr})\text{TaTiO}_6$ bzw. $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit Cr^{3+} und Al^{3+} Kationen auf den gleichen Gitterplätzen wäre denkbar (Gleichung (35)):



Unter der Bedingung der Ladungsneutralität des Mischoxides und der Annahme, dass Sauerstoff die Oxidationsstufe O^{2-} besitzt, ergeben sich die folgenden Oxidationsstufen der metallischen Elemente in $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ in der Gleichung (35): Al^{3+} , Cr^{3+} , Ta^{5+} und Ti^{4+} . Demzufolge wäre eine Substitution von Cr^{3+} durch äquivalente Al^{3+} -Kationen im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Kationengitter ohne Veränderung der Defektstruktur (d.h. der Fehlordnung) vorstellbar.

Um den Oxidationszustand des gebildeten Al-Cr-Ta-Ti-Oxid $((\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2)$ der TaMo5CrTiAl-Legierung zu bestimmen, wurden die Energieverlust-Nahkantenstrukturen (ELNES) im Kernverlustbereich des EELS-Spektrums der verschiedenen Referenzoxide TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 und Ta_2O_5 mit denen von des Al-Cr-Ta-Ti-Oxids verglichen (Abbildung 60). Neben den bereits in Kapitel 5.3.4 vorgestellten EELS-Spektren der Referenzoxide TiO_2 , Cr_2O_3 und Ta_2O_5 ist in Abbildung 60 (a) das EELS-Spektrum von Al_2O_3 zusätzlich dargestellt. Für die Analyse der Ionisationszustände der Kationen in dem Al-haltigen Cr-Ta-Ti-Oxid (Al-Cr-Ta-Ti-Oxid) wurde die Al-K Kante bei 1560 eV herangezogen. Beide ELNES-Spektren (Al_2O_3 und Al-Cr-Ta-Ti-Oxid) vereinen die typische Splittung der Al-K Kante, welches die Ionisationsstufe Al^{3+} repräsentiert (Abbildung 60 (b)) [182].

Sowohl hinsichtlich der Energieverschiebung als auch ihrer Kantenform stimmen alle Kationenkanten hervorragend mit den jeweiligen Referenzmaterialien überein (Abbildung 60 (a) - (c)). Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Kationen von Al-Cr-Ta-Ti-Oxid der TaMo5CrTiAl-Legierung folgende Oxidationsstufen aufweisen: Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} und Ta^{5+} . Auf Basis dieser Untersuchungen wird das Al-Cr-Ta-Ti-Oxid als $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ bezeichnet.



Fortsetzung auf der nächsten Seite

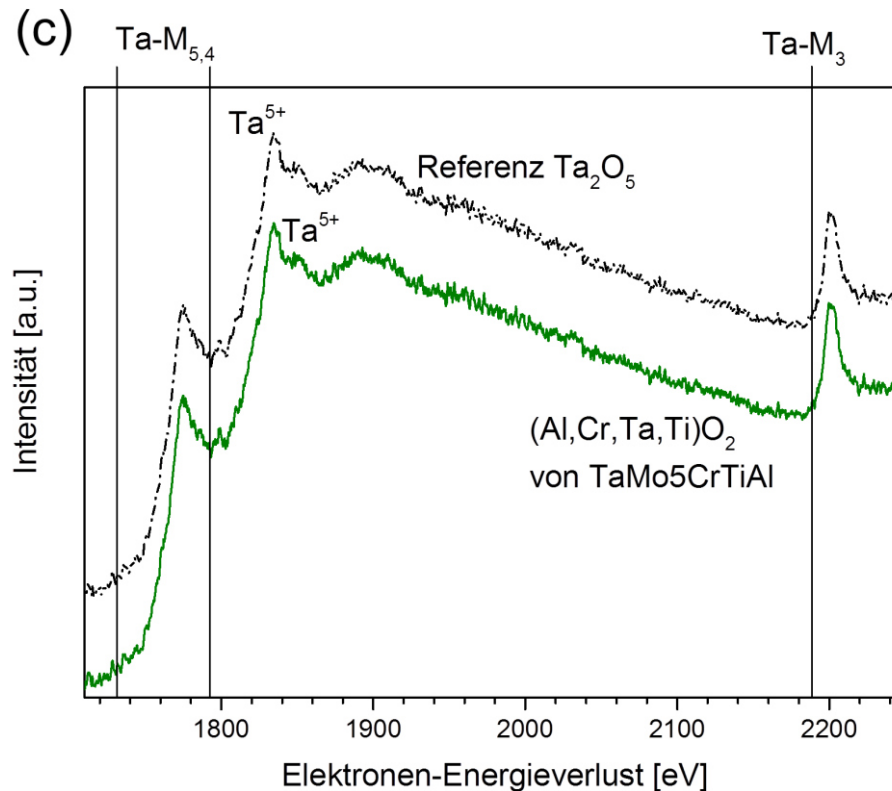


Abbildung 60: EELS-Messspektren im Elektronen-Energieverlustbereich von: (a) 450 bis 600 eV (Ti-L, O-K, Cr-L Kante), (b) 1530 bis 1700 eV (Al-K Kante) und (c) 1700 bis 2250 eV (Ta-M Kante) von den Referenzmaterialien TiO_2 , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 und Al_2O_3 , (dargestellt in gestrichelten Linien) und vom $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ gebildeten nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C auf der $\text{TaMo}_5\text{CrTiAl}$ -Legierung (grün).

5.6.4 Oxidation der zusätzlichen Legierung TaTiAl

Um ein besseres Verständnis über Oxidschichten auf $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Basis zu erlangen, wurde die äquimolare TaTiAl-Legierung, welche aus den kationischen Bestandteilen des $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ Oxides besteht, hergestellt und für 24h bei 1200°C oxidiert. Im Folgenden ist die XRD-Analyse (Abbildung 61), eine BSE-REM-Querschliffaufnahme der Oxidschicht (Abbildung 62) sowie eine HAADF-STEM-Aufnahme (Abbildung 63) mit dem dazugehörigen STEM-EDS-Elementverteilungsbildern einer TEM-Lamelle aus der Oxidschicht dargestellt. Die äußerste, nicht geschlossene Oxidschicht der TaTiAl-Legierung besteht aus TiO_2 und Al_2O_3 . Darunterliegt befindet sich eine dicke Oxidschicht bestehend aus Ta_2O_5 und $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit Rutil-Struktur. Zwischen Ta_2O_5 und $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ sind in der entnommenen TEM-Lamelle aus der Oxidschicht Poren zu erkennen, welche auf den ungünstigen PBR-Wert des Ta_2O_5 zurückzuführen sind. Die chemische Analyse mittels STEM-EDS-Analyse der TEM-Lamelle offenbart ebenfalls die Bildung eines Ta-armen (7 At.% Ta) nichtstöchiometrischen $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxides. Im Substrat sind unterhalb der Oxidschicht innere Ausscheidungen von Al_2O_3 und TiN zu finden.

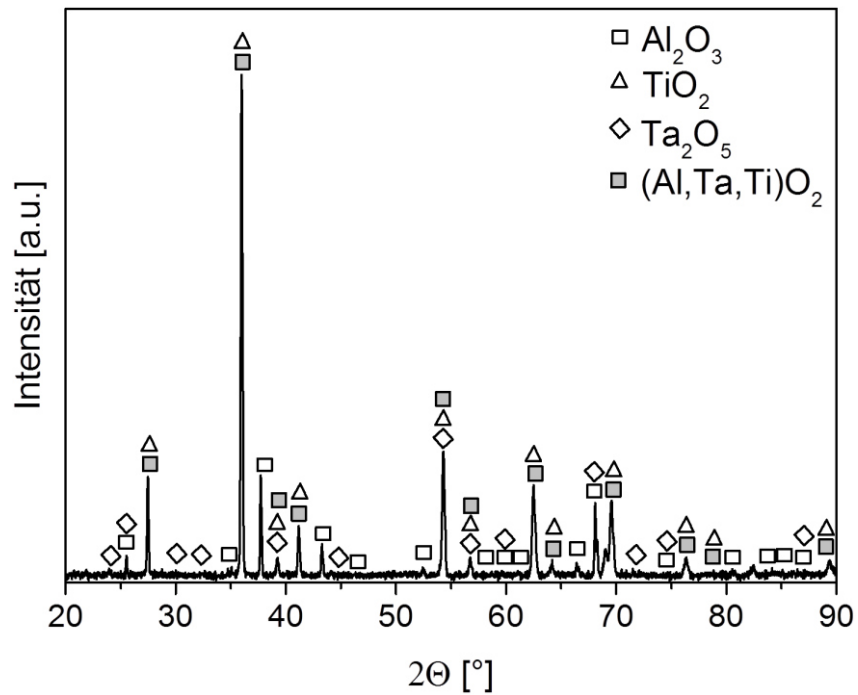


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der TaTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

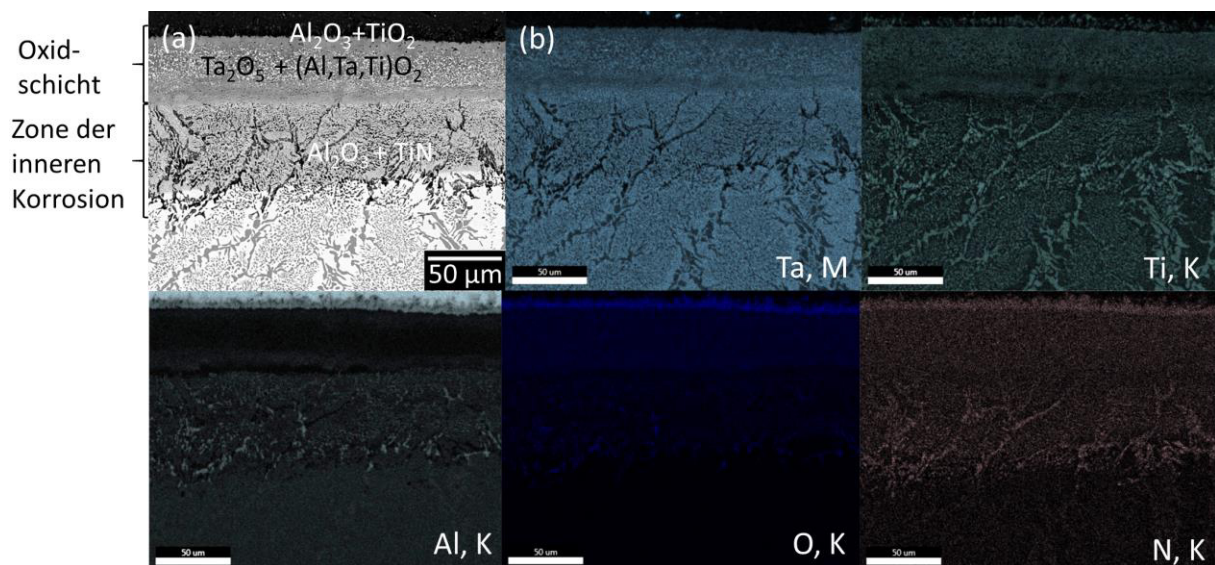


Abbildung 62: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten TaTiAl-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) dazugehörige REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).

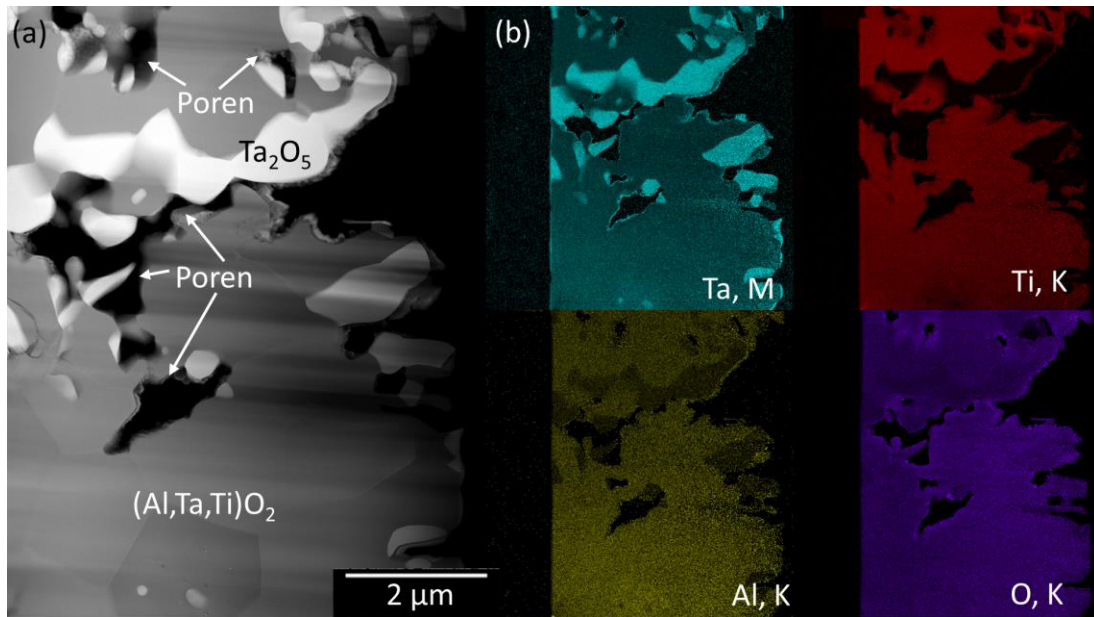


Abbildung 63: STEM-EDS-Analyse einer herausgelösten TEM-Lamelle aus der $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht der Legierung TaTiAl nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) HAADF-STEM-Aufnahme, (b) entsprechende STEM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).

5.6.5 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Die experimentellen Ergebnisse zur Reduzierung der Cr-Konzentration im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al zeigen, dass sich sowohl die chemischen Eigenschaften des $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ als auch die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen mit dem Cr-Gehalt ändern. Abbildung 64 greift auf die bereits in Kapitel 5.3.5 vorgestellte Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (Abbildung 36) zurück und es sind die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Gitterparameter der gebildeten $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxide der Legierungsserie TaMo $_x$ CrTiAl ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) eingetragen. Es offenbart sich eine zunehmende Reduzierung der Gitterparameter a und c von $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit abnehmender Cr-Konzentration in den Legierungen. Die Gitterkonstanten von $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ der TaMo5CrTiAl-Legierung ($a = 4,576 \text{ \AA}$, $c = 2,964 \text{ \AA}$) liegen sehr nahe an denen von AlTaTiO_6 ($a = 4,579 \text{ \AA}$, $c = 2,966 \text{ \AA}$). Die abnehmenden Gitterparameter der $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxide mit reduzierter Cr-Konzentration in den Legierungen lassen sich mittels der geringeren Konzentrationen von Cr und Ta sowie der Zunahme der Al-Konzentration (Abbildung 58) im gebildeten $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien begründen [71]. Der Ionenradius von Al^{3+} ist mit 54 pm deutlich kleiner im Vergleich zu den Ionenradien von Ta^{5+} (64 pm) und Cr^{3+} (62 pm) [70].

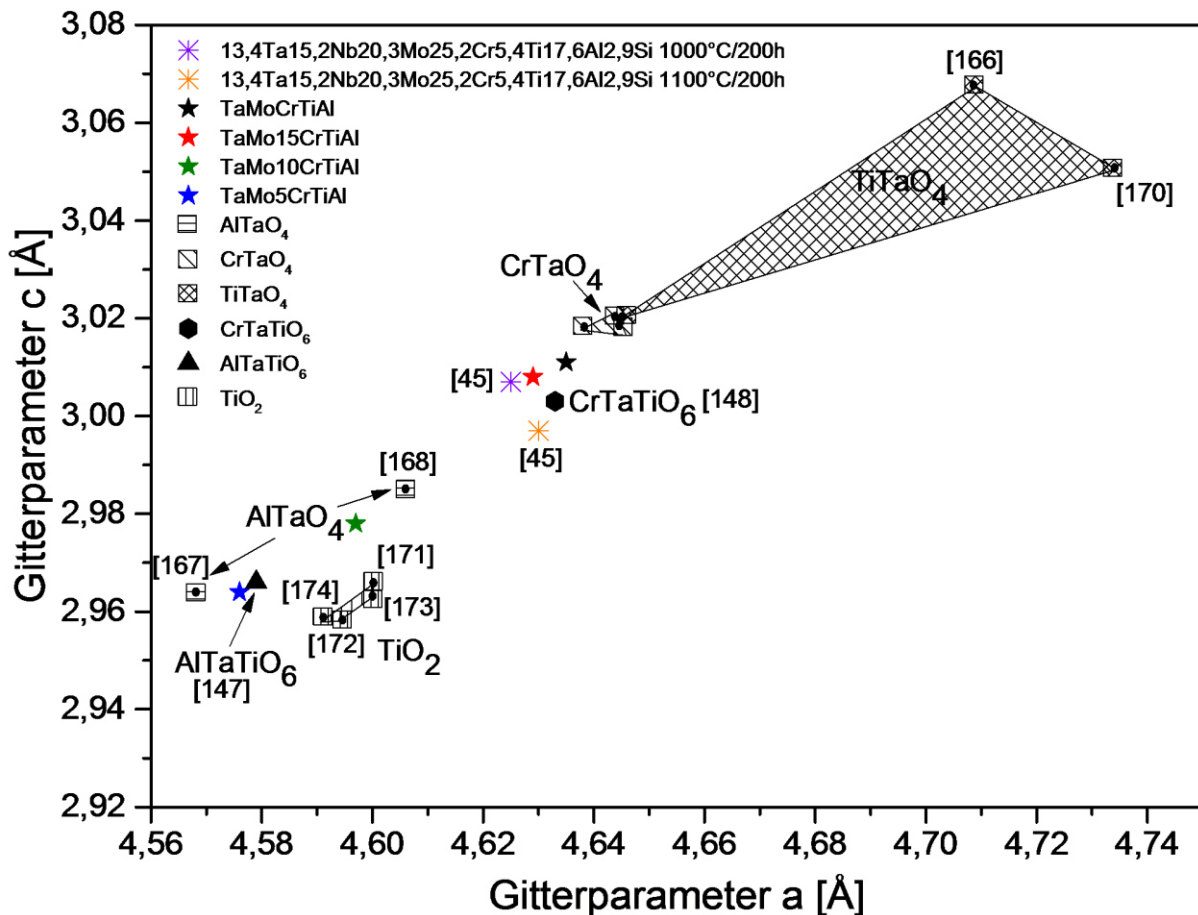


Abbildung 64: Gitterparameter-Landkarte von veröffentlichten komplexen Ta-haltigen Mischoxiden mit Rutil-Struktur (AlTaO_4 , AlTaTiO_6 , CrTaO_4 , CrTaTiO_6 , TaTiO_4) und Gitterparameter von $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, das sich auf den untersuchten Legierungen (TaMoCrTiAl , TaMo15CrTiAl , TaMo10CrTiAl , TaMo5CrTiAl) nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft gebildet hat. Darüber hinaus sind die Gitterparameter des CrTaO_4 -basierenden Oxides der Hochentropielegierung $13,4\text{Ta}15,2\text{Nb}20,3\text{Mo}25,2\text{Cr}5,4\text{Ti}17,6\text{Al}2,9\text{Si}$ (At.%) nach 200-stündiger Oxidation bei 1000°C und 1100°C in Luft angegeben.

Unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung (Abbildung 58) in Verbindung mit den Ionisationszuständen der Kationen im gebildeten $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ (Abbildung 60) und der Gleichung (35) sowie der Cr-Konzentrationen in den Legierungen scheint ein Austausch von Cr^{3+} Kationen durch Al^{3+} Kationen im $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ ein realistisches Szenario zu sein, da die Cr-Konzentrationen in den Legierungen nicht ausreichend hoch sind, um ein „Al-reines“ $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, mit Rutil-Struktur wie im Falle der TaMoCrTiAl -Legierung zu bilden. Ausgehend von der Annahme, dass das gebildete $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit Rutil-Struktur in den Legierungen mit reduzierten Cr-Konzentrationen ebenfalls durch die Sauerstoffeinwärtsdiffusion durch Leerstellen im Anionenuntergitter wächst, würde die Substitution von Cr^{3+} durch Al^{3+} Kationen nach der klassischen Oxidationstheorie keine Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten haben. Jedoch unterscheiden sich die in der Literatur beschriebenen schützenden Eigenschaften von CrTaO_4 und AlTaO_4 enorm. Wie bereits beschrieben (Kapitel 5.3.5), reduziert eine kontinuierliche CrTaO_4 -

Oxidschicht die Sauerstoffeinwärtsdiffusion. Hingegen wird von der Bildung von dicken, porösen, mehrphasigen und nicht schützenden Oxidschichten bestehend aus AlTaO_4 und weiteren Oxiden wie Ta_2O_5 , Al_2O_3 und $\text{Ta}_{22}\text{W}_4\text{O}_{67}$ während der Oxidation der Al80Ta (At.%) sowie der Ta10W6Al berichtet [142,143].

Die verringerte Oxidationsbeständigkeit der (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 -bildenden Legierungen mit reduzierten Cr-Konzentrationen im Ta-Mo-Cr-Ti-Al-System lässt sich mittels der verringerten Ta-Konzentrationen in Verbindung mit den erhöhten Al-Konzentrationen in den (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 -Oxiden (Abbildung 58) sowie der Bildung von Ta_2O_5 anhand der Hypothese der Besetzung von Ta^{5+} durch Al^{3+} auf Kationengitterplätzen im Oxid begründen (Gleichung (36), Abbildung 65):

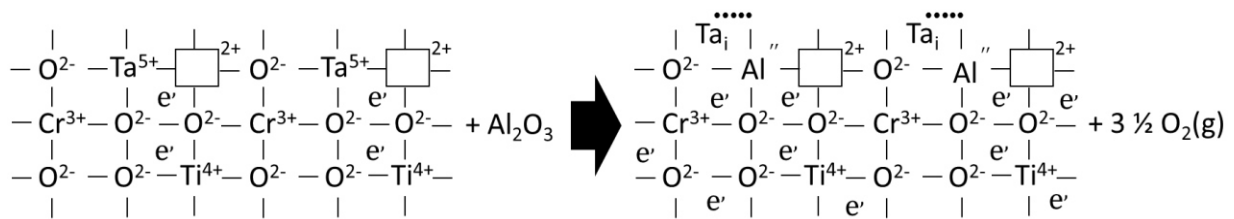
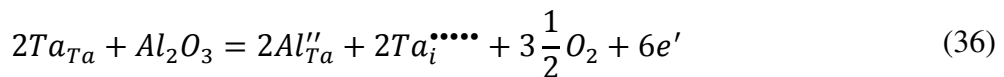


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Besetzung von Ta^{5+} durch Al^{3+} auf Kationengitterplätzen in (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 .



Aufgrund der Besetzung von Ta^{5+} -Kationen durch niedervalente Al^{3+} -Kationen im (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 nehmen die Ta^{5+} -Kationen nach Gleichung (36) Zwischengitterplätze ein. Vermutlich diffundieren die substituierten Ta^{5+} -Kationen durch interstitielle Gitterplätze aus dem Oxid und reagieren in der Umgebung von (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 mit Sauerstoff zu Ta_2O_5 (Abbildung 59) infolgedessen die Oxidschicht versagt. Experimentell konnte diese Hypothese mit einer zunehmenden Oxidschichtdicke mit abnehmender Cr-Konzentration in den Legierungen (Abbildung 57) bekräftigt werden. Zudem lässt sich eine zunehmende Ta-Verarmung sowie eine Zunahme der Al-Konzentration in (Al,Cr,Ta,Ti) O_2 (Abbildung 58) mit reduzierter Cr-Konzentration in den Legierungen messen. Darüber hinaus kann innerhalb der Oxidschicht die Bildung von Ta_2O_5 beobachtet werden (Abbildung 59). Das Ta_2O_5 führt aufgrund des ungünstigen PBR-Verhältnisses zu einer porösen und aufbuckelnden Oxidschicht und somit zum Versagen der Oxidschicht (Abbildung 56). Mo verdampft als flüchtiges Oxid durch die zahlreichen Poren, und das Oxidschichtwachstum dominiert im Vergleich zur Ausbildung der Zone der inneren Korrosion. Die Verdampfung von Mo spiegelt sich in einer reduzierten Massenzunahme aufgrund der Überlagerung einer Massenzunahme durch Sauerstoffaufnahme und einer Massenabnahme infolge des Mo-Verlustes in den thermogravimetrischen Kurven wider (Abbildung 54).

Um die These der Substitution von Al^{3+} - durch Ta^{5+} -Kationen indirekt mittels experimenteller Ergebnisse zu bekräftigen, wurde die (Al,Ta,Ti) O_2 -basierte Oxidschicht der äquimolaren TaTiAl-Legierung untersucht. Die gebildete Oxidschicht weist die gleichen charakteristischen Merkmale wie die der TaMo5CrTiAl-Legierung auf. Zudem ist das nichtstöchiometrische (Al,Ta,Ti) O_2 -Oxid mit Rutil-Struktur ebenfalls Ta-arm und

in der Umgebung des Oxides ist Ta_2O_5 zu finden. Damit könnte die dicke Oxidschicht und die ausgeprägte Zone der inneren Korrosion ebenfalls auf die Besetzung von Al^{3+} -Kationen durch Ta^{5+} -Kationen im Oxid zurückgeführt werden. Das nicht im $(Al,Ta,Ti)O_2$ -Oxid gebundene Ta wird ebenfalls für die poröse Oxidschicht verantwortlich sein. Die Abbildung 66 stellt schematisch das Oxidationsverhalten der TaMo10CrTiAl-Legierung und der TaMo5CrTiAl-Legierung bei $1200^\circ C$ in Luft dar. Der Oxidationsmechanismus der TaMo15CrTiAl-Legierung entspricht der Darstellung in Abbildung 46 (a).

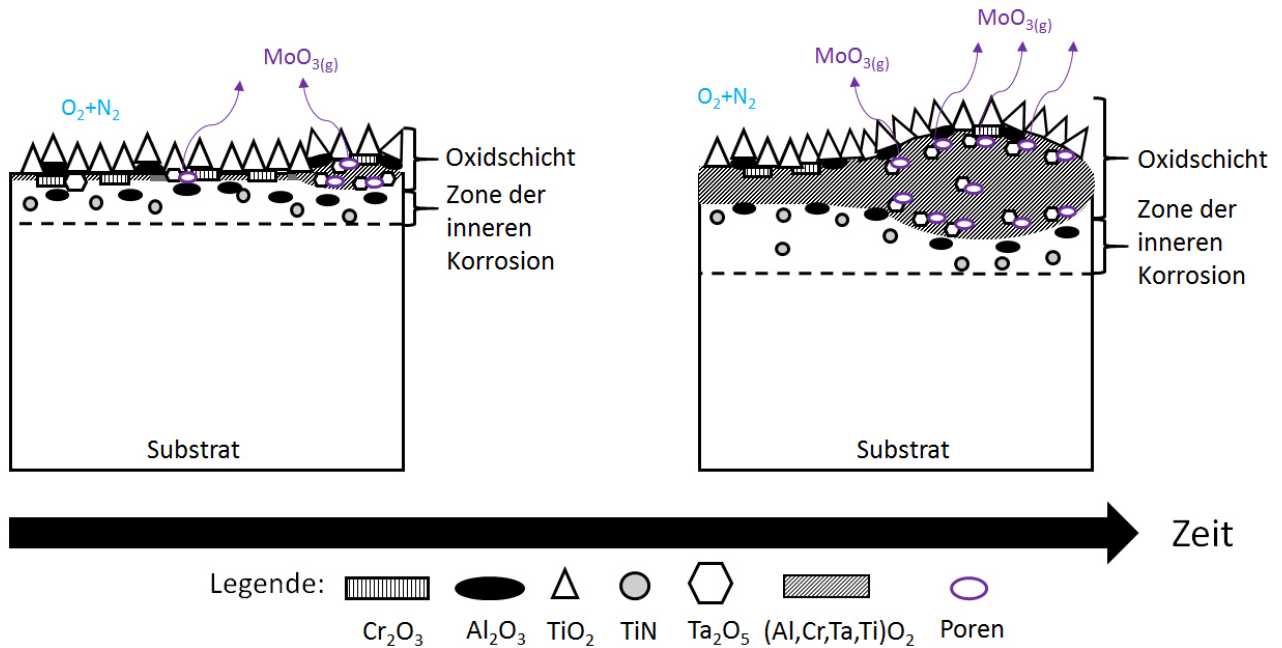


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens der TaMo10CrTiAl- und der TaMo5CrTiAl-Legierung bei $1200^\circ C$ in Luft.

Aus der Untersuchung der Konsequenzen einer Reduzierung des Cr-Gehalts im Legierungssystem TaMoCrTiAl auf das Oxidationsverhalten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Mit abnehmender Cr-Konzentration auf Werte unter 15 At.% in den Legierungen kann eine zunehmend dickere und aufbuckelnde Oxidschicht bestehend aus nicht schützendem $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ und hochvoluminösen Ta_2O_5 beobachtet werden. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen kann diese mehrphasige, nicht schützende Oxidschicht wie folgt erklärt werden:
 - Die Reduzierung der Cr-Konzentration in der Legierung führt zum Einbau von Al in das o.g. Rutil-Oxid und gleichzeitig zu einer Abnahme der Cr- sowie der Ta-Konzentration im $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$. In der Literatur wird berichtet, dass Al-Ta-haltige Oxide mit Rutil-Struktur keine Schutzwirkung vor Hochtemperaturoxidation bieten.
 - Die erzielten Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass die fehlende Schutzwirkung der $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ -Schicht eine Konsequenz von nicht

gebundenen Ta ist. Dieses resultiert aus der Substitution von Ta^{5+} -Kationen durch Al^{3+} -Kationen im Kationenteilgitter.

- Das nicht in $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ gebundene Ta bildet hochvoluminöses Ta_2O_5 und führt dabei zu einer welligen und porenbehafteten Oxidschicht.

5.7 Legierung der Mo-Reduzierung (Mo-freie Legierung)

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Elements Mo auf die Oxidationsbeständigkeit im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Mo-freie Legierung TaCrTiAl gegossen. Das Oxidationsverhalten der TaCrTiAl wird in diesem Abschnitt direkt mit der TaMoCrTiAl verglichen und anschließend wird der Oxidationsmechanismus der TaCrTiAl in Kapitel 5.7.4 diskutiert.

5.7.1 Oxidationskinetik

Die Abbildung 67 stellt die spezifische Massenänderungskurve der TaCrTiAl in Rot und der TaMoCrTiAl in Schwarz während der Oxidation bei 1200°C in Luft vergleichend dar. Allgemein gehorchen beide thermogravimetrischen Kurven parabolischen Gesetzmäßigkeiten. In den ersten 3 Stunden weist die Legierung TaCrTiAl eine deutlich höhere Massenzunahme im Vergleich zur Referenzlegierung TaMoCrTiAl auf, wodurch insgesamt eine höhere Massenänderung nach der Oxidation resultiert. Nach 24-stündiger Oxidation beträgt die Massenänderung der TaCrTiAl-Legierung 7,1 mg/cm² und ist damit um 1,8 mg/cm² höher im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung.

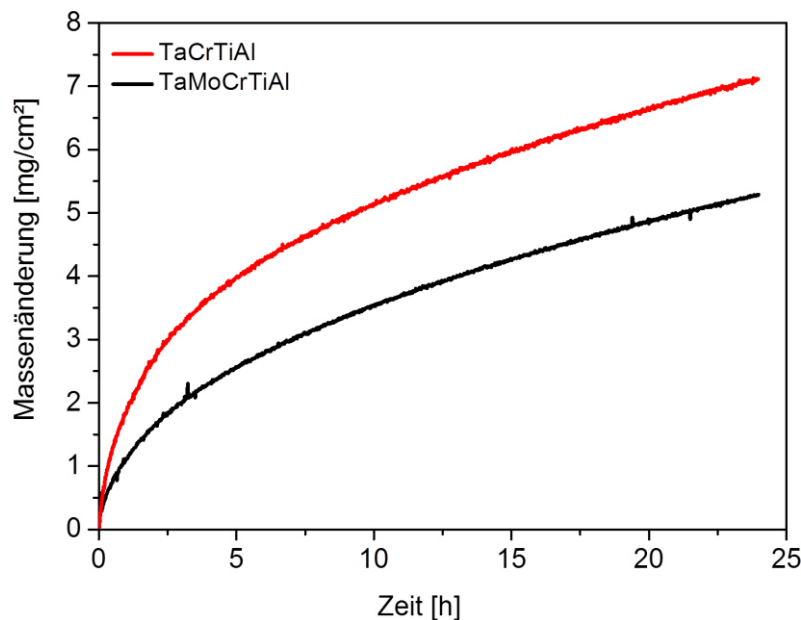


Abbildung 67: Vergleich der thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen der Legierungen TaCrTiAl und TaMoCrTiAl während 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft. Die TGA-Kurve der TaMoCrTiAl-Legierung wurde aus Abbildung 22 entnommen.

5.7.2 Kristallografische Analyse der Oxidationsprodukte

Zur Identifizierung des Oxidationsmechanismus von TaCrTiAl wurde die Legierung sowohl für 30min (Kurzzeitoxidationsversuch (ohne kontinuierliche Messung der Massenänderung) als auch für 24h oxidiert. Anschließend wurden nach beiden Versuchen die Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um kristallografisch die Oxidprodukte zu quantifizieren. Da sich die Korrosionsprodukte nach 30-minütiger und 24-stündiger Oxidation nicht unterscheiden, ist in der Abbildung 68 nur das Röntgendiffraktogramm der TaCrTiAl-Legierung nach 24h dargestellt. Die XRD-Analyse zeigt, dass sich die Oxide Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 und $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ gebildet haben. Die gewonnenen Werte der Gitterparameter des Oxides $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ betragen $a = 4,635 \text{ \AA}$ und $c = 3,009 \text{ \AA}$ und weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gebildeten Oxid der TaMoCrTiAl-Legierung auf (Gitterparameter: $a = 4,635 \text{ \AA}$ und $c = 3,011 \text{ \AA}$).

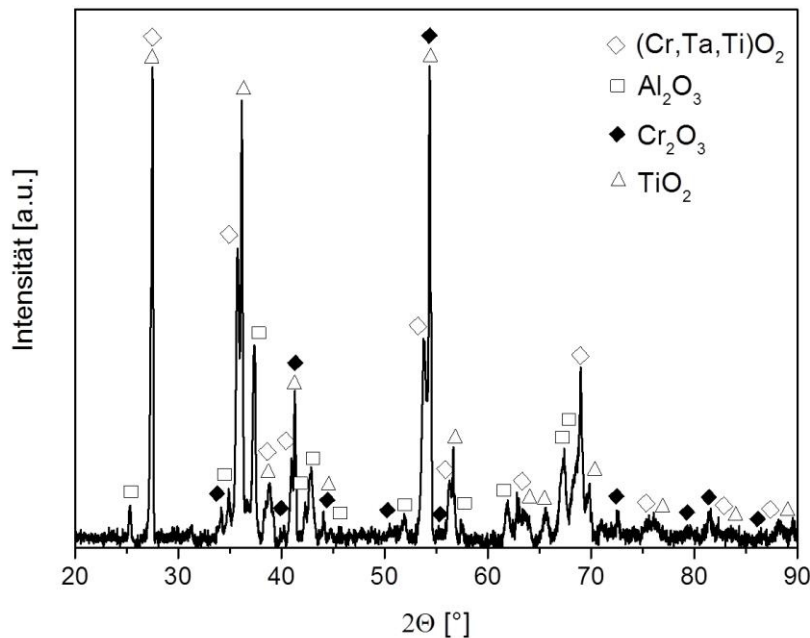


Abbildung 68: Röntgendiffraktogramm der Oxidationsprodukte auf der TaCrTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

5.7.3 Mikrostrukturelle Analyse der Oxidschicht

Um einen Eindruck vom Aufbau der Oxidschicht zu erlangen, wurden Querschliffe nach den beiden Oxidationszeiten (30min und 24h) angefertigt und mittels verschiedener REM-Techniken (REM-EDS und REM-EBSD) untersucht. In der Abbildung 69 sind BSE-REM-Querschliffaufnahmen von TaCrTiAl (Abbildung 67 (a)) im Vergleich zur Referenzlegierung TaMoCrTiAl (Abbildung 67 (b)) dargestellt. Die jeweils linken Querschliffaufnahmen zeigen die Oxidschichtmorphologien nach 30-minütiger Oxidation. Die mittleren Bilder repräsentieren die Querschliffaufnahmen nach 24-stündiger Oxidation. Zudem sind rechts die REM-EDS-Elementverteilungsbilder der Elemente Ti und Al der mittleren Querschliffaufnahmen abgebildet.

Während der Oxidation der TaCrTiAl-Legierung sowie der TaMoCrTiAl-Legierung formen sich mehrschichtige Oxidschichten aus. Wie zu erkennen ist, bilden beide Legierungen eine äußere Oxidschicht bestehend aus Cr_2O_3 , Al_2O_3 und TiO_2 . Unterhalb der äußeren Oxidschicht lässt sich bei der TaCrTiAl-Legierung im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung eine dickere $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht mit Rutil-Struktur nachweisen. Detailaufnahmen von der Grenzschicht zwischen Oxidschicht und der Zone der inneren Korrosion (grüner Rahmen in Abbildung 69 (a)) nach 30min Oxidation in Abbildung 70 (a) zeigen auf, dass die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht porenbehaftet ist und TiN-Partikel enthält. Der rote, halbtransparente Pfeil in Abbildung 70 (a) verweist auf eine Oxidation (Auflösung) eines TiN-Partikels in Richtung der Oxidschicht. Darunter befindet sich eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit Al_2O_3 - und TiN-Ausscheidungen. Interessanterweise ist die Nitrierung entlang der Phasengrenzen zwischen Matrix und Laves-Phase ausgeprägter, d.h. in diesem Bereich sind die einzelnen TiN-Ausscheidungen größer und ragen tiefer in das Substrat hinein. In der Umgebung der TiN-Ausscheidungen findet wahrscheinlich eine Phasenumwandlung von der B2-Phase zur Laves-Phase (C14-Typ) statt (Abbildung 70 (b) - (c)). Die gemessene chemische Zusammensetzung der Laves-Phase (C14-Typ) in der Umgebung der TiN-Ausscheidung beträgt 18,97Ta-29,41Cr-5,18Ti-19,50Al-2,02O-24,92N (in At.%). In der umgewandelten B2-Phase befinden sich in der Nähe der Oxidschicht Al_2O_3 - und TiN-Ausscheidungen, welche dieselben Morphologien wie in der oxidierten Laves-Phase besitzen (Abbildung 70 (a)).

Nach 24-stündiger Oxidation der TaCrTiAl-Legierung ist ersichtlich, dass die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht durch Sauerstoffeinwärtsdiffusion nach innen gewachsen ist und die Zone der inneren Korrosion deutlich ausgeprägter ist (Vergleich Abbildung 69 (a) linke und mittlere Querschliffaufnahme). Die jeweils rechten REM-EDS-Elementverteilungsbilder der Elemente Al und Ti (Abbildung 69 (a) und (b)) verdeutlichen die gebildeten inneren Korrosionsprodukte Al_2O_3 und TiN. Bei der Legierung TaCrTiAl ist eine ausgeprägte Nitrierung direkt unterhalb der Oxidschicht zu erkennen. Hingegen befinden sich bei der TaMoCrTiAl-Legierung unterhalb der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zuerst Al_2O_3 , und erst darunter - tief im Substrat - sind TiN-Ausscheidungen zu finden (siehe in Abbildung 69 (a) und (b) die rechten REM-EDS-Elementverteilungsbilder).

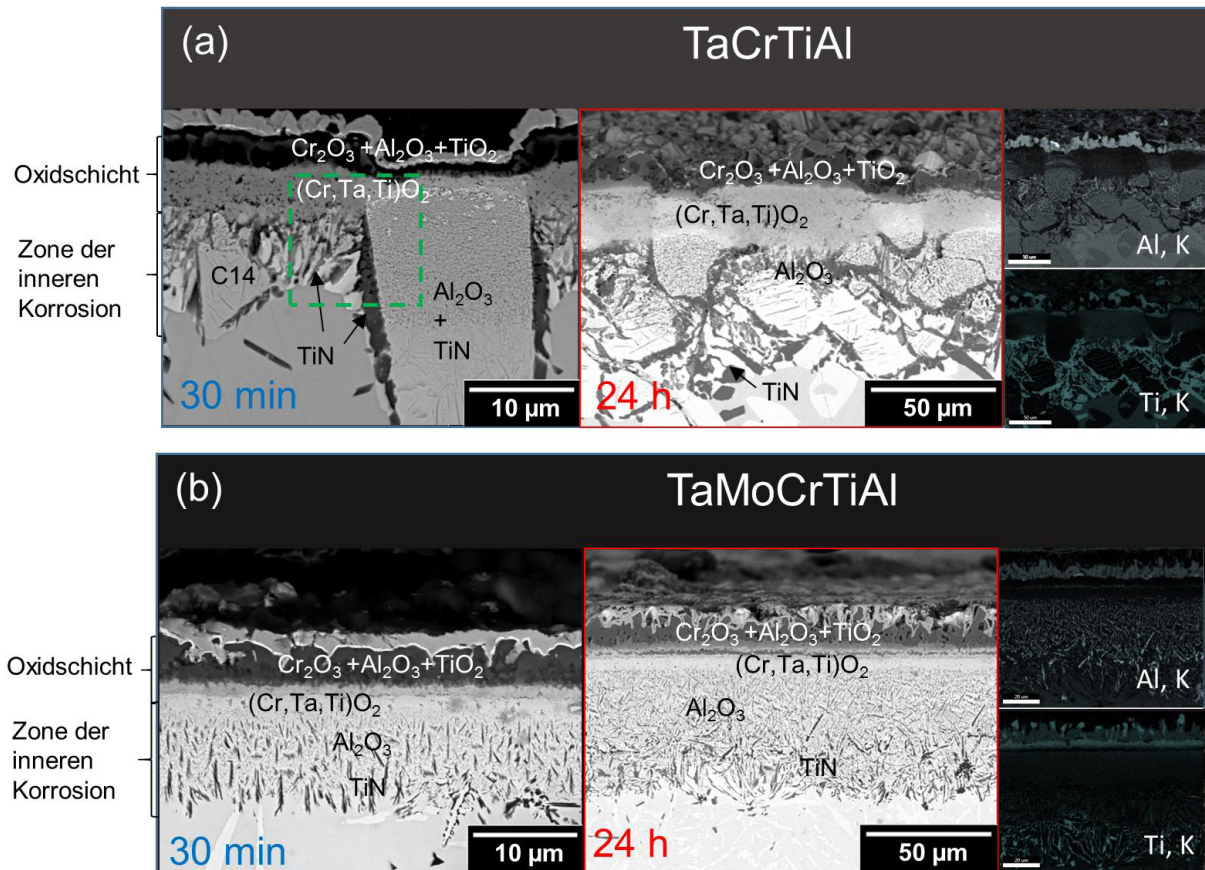


Abbildung 69: REM-Analyse der Querschliffaufnahme (a) der TaCrTiAl-Legierung und (b) der TaMoCrTiAl-Legierung nach Oxidation bei 1200°C in Luft: Jeweils links: BSE-REM-Aufnahme nach 30min Oxidation, Mitte: BSE-REM-Aufnahme nach 24h Oxidation, Rechts: dazugehörige REM-EDS-Elementverteilungsbilder der Elemente Al und Ti, um die innere Korrosion zu verdeutlichen.

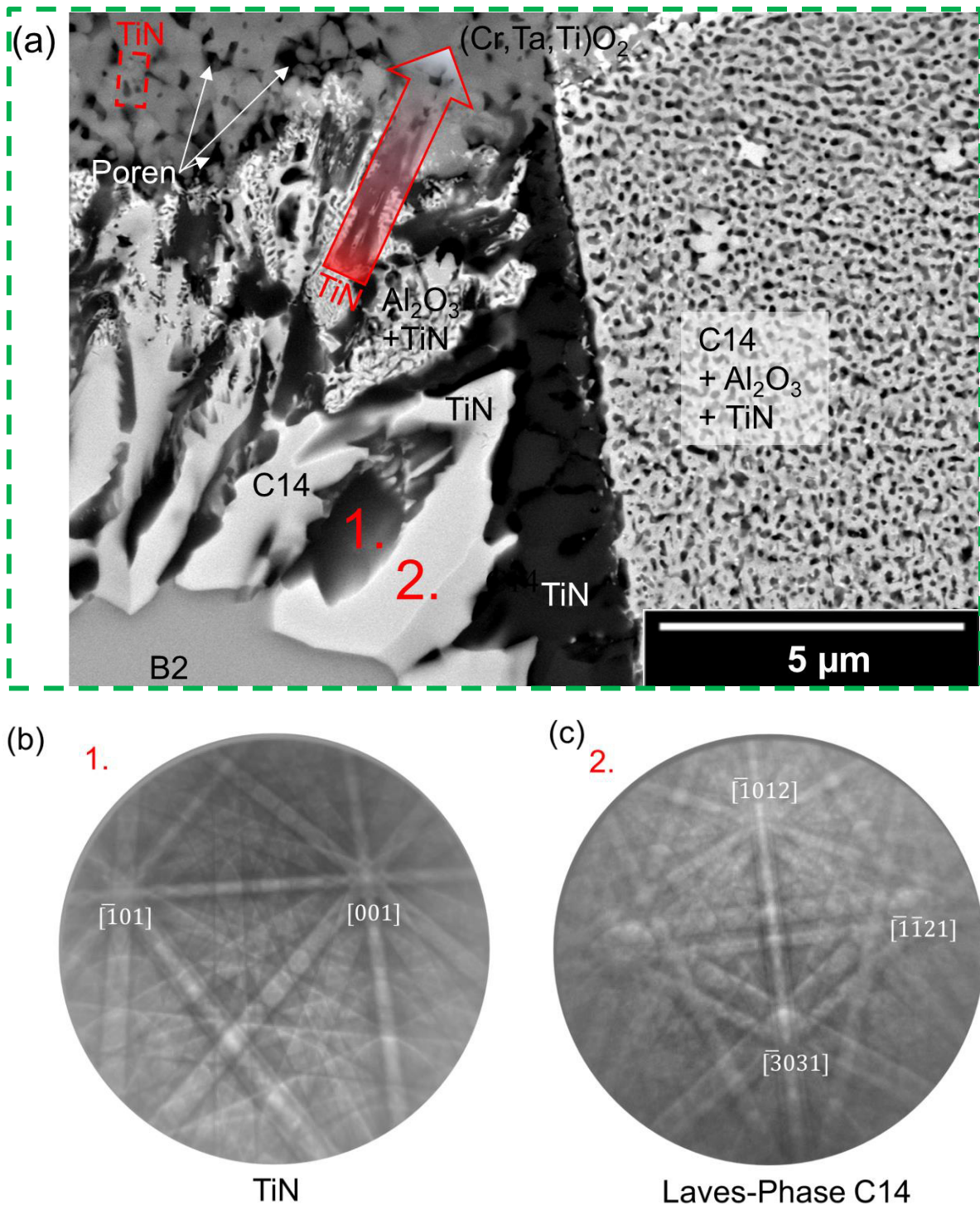


Abbildung 70: REM-Detailanalyse der Querschliffaufnahme der TaCrTiAl-Legierung nach 30min Oxidation des grün umrahmten Bereiches in der Abbildung 69 (a): (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) und (c) EBSD-Beugungsmuster der Stellen 1. und 2. in Abbildung 70 (a).

Zur quantitativen Beschreibung der Oxidschichtdicken der Legierungen wurden mittels ImageJ die Dicken der Oxidschicht und die Zone der inneren Korrosion ermittelt. Die Messwerte in Abbildung 71 demonstrieren, dass die Mo-freie Legierung einen stärkeren Korrosionsangriff sowohl nach 30-minütiger als auch nach 24-stündiger Oxidation aufweist.

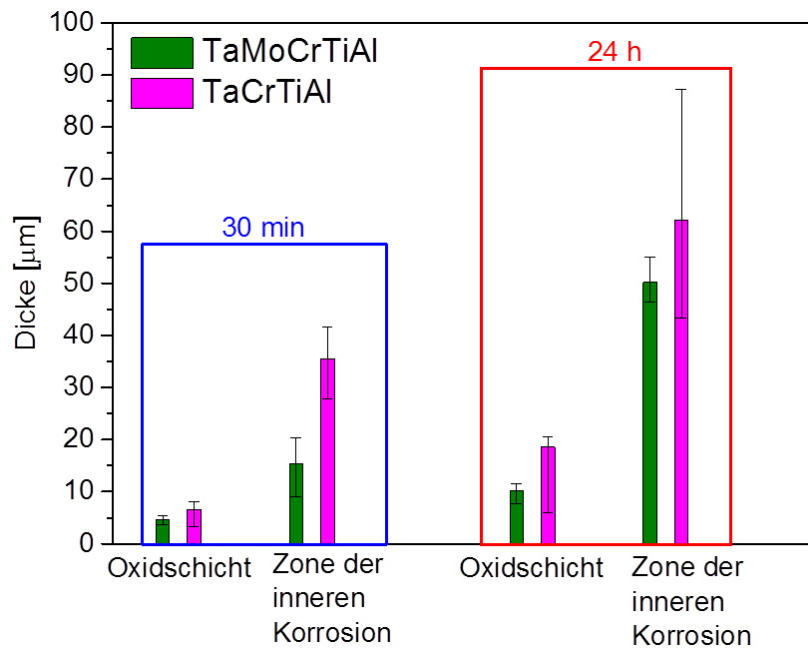


Abbildung 71: Vergleich der ermittelten Dicken der Oxidschicht und der Tiefe der Zone der inneren Korrosion der Legierungen TaCrTiAl und TaMoCrTiAl nach der Oxidation über 30min und 24h bei 1200°C in Luft.

5.7.4 Diskussion des Oxidationsmechanismus

Aus den TGA-Ergebnissen (Abbildung 67) und den Querschliffaufnahmen (Abbildung 69) geht hervor, dass die Mo-freie Legierung einen geringeren Oxidationswiderstand bei 1200°C in Luft im Vergleich zur Referenzlegierung aufweist. Folgende Aspekte können das schlechtere Oxidationsverhalten durch das Fehlen von Mo erklären:

- (i) Erhöhte Gaslöslichkeit durch die Mo-Entfernung: Elementares Mo weist eine sehr geringe Sauerstoff- [33] und Stickstofflöslichkeit [183] auf. Bereits Mitte der 90er-Jahre stellten Shida et al. an der binären Ti49Al-Legierung (At.%) während der Oxidation bei 1000°C über 1000h fest, dass durch eine Mo-Zugabe von 2,7 At.%, aufgrund der verringerten Gaslöslichkeit des Legierungssubstrates, sowohl die Tiefe der inneren Korrosion als auch die Oxidschichtdicke reduziert werden kann [184]. Im Falle der vorliegenden Oxidationsstudie ist anzunehmen, dass aufgrund des Entfernens des Elements Mo im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al die Löslichkeit der Gasspezies in der TaCrTiAl-Legierung erhöht ist. Damit ist eine Verschlechterung des Oxidationsverhaltens anzunehmen, da die Matrix der TaCrTiAl-Legierung sowohl mehr Sauerstoff als auch Stickstoff lösen kann, wodurch experimentell eine dickere Oxidschicht und eine tiefere innere Oxidationszone (Abbildung 69), im Vergleich zur Referenzlegierung quantifiziert werden können.
- (ii) Phasengrenzeneinwärtsdiffusion: Müller et al. beobachteten bei der zweiphasigen Legierung TaMoCrTiAl1Si, dass die Phasengrenzen zwischen der B2-Matrix und der Laves-Phase von starker Korrosion betroffen sind [97]. Es wird argumentiert, dass die Diffusionsgeschwindigkeit entlang weniger dicht gepackten Atomanordnungen größer ist als die der dicht gepackter Kristallstrukturen der Laves-Phase

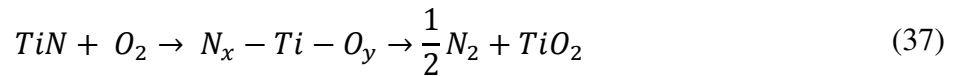
(C14, C15, C36 Gesamtpackungsdichte = 0,71 [185]) sowie der B2-Kristallstruktur (Gesamtpackungsdichte = 0,68) [97]. Auf Basis dieser plausiblen Annahme kann geschlussfolgert werden, dass die höhere Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Phasengrenzen, aufgrund der zweiphasigen Mikrostruktur der TaCrTiAl-Legierung, welche infolge der Entfernung des krz-Elements Mo resultiert, ein weiterer Grund für die ausgeprägte Korrosion mit TiN-Ausscheidungen ist [97]. Damit wird gezeigt, dass die nahezu einphasige Mikrostruktur der TaMoCrTiAl-Legierung sich positiv auf das Oxidationsverhalten auswirkt.

- (iii) Zusätzliche Einwärtsdiffusion aufgrund von Phasenneubildung: Darüber hinaus weisen die Untersuchungen der Mo-freien Legierung in Abbildung 70 darauf hin, dass infolge der TiN-Bildung der B2-Matrix Ti entzogen wird. Folglich wird vermutlich die B2-Matrix destabilisiert und es resultiert eine Phasenumwandlung der B2-Matrix zur Laves-Phase (C14-Typ) in der Umgebung des TiN, da der hohe Cr- und Ta-Gehalt die Laves-Phase (C14-Typ) stabilisieren. Im Falle der Referenzlegierung kann diese sekundäre Laves-Phasenbildung nicht beobachtet werden, da wahrscheinlich das Element Mo die krz-Phase stützt. Die neu gebildeten Laves-Phase-Ausscheidungen bieten aufgrund der neu entstandenen Phasengrenzen zusätzliche Diffusionspfade für Stickstoff und Sauerstoff, wodurch die innere Korrosion zusätzlich begünstigt wird.

Gerade im Anfangsstadium der Oxidation zeigt die TaCrTiAl-Legierung eine leicht dickere Oxidschicht sowie eine fast doppelt so tiefe Zone der inneren Korrosion mit großen nitridischen Ausscheidungen auf, welche sich in einer stärkeren anfängliche Massenzunahme der TaCrTiAl-Legierung im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung (Abbildung 69) äußert. Der massive Korrosionsangriff der Mo-freien Legierung hat vermutlich Einfluss auf die Schutzwirkung der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht:

- (iv) Wechselwirkung der TiN-Ausscheidung mit der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht: Chen und Lu untersuchten das Oxidationsverhalten von TiN-Filmen auf Si-Substrat im Temperaturbereich von 500 bis 800°C nach 2-stündiger Oxidation in Luft [186]. Sie demonstrieren, dass die TiN-Schicht oberhalb von 700°C zu einer nicht schützenden Oxidschicht bestehend aus TiO_2 mit Rutil-Struktur oxidiert. Nach der Oxidation bei 800°C für 2h ist fast die gesamte 1 µm dicke TiN-Schicht durchoxidiert. Weiterhin wird postuliert, dass Poren in der Oxidschicht durch die Stickstofffreisetzung während der Oxidation entstehen und dass die Poren und die Korngrenzendiffusion die Oxidation von TiN bei hohen Temperaturen begünstigen [186]. Esaka et al. weisen auf Basis von Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS, engl. X-ray absorption spectroscopy) und Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) nach, dass während des Anfangsstadiums der Oxidation von TiN-Schichten eine $\text{N}_x\text{-Ti-O}_y$ ähnliche Struktur aufgrund der Besetzung von Stickstoffgitterplätzen in TiN mit Sauerstoffanionen resultiert [187]. Anschließend wandelt sich die $\text{N}_x\text{-Ti-O}_y$ -ähnliche Struktur in TiO_2 mit Rutil-Struktur um. Ein großer Teil des substituierten Stickstoffs wird über die Oberfläche freigesetzt, ein Teil verbleibt auf Zwischengitterplätzen und wird im

weiteren Oxidationsprozess abtransportiert. Die Bildung der $N_x\text{-Ti-O}_y$ -ähnlichen Struktur ermöglicht eine schnelle Sauerstoffdiffusion, und somit wird die Oxidationsbeständigkeit der TiN-Schicht verringert [187]. Die Reaktionsgleichung für die Oxidation von TiN kann vereinfacht wie folgt beschrieben werden [187,188]:



Im Falle der TaCrTiAl-Legierung reagiert vermutlich das umgewandelte TiO_2 zusammen mit Cr_2O_3 und Ta_2O_5 gemäß der Reaktionsgleichung (27) zu $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$. Dass dieser Mechanismus der Grund für die dickere und poröse Oxidschicht auf TaCrTiAl ist, wird durch die Beobachtung gestützt, dass an der porenbehafteten Grenzschicht Oxidschicht/Zone der inneren Korrosion die Oxidation bzw. Auflösung von TiN erfolgt (Abbildung 70). Des Weiteren sind nanometergroße TiN-Partikel in der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zu finden, was ebenfalls auf eine Oxidation bzw. Auflösung des TiN hinweist. Im Gegensatz dazu befinden sich die nadelförmigen nitridischen Ausscheidungen im Falle der Referenzlegierung unterhalb der oxidischen Ausscheidungen tief im Substrat und weisen keine Wechselwirkung mit der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht auf.

Der frei werdende Stickstoff diffundiert wahrscheinlich in die Zone der inneren Korrosion und verstärkt die Nitrierung zusätzlich. Eine Freisetzung von N_2 würde einen Massenverlust in der thermogravimetrischen Messung hervorrufen, was aber aufgrund der gemessenen Gravimetriekurven weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Der diskutierte Oxidationsmechanismus der Legierung TaCrTiAl ist in der folgenden Abbildung 72 schematisch dargestellt:

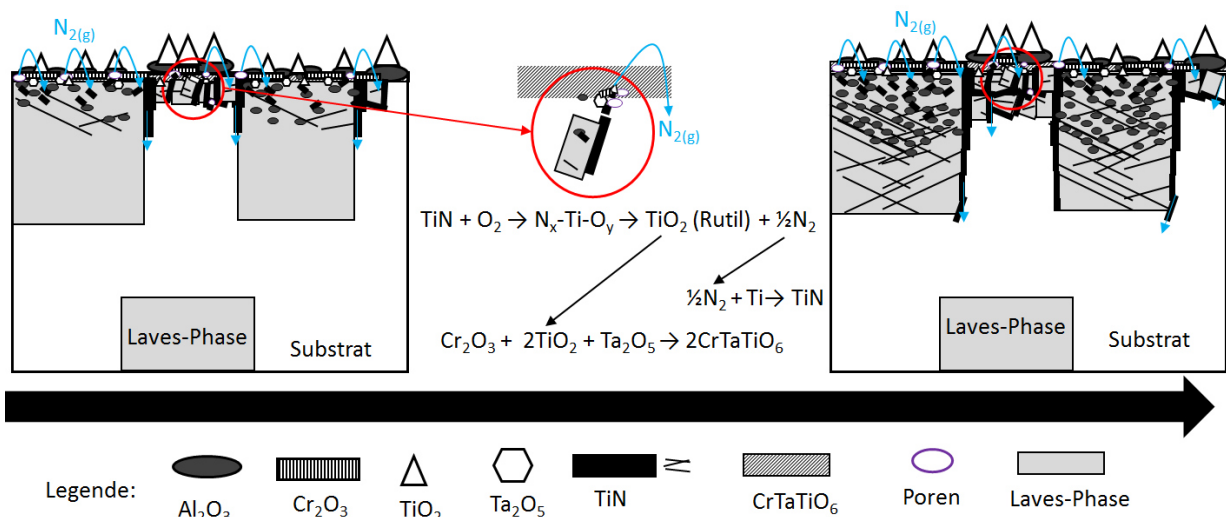


Abbildung 72: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens der TaCrTiAl bei 1200°C in Luft.

Auf Basis der Untersuchungen kann der folgende Einfluss von Mo auf das Oxidationsverhalten festgehalten werden:

- *Die Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit als Folge des Fehlens des Legierungselements Mo, aufgrund der ausgeprägten inneren Korrosion, dürfte die Ursache der erhöhten Sauerstoff- und Stickstofflöslichkeit in der TaCrTiAl-Legierung sein. Diese Erhöhung ist zu erwarten, da elementares Mo sehr geringe Löslichkeiten für Sauerstoff und Stickstoff besitzt.*
- *Durch die Entfernung von Mo erhöht sich der Phasenanteil an Laves-Phase. Infolgedessen wird die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und Stickstoff entlang der Phasengrenzen zusätzlich begünstigt, wodurch ein verstärkter innerer Korrosionsangriff direkt unterhalb von $(Cr,Ta,Ti)O_2$ resultiert, die bis tief ins Substrat reicht.*
- *Die inneren TiN-Ausscheidungen bewirken die Bildung zusätzlicher Laves-Phasenausscheidungen aufgrund der Destabilisierung der B2-Matrix als Konsequenz der Ti-Abreicherung. Die Phasengrenzen der zusätzlichen Laves-Phase begünstigen das Eindringen von Sauerstoff und Stickstoff in das Substrat, weswegen die innere Korrosion beschleunigt wird.*
- *An der Grenzfläche zwischen Oxidschicht/Zone der inneren Korrosion kommt es zur Oxidation/Auflösung von TiN. Dieser Prozess führt zu einer porösen $(Cr,Ta,Ti)O_2$ -Oxidschicht und damit zu einem schlechteren Oxidationsverhalten im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung.*

6 ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION

In diesem Kapitel wird zusammenfassend der Einfluss der einzelnen Basiselemente im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al auf das Oxidationsverhalten diskutiert.

Zur Einordnung der Ergebnisse erfolgt ein Vergleich der auf den einzelnen Legierungen gebildeten Oxidschichten mit zwei kommerziellen Hochtemperaturlegierungen sowie mit anderen Hochentropielegierungen. Es werden die Auswirkungen der Änderung der Legierungszusammensetzung auf die Korrosionsprodukte in der Oxidschicht unter dem Aspekt der Oxidschichtdicke gegenübergestellt und mit der Cr₂O₃-bildenden technischen Legierung Alloy 602 CA verglichen. Auf der Basis dieses Vergleichs wird ein Zusammensetzungsbereich hinsichtlich der erforderlichen minimalen Elementkonzentrationen vorgeschlagen, der die Bildung einer schützenden (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht ermöglicht. Zudem wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Dichte sowie die Schmelztemperatur betrachtet. Darüber hinaus folgt die Erläuterung des Einflusses der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten.

6.1 Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der Referenzlegierung TaMoCrTiAl mit anderen relevanten Hochtemperaturlegierungen

Das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Hochentropielegierungen bei einer Temperatur von 1200°C in Luft ist bisher weitestgehend unerforscht. Lediglich vier Studien an unterschiedlichen Hochentropielegierungen sind für diese Temperatur veröffentlicht [131,165,189,190]. Auf Basis dieser Veröffentlichungen ist es nur möglich, die Massenänderung nach 24-stündiger Oxidation zu vergleichen.

Mit einer Massenänderung von 320 mg/cm² nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C besitzt die NbCrVWTa-Legierung die größte Massenzunahme. Die Untersuchungen der Probe ergaben, dass diese vollständig durchoxidiert ist. Die katastrophale Oxidation ist auf die Bildung von hochvoluminösen Nb₂O₅, Ta₂O₅ sowie WO₃ zurückzuführen [189].

Eine um über 70% geringere Massenänderung (90 mg/cm²) verzeichnet die NbZrTiCrAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C. Die Autoren Zhang et al. beobachten nach 5h eine 315 µm dicke und nach 50h Oxidation eine 1,8 mm dicke, poröse Oxidschicht bestehend aus CrNbO₄, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ und ZrNb₂O₇ [190].

Eine sowohl deutlich geringere Massenänderung (5,48 mg/cm²) als auch Oxidschichtdicke weist die TaMoCrTiAl-Legierung in der vorliegenden Arbeit nach der Auslagerung bei 1200°C über 24 Stunden auf. Nach 24 Stunden beträgt die Dicke der gebildeten (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht 4,50 µm, welche die Legierung im Vergleich zu den beiden vorher genannten Legierungen effektiv vor der katastrophalen Oxidation schützt.

Die Kinetikkurve der Legierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti17,6Al2,9Si (At.%) gehorcht einem parabolischem Zeitgesetz ($n = 2,42$) während der Oxidation bei 1200°C über 100h [165]. Die Massenänderung beträgt nach 24h und 100h Oxidation, jeweils 3,1 bzw. 6 mg/cm² und liegt damit unterhalb der von der TaMoCrTiAl-Legierung. Es sei jedoch anzumerken, dass eine mögliche Verdampfung von refraktären Elementen nicht berücksichtigt wurde. Die Oxidationsbeständigkeit ist auf die Bildung einer komplexen

CrTaO₄-basierten Oxidschicht mit Al₂O₃- und Cr₂O₃-Partikeln zurückzuführen. Bei dieser Schicht beträgt die Oxidschichtdicke nach 100-stündiger Oxidation circa 30 µm [165]. Das beste Oxidationsverhalten unter den Hochentropielegierungen bei 1200°C besitzt die Legierung 13,5Nb23,5Ti23,8Si35,9Al3,3Hf (At.%) mit einer Massenänderung von nur 0,9 mg/cm² [131]. Die Bildung einer geschlossenen kompakten Al₂O₃-Oxidschicht schützt die Hochentropielegierung während der Oxidation. Nach 100h Oxidation beträgt die Dicke der schützenden Al₂O₃-Oxidschicht 6,8 µm [131]. Es zeigt sich somit, dass das Oxidationsverhalten von refraktären Hochentropielegierungen durch die Bildung von CrTaO₄-basierten Oxidschichten oder von Al₂O₃-Oxidschichten verbessert werden kann. Die NbCrVWTa-Legierung [189] sowie die NbZrTiCrAl-Legierung [190] bilden mehrphasige und nicht schützende mehrphasige Oxidschichten aus. Tabelle 12 fasst das Oxidationsverhalten der Hochentropielegierungen bei 1200°C zusammen.

Tabelle 12: Literaturdaten zum Hochtemperaturoxidationsverhalten relevanter Hochentropielegierungen bei 1200°C in Luft.

Legierung [At. %]	Zusammensetzung der Oxidschicht	Massenänderung [mg/cm ²] nach 24h	Oxidschichtdicke [µm]	Referenz
NbCrVWTa	Nb-, Cr, V-, W-Oxide, Ta-Oxide	320	(Komplett durchoxidiert nach 24h)	[189]
NbZrTiCrAl	CrNbO ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ und ZrNb ₂ O ₇	90	315 µm nach 5h, 1,8 mm nach 50h	[190]
TaMoCrTiAl	Rutil (Cr,Ta,Ti)O ₂	5,29	4,50 µm nach 24h	Diese Untersuchung
13,4Ta15,2Nb 20,3Mo25,2Cr 5,4Ti17,6Al 2,9Si	CrTaO ₄ -basiertes Oxid, Al ₂ O ₃ und Cr ₂ O ₃	3,1	30 µm nach 100h	[165]
13,5Nb23,5Ti 23,8Si35,9Al3,3Hf	Al ₂ O ₃	0,9	6,8 µm nach 100h	[131]

Die hier präsentierten Untersuchungen zum Oxidationsverhaltens von verschiedenen Element-reduzierten Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al haben gezeigt, dass die TaMoCrTiAl-Legierung die größte Oxidationsresistenz im Vergleich besitzt. Die TaMoCrTiAl-Legierung bildet eine komplexe mehrschichtige Oxidschicht aus. Die äußere Oxidschicht scheint lediglich ein Produkt der transienten Oxidation zu sein und besteht aus einem Mix aus Cr₂O₃, Al₂O₃ und TiO₂. Die Bildung dieser äußeren Oxidschicht wird bei allen in dieser Studie untersuchten Legierungen beobachtet, nur die Anteile der Oxide

in der Oxidschicht variieren je nach Legierungszusammensetzung. Der Oxidationsschutz beruht auf der Bildung einer unterhalb der äußeren Oxidschicht befindlichen kontinuierlichen $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht mit Rutil-Struktur, welche das Substrat vor der katastrophalen Oxidation schützt. Es sei anzumerken, dass trotz der kontinuierlichen Oxidschicht eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit inneren Al_2O_3 - und TiN-Ausscheidungen resultiert. Zudem kann die Mo-Verflüchtigung durch die schützende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht nicht komplett verhindert werden. Da die Mo-Verdampfung bereits bei der oxidationsbeständigsten TaMoCrTiAl-Legierung Einfluss auf die Kinetikkurve besitzt und das Aufbuckeln der Oxidschichten in Folge der Bildung von hochvoluminösen Ta_2O_5 bei den Element-reduzierten Legierungsserien eine Bestimmung der ursprünglichen Grenzfläche unmöglich macht, was unabdingbar für die exakte Berechnung der Mo-Verdampfung ist, werden im Folgenden nur die gebildeten Oxidschichten zur Diskussion herangezogen. Darüber hinaus müsste bei der Element-reduzierten Untersuchungsserie TaMoCrTiAl zusätzlich die Cr-Verdampfung mitberücksichtigt werden.

Um die gebildete Oxidschichtdicke der TaMoCrTiAl-Legierung in den Kontext mit gängigen Vertretern von Hochtemperaturwerkstoffen einzuordnen, wurden basierend auf Literaturdaten der Oxidationskennwerte, d.h. der parabolischen Wachstumskonstante k_p bzw. der Schichtdicken-bezogenen Wachstumskonstante k_p' die Oxidschichtdicke nach 24h Oxidation bei 1200°C berechnet oder direkt aus Querschliffaufnahmen bestimmt. Auf Basis dieser Betrachtung kann die Oxidationsbeständigkeit in Relation mit der gebildeten $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichtdicke der TaMoCrTiAl-Legierung unabhängig von den durch Abdampfung beeinflussten thermogravimetrischen Daten verglichen werden.

Abbildung 73 stellt vergleichend die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichtdicke der TaMoCrTiAl-Legierung mit Literaturdaten von Cr_2O_3 -, Al_2O_3 - und SiO_2 -bildenden Legierungen nach der Oxidationsdauer von 24h bei 1200°C gegenüber. Die Oxidationsdaten der Legierungen sind im Anhang in Tabelle A. 6 zusammengestellt. Über eine circa $170\ \mu\text{m}$ dicke Oxidschicht wird auf reinem Cr nach einer Oxidationsdauer von 24h bei 1200°C berichtet [191]. Cr_2O_3 -bildende Co-, Fe-, oder Ni-Cr-Basislegierungen mit zusätzlichen Elementen (Hf, Ti, Zr, Th, Y, La, Gd, Dy, Er) weisen im Gegensatz zu reinem Cr deutlich geringere Oxidschichtdicken auf (15 bis $69\ \mu\text{m}$) [192]. Die Oxidschichtdicken von neuartigen Cr_2O_3 -bildenden HfC-dispersionsverstärkten Fe- und Co-Basislegierungen liegen auf dem gleichen Niveau wie die von Cr_2O_3 -bildende Co-, Fe-, oder Ni-Cr-Basislegierungen [193,194]. Auch durch die Zugabe von Y_2O_3 -Oxiden, wie im Falle der Fe-15Cr-0,3Al-4(Y_2O_3)-Legierung (Ma.%), kann die Oxidschichtdicke nicht weiter reduziert werden. Nur die Cr_2O_3 -bildenden HfC-dispersionsverstärkte Ni-Basislegierungen zeichnen sich durch eine geringere Oxidschichtdicke aus [194]. Die Oxidschichtdicke ist mit denen von Al_2O_3 -Oxidschichten vergleichbar. Die Cr_2O_3 -bildenden Legierungen werden zwar häufig in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt, jedoch ist ihre thermische Belastbarkeit auf Temperaturen unter 1050°C beschränkt, da gasförmiges CrO_3 oberhalb dieser kritischen Temperatur verdampft, welches zu einem kontinuierlichen Massenverlust beiträgt [195]. Hingegen ist Al_2O_3 in einem weiten Temperaturbereich und in aggressiven Umgebungen, wie feuchter Luft oder Sulfid-haltigen Umgebungen, stabil

[27]. Aufgrund dessen werden viele technische Komponenten, so z.B. Gasturbinenschaufeln, durch Al_2O_3 -Oxidschichten geschützt [192]. Al_2O_3 -bildende Legierungen auf Pt-, Co-, Fe-, Ni-Basislegierungen in Verbindung mit anderen Elementen (Cr, Y, Se, Ce, Zr, Th) weisen deutlich geringere Oxidschichtdicken (2,26 bis 7,16 μm) im Vergleich zu Cr_2O_3 -bildenden Co-, Fe-, Ni-Basislegierungen auf [192]. Eine Reduzierung der Al_2O_3 -Oxidschichtdicken durch die Zugabe an Oxiden, wie im Falle von Cr_2O_3 -bildenden Oxiddispersionsverstärkten Legierungen, kann bei den Al_2O_3 -bildenden Legierungen nicht beobachtet werden. Die Legierungen Fe-15Cr-2Al-4(Y_2O_3) (Ma.%) und Fe-15Cr-5,5Al-4(Y_2O_3) liegen auf dem Niveau der Al_2O_3 -bildenden Pt-, Co-, Fe-, Ni-Basislegierungen [196]. Durch das Zulegieren von Y_2O_3 wird jedoch die Ausbildung einer kontinuierlichen Oxidschicht unterstützt und sowohl die Oxidschichthaftung als auch die Plastizität erhöht [197,198].

Während SiO_2 -bildende Si-Mo-Basislegierungen bei hohen Temperaturen die geringste Wachstumsrate und damit die dünnsten Oxidschichten aufweisen (1200°C, Oxidschichtdicke 0,43 μm), bilden sich die Schutzschichten jedoch erst bei Temperaturen über 800°C aus [11]. Bei niedrigeren Temperaturen verhindert die geringe Viskosität von SiO_2 die Ausbildung einer kontinuierlichen Schicht und stattdessen entstehen gemischte nicht schützende Oxidschichten [26]. Des Weiteren verhindert die hohe erforderliche Si-Konzentration und die damit auch häufig einhergehende Bildung von spröden intermetallischen Verbindungen, d.h. Siliziden, die technische Hochtemperaturanwendung [27,199]. Außerdem sind zwei gängige Vertreter von „Superlegierungen“ mit in Abbildung 73 eingetragen. Die einkristalline Nickelbasissuperlegierung CMSX-4 kommt aufgrund der hohen Hochtemperaturfestigkeit sowie aufgrund der Fähigkeit, eine schützende Al_2O_3 -Oxidschicht auszubilden, in Gasturbinen (als Werkstoff für Turbinenschaufeln) zum Einsatz [200]. Die Nickelbasislegierung Alloy 602 CA ist mit aufgeführt, da sie ein gängiger Hochtemperaturwerkstoff mit hervorragenden Kriech- und Oxidationseigenschaften bis über 1200°C ist und deshalb in Kraftwerksanlagen sowie in der Automobilindustrie (z.B. für Glühkerzen und Abgaskomponenten) eingesetzt wird [201]. Pillai et al. untersuchten das Oxidationsverhalten bei 1100°C und 1200°C und fanden heraus, dass Alloy 602 CA während der Oxidation bei 1200°C/24h eine $16 \pm 5 \mu\text{m}$ dicke Cr_2O_3 -Oxidschicht ausbildet [202]. Die Oxidschichtdicke der Alloy 602 CA liegt im Bereich der Cr_2O_3 -bildenden Legierungen in Abbildung 73.

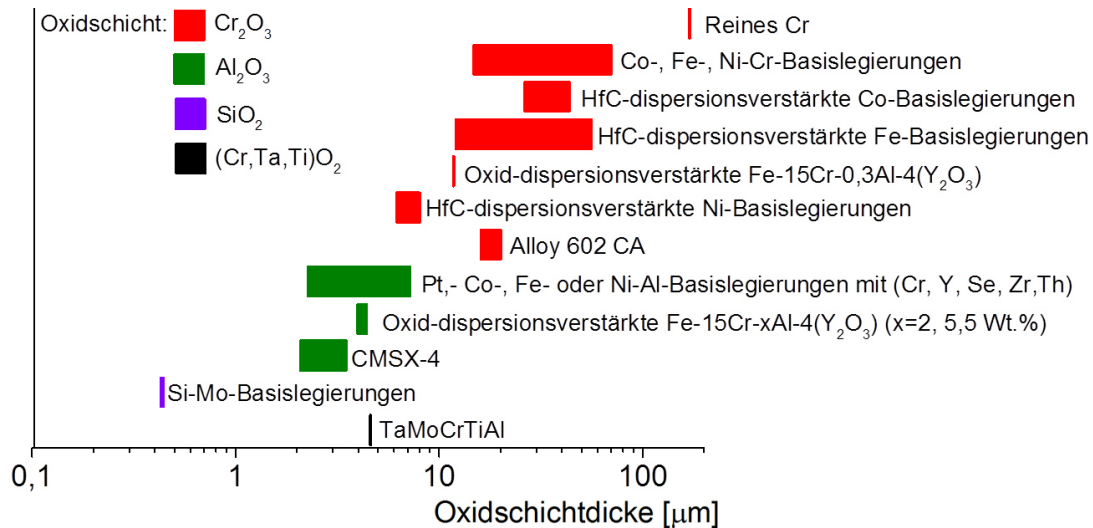


Abbildung 73: Vergleich der Oxidschichtdicke von $(\text{Cr},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2$ der untersuchten Legierung TaMoCrTiAl mit Literaturdaten von Cr_2O_3 -, Al_2O_3 - und SiO_2 -bildenden Legierungen. Die Oxidationskennwerte aus den Literaturstellen finden sich in Tabelle A. 6 des Anhangs.

Die Abbildung 73 beweist das Potenzial der TaMoCrTiAl-Legierung zu einer technisch anwendbaren oxidationsbeständigen Legierung, da die $(\text{Cr},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichtdicke zwischen denen Werten der Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -bildenden Legierungen einzuordnen ist. Es sollte allerdings angemerkt werden, dass sich unterhalb der $(\text{Cr},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht, ähnlich wie bei den Cr_2O_3 -Bildnern, eine ausgeprägte Zone der inneren Korrosion ausbildet. Hinsichtlich der Einwärtsdiffusion von N_2 stellt die kontinuierliche $(\text{Cr},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht offensichtlich keine effektive Barriere dar. Der mangelnde Diffusionsschutz von Cr_2O_3 -Oxidschichten stellt im Allgemeinen ein großes Hindernis in der technischen Anwendung von Cr_2O_3 -bildenden Legierungen in stickstoffhaltigen Atomsphären dar [203–205]. Über die Barrierewirkung gegen N_2 von $(\text{Cr},\text{Ta})\text{O}_2$ - bzw. $(\text{Cr},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2$ -bildenden Legierungen (TaMoCrAl, TaMoCrTiAl und TaMoCrTiAl1Si) ist in der Literatur wenig bekannt. Die Ergebnisse aus vorherigen Arbeiten zeigen lediglich, dass die innere Nitrierung durch die Bildung einer geschlossenen Oxidschicht mit Rutil-Struktur gehemmt, aber nicht unterdrückt werden kann [41,97].

Zur Veranschaulichung der Oxidschichtmorphologien sind in Abbildung 74 BSE-REM-Querschliffaufnahmen der beiden technischen Hochtemperaturlegierungen CMSX-4 und Alloy 602 CA im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C dargestellt.

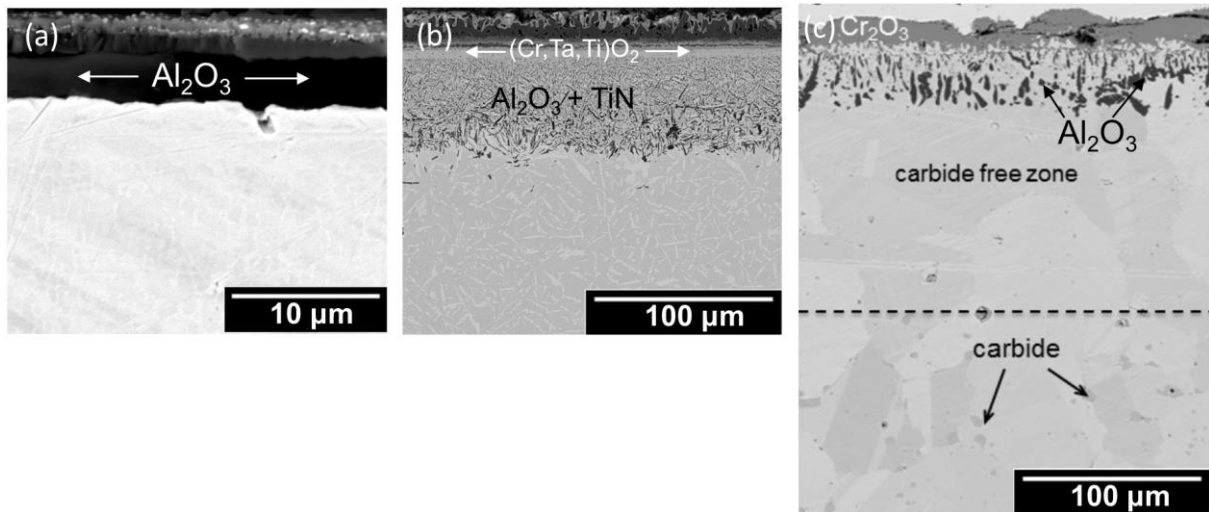


Abbildung 74: Vergleich der BSE-REM-Querschliffaufnahmen von für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) CMSX-4, (b) TaMoCrTiAl und (c) Alloy 602 CA. (c) aus Ref. [202] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Der direkte Vergleich zeigt, dass die CMSX-4 eine circa 3,5 µm homogene schützende Al₂O₃-Oxidschicht ausbildet, welche die innere Korrosion der Legierung verhindert. Die TaMoCrTiAl-Legierung bildet eine homogene 4,50 µm dicke (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht. Im Gegensatz dazu ist die Cr₂O₃-Oxidschicht bei Alloy 602 CA inhomogener und ungefähr um das Vierfache dicker (16 ± 5 µm). Jedoch ist die Zone der inneren Korrosion von Alloy 602 CA weniger ausgeprägt im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung. Die Cr₂O₃-Oxidschichtdicke der technischen Alloy 602 CA kann als Maß für den Grenzwert der akzeptablen Oxidschichtdicke in den Element-reduzierten Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al angesehen werden.

6.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten und relevante Hochtemperaturlegierungseigenschaften

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Element-reduzierten Legierungsserien legen dar, dass alle Elemente in dem System Ta-Mo-Cr-Ti-Al für den optimalen Oxidationsschutz unabdingbar sind. Sämtliche Element-Reduzierungen wirken sich sensitiv auf die Oxidationsprodukte in der Oxidschicht und auf die Oxidschichtdicke, welche als Maß für den Oxidationswiderstand herangezogen wird, aus. In Abbildung 75 wird ein Überblick über die gebildeten Korrosionsprodukte in der Oxidschicht in Form einer konzentrationsabhängigen Oxidationslandkarte nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C gegeben. Die gemessenen Oxidschichtdicken aller untersuchten Legierungen sind in Abbildung 76 gegenübergestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Oxidationsbeständigkeit auf die Bildung einer (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht zurückzuführen ist, welche die Sauerstoff- und Stickstoffeinwärtsdiffusion hemmt. Die (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht des n-Leiter-Typs wächst an der Grenzschicht Substrat/Oxidschicht nach dem parabolischen Zeitgesetz nach innen. Die

EELS-Messergebnisse in Kombination mit den STEM-EDS- und SAD-TEM-Untersuchungen offenbaren, dass es sich um ein nichtstöchiometrisches $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid mit Rutil-Struktur handelt, in dem wahrscheinlich die Sauerstoffleerstellenkonzentration durch die Besetzung von Cr^{3+} -Kationengitterplätzen durch höhervalente Ti^{4+} -Kationen reduziert und damit die Permeabilität gesenkt wird. Daher tragen diese drei Elemente essentiell zur Bildung der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ Oxidschicht bei.

Den größten negativen Einfluss und damit die dicksten Oxidschichten ergeben sich bei der Ta-reduzierten-Legierungsserie (Abbildung 76). Bereits eine Reduzierung der Ta-Konzentration auf 15 At.% führt zu einer 32 μm dicken Oxidschicht, bestehend aus einem nicht schützenden Mix aus $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$, Al_2O_3 und Cr_2O_3 , welches die MoO_3 -Verdampfung nicht verhindern kann. Eine weitere Ta-Reduzierung führt zur Bildung von dicken, porösen Mischoxidschichten aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 . Das Element Ta in den Legierungen bzw. das Kation Ta^{5+} im Oxid (Ta_2O_5) scheint als eine Art „Bindeglied“ zwischen Cr_2O_3 und TiO_2 zu fungieren und die Rutil-Phase zu stabilisieren. Das TiO_2 stellt mit dem 4-wertigen Kation und einen Ionenradius von 61 pm den Prototyp für die Rutil-Struktur dar [206]. Die Rutil-Struktur wird neben dem einfachen Oxid TiO_2 , auch bei einer Reihe von komplexeren Mischoxiden des Verbindungstyps ABO_4 mit ungeordneter Metallverteilung, in denen das Kation A eine Wertigkeit von 3+ (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Rh^{3+}) und das Kation B eine Wertigkeit von 5+ (Ta^{5+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Sb^{5+}) besitzt, festgestellt [72]. Des Weiteren wird von der Synthese von ABCO_6 -Verbindungen, z.B. AlTaTiO_6 , CrTaTiO_6 , oder FeTaTiO_6 , berichtet, in denen das Kation C die Wertigkeit 4+ (Ti^{4+}) aufweist [148]. Bei all diesen komplexen Mischoxiden ergibt die arithmetische Mittelung der Kationen eine Wertigkeit von 4+, welche dem Prototyp TiO_2 entspricht. Darüber hinaus begünstigen nach C. Keller ein ähnlicher Ionenradius wie der des Ti^{4+} -Kations (61 pm) die statistische Verteilung der Ionen in der Rutil-Struktur. Die (Ionenradien der Kationen A, B und C in ABCO_6 -Verbindungen liegen zwischen 54 pm und 76 pm [72]. Somit zeigt sich, dass das Kation Ta^{5+} eine zentrale Rolle im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ mit Rutil-Struktur inne hat.

In Analogie zum Konzept der Hochentropielegierungen nimmt die Mischungsentropie mit steigender Anzahl an Konstituenten nach dem Konzept der Hochentropieoxide (HEOs) (engl. High-Entropy Oxides) ebenfalls zu. Dies könnte die Bildung der ungeordneten Struktur ebenfalls begünstigen [149].

Das Element Al scheint im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al während der transienten Oxidation einen notwendigen, unterstützenden Effekt auf die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Bildung zu haben. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wird geschlussfolgert, dass Al aufgrund der höheren Affinität zu Sauerstoff als „Getter“ dient und Cr quasi die notwendige Zeit für die Diffusion zur Oberfläche verschafft, um $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ zu bilden. Zudem ist bekannt, dass Al_2O_3 als Keimbildungsstelle für Cr_2O_3 wirkt. Sinkt die Konzentration von Al in der Legierung unter 15 At.% kommen diese Effekte nicht zur Geltung. Es bilden sich dann dicke, poröse, aufbuckelnde mehrphasige Oxidschichten, bestehend aus Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 und Ta_2O_5 , aus. Die Existenz des hochvoluminösen Ta_2O_5 in der Oxidschicht kann möglicherweise auf die unzureichende Menge an Cr_2O_3 in der Umgebung von Ta_2O_5 , welche für die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ Bildung benötigt wird, zurückgeführt werden. Angesichts der

aufbuckelnden Oxidschichten sind die gemessenen Oxidschichtdicken zum Teil größer als die der Ta-reduzierten Legierungsserie, was in den entsprechenden Darstellungen zu einem relativ großen Fehlerbalken führt. Die mittlere Oxidschicht ist um circa 30% geringer im Vergleich zur Legierungsserie xTaMoCrTiAl. Vermutlich findet eine Sauerstoffeinwärtsdiffusion entlang der Oxidphasengrenzen und den Hohlräumen in den Oxidschichten statt, wodurch die mehrphasigen Oxidschichten die dicksten Oxidschichten im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al aufweisen.

Die Cr-Reduzierung führt zur Bildung vom Al-haltigen $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ mit Rutil-Struktur. Die gebildete Oxidschichtdicken der TaMo15CrTiAl-Legierung und der TaMoCrTi15Al-Legierung sind miteinander vergleichbar. Diese liegen unterhalb des Grenzwerts der Alloy 602 CA. Unterhalb von 15 At.% Cr scheint sich aufgrund der Besetzung von Ta^{5+} -Kationengitterplätzen durch Al^{3+} -Kationen in der Umgebung von $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ Ta_2O_5 zu bilden, was eine inhomogene und poröse Oxidschicht zur Folge hat. Im direkten Vergleich zur Ta-Reduzierung zeigt sich, dass die Oxidschichten, bestehend aus $(Al,Cr,Ta,Ti)O_2$ und Ta_2O_5 , durchschnittlich nur halb so dick sind, wie die Oxidschichten, bestehend aus einem Mix aus Cr_2O_3 , TiO_2 und Al_2O_3 .

Das Element Mo scheint nicht direkt für die Bildung der schützenden $(Cr,Ta,Ti)O_2$ -Oxidschicht notwendig zu sein; allerdings ist anzunehmen, dass durch die Zugabe von Mo die Sauerstofflöslichkeit in der Legierung reduziert wird. Außerdem bedingt die Entfernung von Mo (TaCrTiAl-Legierung) eine verstärkte innere Korrosion aufgrund der Bildung neuer Phasen und, damit verbunden, zusätzlicher Phasengrenzen, welche die Einwärtsdiffusion begünstigen. Die Oxidation von TiN zu TiO_2 in der Grenzschicht Substrat/Oxidschicht beeinflusst die schützenden Eigenschaften der $(Cr,Ta,Ti)O_2$ -Oxidschicht negativ. Die gemessene Oxidschichtdicke übersteigt den Grenzwert der Alloy 602 CA. Eine Eingrenzung der kritischen Mo-Konzentration gestaltet sich schwierig, da im Vergleich zur Referenzlegierung TaMoCrTiAl nur die Mo-freie Legierung TaCrTiAl untersucht wurde. Da jedoch der Laves-Phasenanteil und die damit verbundenen Phasengrenzen einen erheblichen Einfluss auf die Oxidschicht haben, kann mittels thermodynamischer Berechnungen evaluiert werden, ab welcher Mo-Konzentration der Laves-Phasenanteil signifikant ansteigt. Die FactSage Berechnungen (Abbildung A. 4) deuten darauf hin, dass sich durch die Reduzierung der Mo-Konzentration auf 15 At.% der Phasenanteil im Vergleich zur TaMoCrTiAl nur geringfügig erhöht (ca. 1 Vol.%).

Dem Element Ti ist eine Schlüsselrolle im schützenden $(Cr,Ta,Ti)O_2$ zuzuordnen. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass aufgrund der Besetzung von Cr^{3+} -Kationengitterplätze durch höhervalente Ti^{4+} -Kationen die Sauerstoffleerstellenkonzentration im $(Cr,Ta,Ti)O_2$ verringert wird. Infolgedessen resultiert eine dünnere Oxidschicht sowie eine geringere Zone der inneren Korrosion der Referenzlegierung im Vergleich zur TaMoCr10TiAl-Legierung, da die Durchlässigkeit für Sauerstoff und Stickstoff reduziert wird. Die TaMoCr10TiAl-Legierung weist eine Oxidschichtdicke auf, die zwischen der von TaMoCrTiAl und der von TaMoCrTi15Al sowie von TaMo15CrAl einzuordnen ist. Die „permeable“ $(Cr,Ta,Ti)O_2$ -Oxidschicht der TaMoCr10TiAl-Legierung bedingt die Bildung einer ausgeprägten Zone der inneren

Korrosion mit TiN- und Al_2O_3 -Ausscheidungen, aufgrund derer die TaMoCr10TiAl-Legierung außerhalb des Grenzwerts der Alloy 602 CA anzusiedeln ist. Auf der Ti-freien Legierung bildet sich aufgrund der nicht oxidationsbeständigen A15-Phase (Mo_3Al) eine relativ dicke und poröse Oxidschicht, bestehend aus $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$ und Al_2O_3 . Die Oxidschichtdicke liegt im Vergleich zu den anderen Legierungen zwischen den Werten von TaMo10CrTiAl und TaMoCrTi10Al.

Oxide in der Oxidschicht:

Mehrphasiger Oxid Mix

$(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$

Rutil $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

Rutil $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

Rutil $(\text{Cr,Ta})\text{O}_2$

Ta_2O_5

TaMoCrTixAl

Oxid Mix

Ta_2O_5

Oxid Mix

Ta_2O_5

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

$(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$

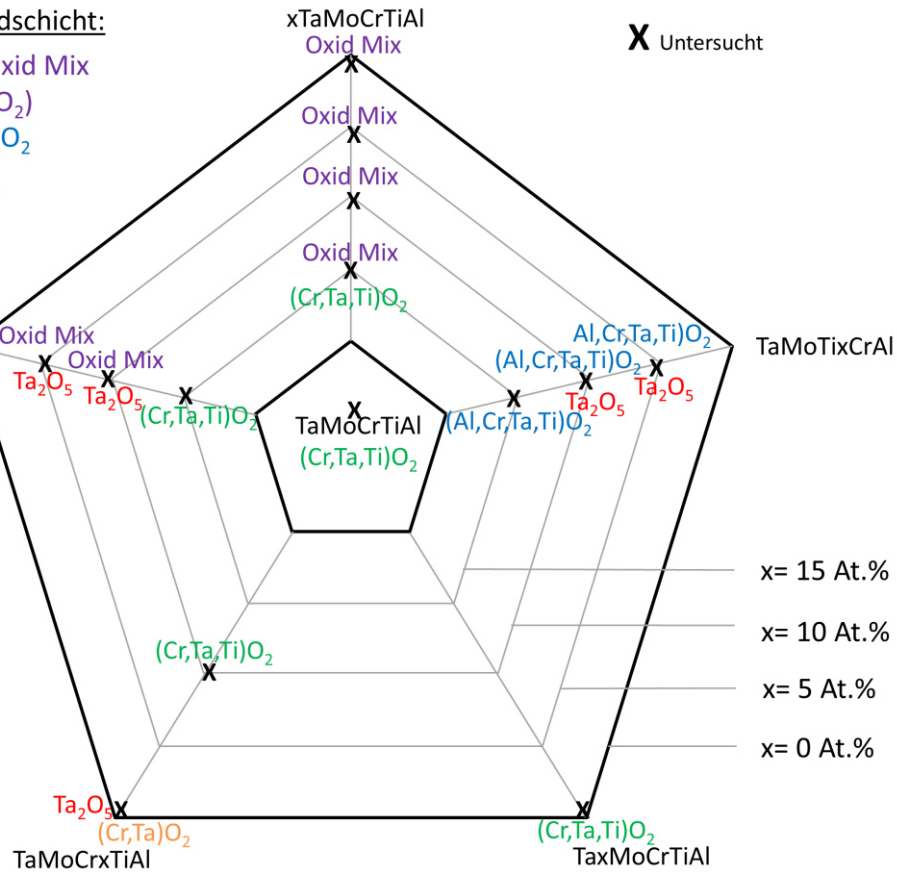


Abbildung 75: Konzentrationsabhängige Oxidationslandkarte der untersuchten Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al.

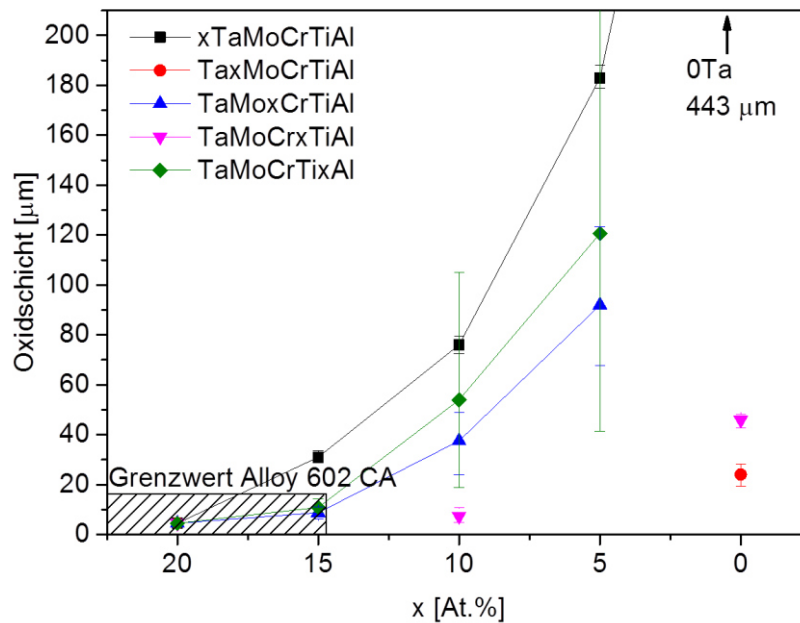


Abbildung 76: Vergleich der Dicken der Oxidschicht in Abhängigkeit von den Element-Konzentrationen in den Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

In Abbildung 77 ist die Tiefe der Zone der inneren Korrosion über den Element-Konzentrationen der einzelnen Element-reduzierten Legierungsserien dargestellt. Unter Berücksichtigung der gebildeten Oxidschichtdicken und der Element-Reduzierungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- (i) Die Ti- bzw. Al-reduzierten Legierungsserien, deren in der Konzentration variiertes Elementes innere Ausscheidungen (TiN , Al_2O_3) bilden, weisen eine dickere Zone der inneren Korrosion im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung auf. Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache könnte das parabolische Wachstumsgesetz der inneren Oxidation nach Carl Wagner liefern. Nach dieser Gesetzmäßigkeit nimmt die innere Oxidationsgeschwindigkeit mit abnehmendem Anteils des Basiselements (Ti oder Al), welches innere Ausscheidungen bildet, zu [74].
- (ii) Unter Einbeziehung der Oxidschichtdicke lässt sich erkennen, dass ab einer Oxidschichtdicke von 35 µm die Zone der inneren Korrosion der Element-reduzierten Legierungsserien Cr, Ta im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung geringer ist. Das Oxidschichtwachstum tritt im Vergleich zur Zone der inneren Korrosion in den Vordergrund, da die Wachstumsrate der Oxidschicht größer als die der inneren Korrosion ist. Allerdings gilt das nicht für Konzentrations-reduzierten Legierungsserien, wenn das in der Konzentration veränderte Element innere Ausscheidungen (TiN , Al_2O_3) bilden oder die Mikrostruktur ändern (Mo).

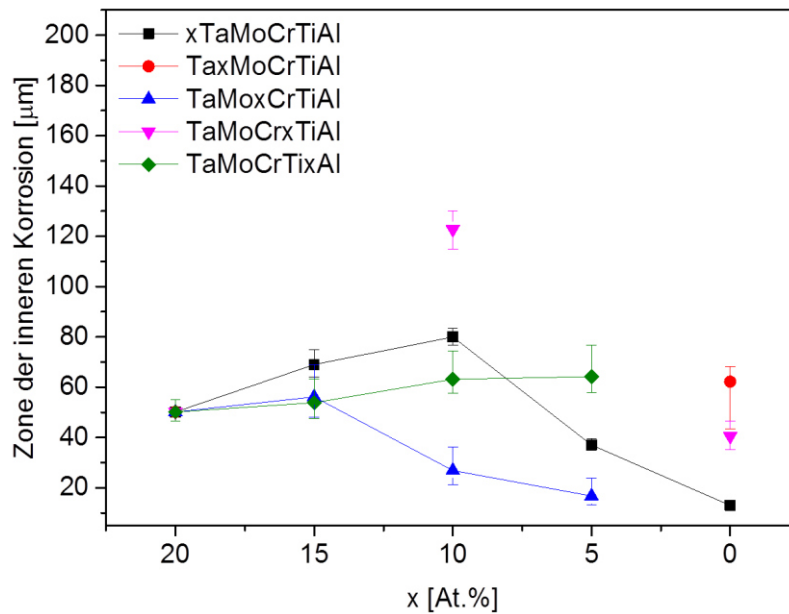


Abbildung 77: Vergleich der Tiefen der Zone der inneren Korrosion in Abhängigkeit von den Element-Konzentrationen in den Legierungsserien im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

Der Vergleich des Oxidationsverhaltens der Element-reduzierten Legierungsserien legt dar, dass das $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ das einzige sich bildende Oxid im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al ist, welches effektiv die Legierung vor einer schnellen oder gar katastrophalen Oxidation schützt. Für die Bildung einer dünnen Oxidschicht, die vergleichbar ist mit der Schicht auf Alloy 602 CA, ist eine Legierungszusammensetzung der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -bildenden Elemente von über 15 At.% Ta, 15 At.% Cr und 10 At.% Ti erforderlich. Damit Al die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Bildung unterstützen kann, ist eine Konzentration von mindestens 15 At.% Al unerlässlich. Zudem ist eine Konzentration von 15 At.% Mo notwendig, sodass kein Einfluss der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten resultiert.

Diese geschlussfolgerten kritischen Konzentrationswerte der Elemente im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al kommen der Zusammensetzung der Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb-20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al (At.%) [45] relativ nahe [45]. Lo et al. berichten [45], dass diese Legierung eine kontinuierliche CrTaO_4 -basierenden Oxidschicht mit Rutil-Struktur bildet, in der bis zu 7 At.% Al, 0,2 At.% Si, 3,9 At.% Ti, 6,3 At.% Nb und 8 At.% Mo gelöst sind und die Hochentropielegierung während der Langzeitoxidation bei 1000°C und 1100°C bis zu 200h schützt. Lediglich die Ti-Konzentration von 5,4 At.% dieser Legierung ist wesentlich geringer als die auf Basis dieser Untersuchung geforderte Ti Mindestkonzentration. Aus den hier erzielten Ergebnissen ist abzuleiten, dass Ti die Durchlässigkeit des $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxides effektiv reduziert und dadurch die Oxidschichtdicke sowie die Tiefe der Zone der inneren Korrosion deutlich verringert. Ein Vergleich zwischen BSE-REM-Querschliffaufnahmen (Abbildung A. 22 im Anhang) der TaMoCrTiAl-Legierung aus der vorangegangenen Arbeit von F. Müller [46] mit der Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al bei 1000°C nach 100h Oxidation lässt vermuten, dass die TaMoCrTiAl-Legierung möglicherweise aufgrund der höheren Ti-Konzentration eine geringere Zone der inneren Korrosion ausbildet.

Darüber hinaus zeigen die Voruntersuchungen, dass die Zugabe von Nb zur MoCrTiAl nur eine geringe Schutzwirkung aufgrund der Bildung von CrNbO_4 in Kombination mit Nb_2O_5 zwischen 900 und 1100°C bis zu 100h aufweist [46]. In der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -basierenden Oxidschicht auf der Legierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al (At.%) könnte daher die hohe Nb-Konzentration von 6,3 At.% zu einer Verringerung der Oxidationsresistenz führen.

In Anbetracht der vorgestellten kritischen Elementkonzentrationen besteht jedoch ein Zwiespalt, die optimale Legierungszusammensetzung im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al festzulegen. Zum einen soll in der angestrebten Legierung eine ungeordnete krz-Matrix mit geordneten B2-Ausscheidungen vorliegen und zum anderen soll sich eine schützende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht ausbilden. Da aber die Konzentration von Al auf unter 15 At.% reduziert werden muss (Abbildung A. 5), um ins Zwei-Phasengebiet zu gelangen, ist der Al-Gehalt nicht ausreichend, um eine schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ zu etablieren. Zudem müssen die Konzentrationen der Laves-Phase-bildenden Elemente Cr und Ta auf unter 10 At.% reduziert werden, um die Laves-Phase zu unterdrücken. Die experimentellen Ergebnisse legen dar, dass für die Ausbildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht allerdings Konzentrationen der einzelnen Element von mindestens 15 At.% notwendig sind. Unter Einbeziehung der charakteristischen Oxidationsmechanismen in Hochentropielegierungen findet unterhalb dieser genannten kritischen Konzentrationswerte ein Wechsel des Oxidationsmechanismus 3 hin zum Oxidationsmechanismus 2 statt (Vergleich Abbildung 9 in Kapitel 3.4). Um die Oxidationsbeständigkeit von Legierungen mit geringeren Konzentrationen ($x < 15$ At.% im Legierungssystem) zu erhöhen, könnten analog zu den Nickelbasissuperlegierungen, die Hochentropielegierungen mit einer Oxidationsschutzschicht zum Beispiel aus MCrAlY ($\text{M} = \text{Ni}$ oder Co) und einer äußeren Wärmedämmschicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid beschichtet werden [27].

Um prinzipiell das Potenzial der Hochentropielegierungen im Vergleich zu konventionellen Hochtemperaturwerkstoffen zu demonstrieren, sind in Abbildung 78 die gemessene bzw. die berechnete Oxidschichtdicke nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C über der Schmelztemperatur aufgetragen. Die verwendete Farbkodierung der Datenpunkte gibt zudem Aufschluss über die Dichte der jeweiligen Legierung. In der Abbildung sind alle Legierungen aus dieser Untersuchungsserie, die zwei ausgewählten Vertreter von Hochtemperaturwerkstoffen (Alloy 602 CA und CMSX-4) als Referenz sowie die vier bei 1200°C untersuchten Hochentropielegierungen aus der Literatur enthalten. Darüber hinaus sind zur Verdeutlichung die Auswirkungen der Element-Reduzierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al in Abbildung 79 die Dichte der untersuchten Legierungen gegen die jeweilige Schmelztemperatur aufgetragen. In Tabelle A. 7 sind alle Daten und Referenzen der in den Abbildung 78 und Abbildung 79 dargestellten Legierungen aufgelistet. Da zum Teil die relevanten Legierungseigenschaften nicht publiziert sind, wurde zur Vereinfachung teilweise die Dichte und die Schmelztemperatur über das konzentrationsgewichtete Mittel angenommen. Wegen dieser Vereinfachung ist die Abbildung 78 eher als qualitativ zu betrachten [46]. Es ist zudem anzumerken, dass im Falle des Vergleichs mit den veröffentlichten Hochentropielegierungen nur die Dichte und der Schmelzpunkt

qualitativ bewertet werden kann, da die Oxidschichten nicht einer 24-stündigen Oxidation entsprechen. Die abweichenden Oxidationszeiten sind in Klammern angegeben.

Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, bieten refraktäre Elemente nur eine geringe intrinsische Oxidationsresistenz; allerdings ist ein hoher Anteil der Refraktärelemente ausschlaggebend für einen hohen Schmelzpunkt sowie für die Hochtemperatureigenschaften bzw. Hochtemperaturfestigkeit von refraktären Hochentropielegierungen [46]. Aus der Abbildung 78 ist zu entnehmen, dass die V-haltige und die Zr-haltige Hochentropielegierung die geringsten Oxidationswiderstände besitzen. Die NbCrVW-Ta-Legierung weist aufgrund des sehr hohen Anteils an refraktären Elementen außerdem die größte Schmelztemperatur aber auch die höchste Dichte auf. Hingegen reduzieren die leichten Elemente Zr, Cr, Ti und Al in der NbZrTiCrAl-Legierung sowohl die Dichte als auch die Schmelztemperatur. Beide Hochentropielegierungen zeichnen sich durch eine höhere Schmelztemperatur, aber auch einen geringeren Oxidationswiderstand im Vergleich zu den Nickelbasislegierungen aus. Lediglich die geringe Dichte der NbZrTiCrAl sticht hervor. Der Oxidationswiderstand sowie die Legierungsdichte der TaMoCrTiAl-Legierung sind zwischen den beiden Hochtemperaturlegierungen einzuordnen. Im Vergleich zu den beiden Hochtemperaturlegierungen ist die Schmelztemperatur der TaMoCrTiAl-Legierung um circa 450°C höher. Vergleichbare Eigenschaften wie die TaMoCrTiAl-Legierung weist ebenfalls die Hochentropielegierung 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al (At.%) aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung auf.

Zudem können die Auswirkungen der Element-Reduzierungen im Ta-Mo-Cr-Ti-Al System ausgehend von der Referenzlegierung TaMoCrTiAl auf die Dichte und die Schmelztemperatur abgeschätzt werden. Die Untersuchungen zeigen, dass die Reduzierung des Elementes Ta (Schmelztemperatur 2996°C, Dichte 16,65 g/cm³) und Al die größten Auswirkungen auf die Legierungseigenschaften besitzen (Abbildung 79). Die Ta-Reduzierung führt zum einen zu einer unvorteilhaften Reduzierung der Schmelztemperatur und zum anderen zu einer geringeren Legierungsdichte. Entgegengesetzt äußern sich die Al-Reduzierung sowie die Ti-Reduzierung hinsichtlich der Legierungseigenschaften, d.h. es resultiert eine Erhöhung der Schmelztemperatur und der Legierungsdichte. Die Reduzierung der Mo-Konzentration bedingt analog zur Reduzierung des Elementes Ta eine Verringerung der Legierungsdichte und der Schmelztemperatur. Die Auswirkungen der Reduzierung von Mo und Ti auf diese beiden Legierungseigenschaften sind etwa halb so wirkungsvoll wie die Ta- bzw. Al-Reduzierung. Die Reduzierung des Elementes Cr hat aufgrund der vergleichbaren Legierungseigenschaften (Schmelztemperatur 1907°C, Dichte 7,14 g/cm³) wie die TaMoCrTiAl-Legierung nur geringe Auswirkungen. Die ermittelten kritischen Konzentrationen (von über 15 At.% Ta, 15 At.% Cr, 15 At.% Al, 15 At.% Mo und 10 At.% Ti), welche für die Bildung einer dünnen (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht unabdingbar sind, würden zu einer Dichte führen, die vergleichbar mit der von Nickelbasissuperlegierungen bei einem deutlich höheren Schmelzpunkt ist. Die Abbildung 78 spiegelt die Diskrepanz bei der Legierungsentwicklung hinsichtlich der Entwicklung einer oxidationsbeständigen Legierung mit einer hohen Schmelztemperatur bei einer geringen Legierungsdichte wider.

Es ist eine Herausforderung, alle drei Eigenschaften in einer Legierung zu, ohne Kompromisse eingehen zu müssen. Der Vergleich (Abbildung 78) stellt den generell hohen Schmelzpunkt von Hochentropielegierungen im Gegensatz zu den gängigen Hochtemperaturwerkstoffen mit Ni als Basiselement heraus. Ghadyani et al. demonstrieren mit der Legierung 13,5Nb23,5Ti23,8Si35,9Al3,3Hf (At.%) [131], dass eine Hochentropielegierung eine vergleichbare Schmelztemperatur und Oxidationsbeständigkeit wie eine Nickelbasissuperlegierung bei einer geringeren Legierungsdichte besitzen kann. Die geringe Legierungsdichte wurde dabei durch den hohen Anteil der Elemente Ti ($4,5 \text{ g/cm}^3$), Al ($2,7 \text{ g/cm}^3$) und Si ($2,3 \text{ g/cm}^3$) erreicht.

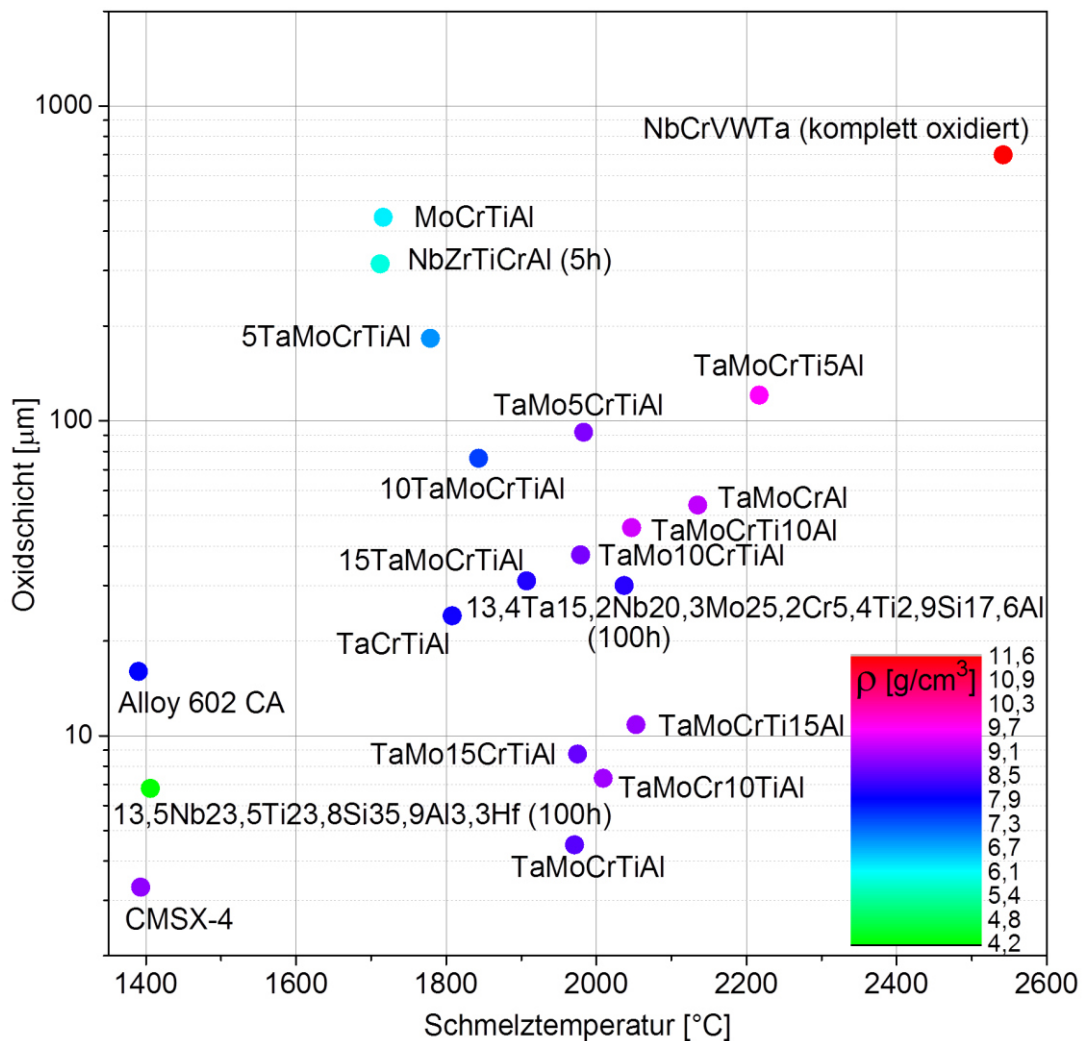


Abbildung 78: Oxidschichtdicke nach 24-stündiger Oxidation, Dichte und Schmelztemperatur der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, der vier publizierten Hochentropielegierungen bei 1200°C (abweichende Oxidationsdauer gekennzeichnet), sowie der beiden technischen Hochtemperaturwerkstoffe Alloy 602 CA und CMSX-4. Die Daten des Diagramms sind in Tabelle A. 7 des Anhangs zu finden. Abbildung in Anlehnung an Ref. [46].

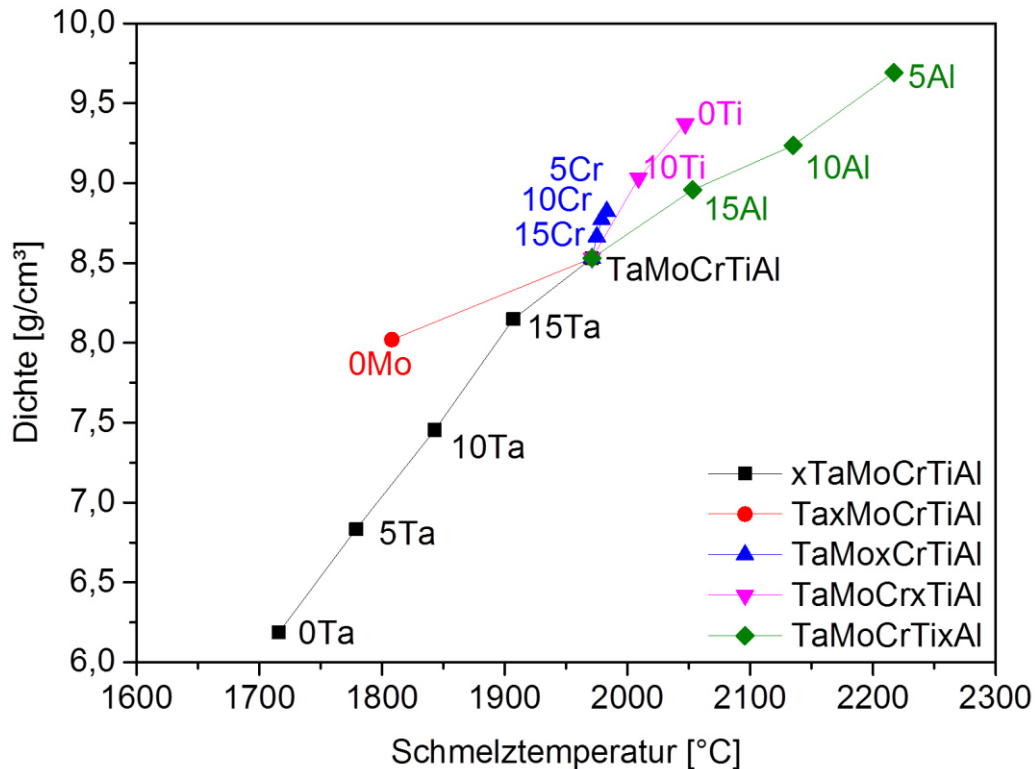


Abbildung 79: Vergleich der Dichten und Schmelztemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen. Die Daten des Diagramms sind in Tabelle A. 7 im Anhang zu finden.

6.3 Einfluss der Mikrostruktur auf das Oxidationsverhalten im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al

Die Legierungen im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al weisen alle ein mehrphasiges Gefüge auf. Nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h und einer langsamen Abkühlung (Abkühlrate 250 K/h) besteht die TaMoCrTiAl-Legierung aus großen Körnern mit geordneter krz-Kristallstruktur sowie Laves-Phasen-Ausscheidungen (Cr_2Ta) entlang der Korngrenzen. Der ermittelte Volumenanteil der Laves-Phase beträgt 0,4 Vol.%. Die Untersuchungen an der Legierungsserie der Al-Reduzierung legen dar, dass Al keinen Einfluss auf den Volumengehalt der Laves-Phase besitzt, dafür aber auf die Ordnung der Matrix. Es zeigt sich, dass sich mittels der Reduzierung der Cr- bzw. der Ta-Konzentration die Laves-Phase unterdrücken lässt. Im Gegensatz dazu nimmt der Volumenanteil der Laves-Phase aufgrund der Verringerung der Elemente Ti bzw. Mo deutlich zu. Durch die Herausnahme des Elements Mo erhöht sich der Volumenanteil der Laves-Phase in der zweiphasigen TaCrTiAl-Legierung auf 47 Vol.%. Aufgrund der Reduzierung der Ti-Konzentration auf 10 At.% resultiert ebenfalls ein Anstieg des Phasenanteils der Laves-Phase auf 32 Vol.%. Die Entfernung des Elements Ti (TaMoCrAl) führt zu einer dreiphasigen Mikrostruktur, welche sich aus Laves-Phase (75 Vol.%), B2-Phase sowie der A15-Phase (Mo_3Al) zusammensetzt.

Im Falle der TaMoCrTiAl-Legierung und bei den Cr-, Ta- und Al-reduzierten Legierungen, in denen der Laves-Phasenanteil unter 0,4 Vol.% beträgt, konnte kein

Einfluss der Laves-Phase auf die Oxidschicht festgestellt werden, da der Volumenanteil zu gering ist. Dagegen leiden die beiden zweiphasigen Legierungen TaCrTiAl und TaMoCr10TiAl aufgrund der größeren Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Phasengrenzen zwischen Matrix und Laves-Phase an einem lokal erheblich verstärkten Korrosionsangriff. Bei TaCrTiAl führt die innere TiN-Ausscheidung entlang der Phasengrenzen zu einer Ti-Abreicherung in der umgebenden Matrix und damit zur Destabilisierung der krz-Matrix, was eine sekundäre Laves-Phasen-Ausbildung zur Folge hat. Der gemessene Ti-Gehalt in der neu entstandenen Laves-Phase beträgt lediglich 5,8 At.%. In Anbetracht der Ergebnisse aus der Oxidationsstudie an der Ti-Reduzierungsserie muss attestiert werden, dass diese Ti-Konzentration nicht ausreichend ist, um eine schützende $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht zu bilden (dazu müsste die Titankonzentration über 10 At.% sein). Zudem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Oxidation der inneren TiN-Ausscheidungen und die Wechselwirkung mit der Oxidschicht, die Ausbildung einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht im Falle der TaCrTiAl-Legierung verhindert.

Neben der B2-Phase und der Laves-Phase konnte bei der dreiphasigen TaMoCrAl die A15-Phase Mo_3Al beobachtet werden. Das Auftreten der A15-Phase Mo_3Al kann nach Ref. [46] auf die hohe Konzentration der Elemente Mo und Al zurückgeführt werden. Die geringe Oxidationsresistenz der A15-Phase lässt sich infolge der hohen Mo-Konzentration und durch den Vergleich mit der nicht oxidationsbeständigen A15-Phase Mo_3Si begründen [46]. Die Ausbildung der A15-Phase Mo_3Al bedingt aufgrund des hohen Anteils an refraktären Elementen die Ausbildung nicht schützender Oxidschichten und die Verdampfung von Mo [46].

Aus der obigen Betrachtung lässt sich das Fazit ableiten, dass die chemische Zusammensetzung der in den RHEAs vorliegenden Phasen, insbesondere aber auch die Phasengrenzen, das Oxidationsverhalten erheblich beeinflussen.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Nickelbasissuperlegierungen finden im Hochtemperaturbereich zahlreiche Anwendungen, jedoch ist die Einsatztemperatur aufgrund ihrer geringen Schmelztemperatur auf circa 1100°C beschränkt. Die aufstrebende Legierungsklasse der refraktären Hochentropielegierungen oder auch refraktären kompositionell komplexen Legierungen, welche sich im Gegensatz zum klassischen Legierungskonzept aus mehreren Basiselementen in nahezu äquimolaren Anteilen zusammensetzen, zeichnen sich durch ein bemerkenswertes Eigenschaftsprofil aus und erweisen sich als geeignete Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen. Voruntersuchungen deuten darauf hin, dass die TaMoCrTiAl-Legierung über vielversprechende Eigenschaften verfügt, da die Legierung im Gegensatz zu anderen Refraktärmetall-basierenden Legierungen über eine intrinsische Oxidationsbeständigkeit verfügt. Die Voruntersuchungen von F. Müller zeigten, dass sich eine komplexe schützende Cr-Ta-Oxidschicht mit Rutil-Struktur bildet, welche die Einwärtsdiffusion stark verringert. Jedoch sind die chemisch/physikalischen Eigenschaften der die Oxidationsresistenz bewirkenden komplexen Oxidschicht nahezu unerforscht.

Ziel dieser Arbeit war, die Oxidationsmechanismen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Hochentropielegierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al ausgehend von der äquimolaren TaMoCrTiAl-Legierung zu charakterisieren, um idealerweise die Oxidationsbeständigkeit weiter zu verbessern und das Zusammensetzungsfenster für eine hohe Oxidationsresistenz zu definieren. Der Schwerpunkt lag auf der Entwicklung eines umfassenden Grundlagenverständnisses über das schützende Cr-Ta-Oxid mit Rutil-Struktur auf der Referenzlegierung TaMoCrTiAl. Um die Oxidationsmechanismen im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al zu untersuchen, wurden kontinuierliche thermogravimetrische Analysen bei 1200°C mit einer Versuchsdauer von 24h in Luft durchgeführt. Zusätzlich zu dem Oxidationsverhalten sollten die Auswirkungen der Elemente auf die Mikrostruktur eingehend untersucht werden. Hierzu wurden experimentelle Methoden in Kopplung mit thermodynamischen Berechnungen zur Charakterisierung herangezogen. Um die Effekte der einzelnen Basiselemente zu entschlüsseln wurden verschiedene Legierungsserien, innerhalb derer die Konzentration nur eines Basiselements variiert wurde hergestellt. Zur Mikrostruktur- und Oxidschichtanalyse wurden Röntgenpulverdiffraktometrie, skalenübergreifende Elektronenmikroskopie in Kombination mit Elektronenrückstreubeugung und energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie Elektronenenergieverlustspektroskopie angewendet.

Die Mikrostrukturcharakterisierung ergab, dass die TaMoCrTiAl-Legierung aus großen Körnern mit geordneter krz-Kristallstruktur besteht. Entlang der Korngrenzen scheidet sich ein geringer Anteil an Laves-Phase Cr_2Ta aus. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Reduzierung der Cr- oder der Ta-Konzentrationen die Ausscheidung der Laves-Phase an den Korngrenzen unterdrückt werden kann. Entsprechend der Stöchiometrie dieser Phase führt die Reduzierung der Cr-Konzentration effektiver zur Reduktion der Laves-Phase als die Verringerung der Ta-Konzentration. Die Auswirkungen geringerer Ti- oder Mo-Konzentrationen äußern sich in einem erhöhten Volumenanteil der Laves-Phase. Eine geringe Ti-Konzentration bewirkt die zusätzliche Bildung der A15-Phase (Mo_3Al). Des

Weiteren wurden sowohl mittels thermodynamischer Berechnungen als auch experimenteller Untersuchungen dargelegt, dass durch eine Verringerung der Al-Konzentration in der Legierung die geordnete krz-Phase destabilisiert und die ungeordnete krz-Phase stabilisiert werden kann.

Die sehr grundlagenorientierten Untersuchungen legten dar, dass die Oxidationsresistenz der TaMoCrTiAl-Legierung auf der Bildung einer rutilen $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht mit nichtstöchiometrischen Kationenanteilen (Oxidationsstufen Cr^{3+} , Ti^{4+} und Ta^{5+}) beruht. Aus der Kombination von FIB-Marker-Experimenten und der zeitlichen Änderung der Oxidschichtdicke wurde abgeleitet, dass die nach dem parabolischen Zeitgesetz wachsende, schützende Oxidschicht der TaMoCrTiAl-Legierung an der Grenzfläche Oxidschicht/Substrat aufgrund einer Sauerstoffeinwärtsdiffusion nach innen wächst. Die bestimmte parabolische Wachstumsrate der schützenden Oxidschicht liegt zwischen der von Cr_2O_3 - und Al_2O_3 -bildenden Legierungen. In Verbindung mit den Ergebnissen aus der Legierungsserie TaMoCr_xTiAl konnte der vollständige Oxidationsmechanismus für die TaMoCrTiAl-Legierung entschlüsselt werden. Die höhere Ti-Konzentration im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid deutet darauf hin, dass die Besetzung von Cr^{3+} -Kationengitterplätzen durch höhervalente Ti^{4+} -Kationen zu einer verringerten Anionenleerstellenkonzentration im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid führt, wodurch eine geringere Oxidschichtdicke und eine weniger ausgeprägte Zone der inneren Korrosion mit zunehmenden Ti-Gehalt in den Legierungen resultieren.

Es kristallisierte sich heraus, dass die TaMoCrTiAl-Legierung das beste Oxidationsverhalten unter allen untersuchten Legierungen in dieser Arbeit aufweist. Dies ließ sich anhand der geringsten $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichtdicke in Verbindung mit einer geringen Zone der inneren Korrosion sowie der geringsten Verdampfung von Mo begründen.

Die Messungen der $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschichtdicken lassen auf eine parabolische Wachstumsrate schließen, wohingegen die thermogravimetrische Analyse der TaMoCrTiAl-Legierung eine höhere parabolische Oxidationskinetik offenbart. Anhand der Legierungen mit unterschiedlichen Ta-Konzentrationen ($x\text{TaMoCrTiAl}$), wurden deshalb die gemessenen Oxidationsdaten bezüglich des aufgetretenen Massenverlustes infolge der Verdampfung von Mo korrigiert. Mittels der Berechnung der Verdampfung von MoO_3 konnten die Massenänderungen mit dem Oxidschichtmorphologien in Einklang gebracht werden. Es zeigte sich, dass die Dicken der Oxidschichten und die Verdampfung von Mo mit abnehmender Ta-Konzentration stark zunehmen. Es ist anzunehmen, dass Ta die Rutil-Struktur aufgrund der passenden Oxidationsstufe von Ta^{5+} im $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ sowie wegen des günstigen Ionenradiuses stabilisiert. Ein Wechsel des Oxidationsmechanismus von einer schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht hin zu einer nicht schützenden mehrphasigen Oxidschicht, bestehend aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 , konnte unter einer Ta-Konzentration von 15 At.% registriert werden.

Die Legierungsserie TaMoCrTixAl offenbarte ein verbessertes Oxidationsverhalten mit zunehmender Al-Konzentration. Unter einem Al-Gehalt von 15 At.% in den Legierungen bildeten sich während der Oxidation aufgrund des hochvoluminösem Ta_2O_5 aufbuckelnde, poröse und mehrphasige Oxidschichten aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 . Die experimentellen Ergebnisse in Verbindung mit dem Literaturkenntnisstand deuten herauf hin, dass der

positive Effekt von Al auf den Sauerstoff-Getter-Effekt von Al zurückgeführt werden kann. Zudem ist es möglich, dass die vermehrten inneren Al_2O_3 -Ausscheidungen zu einer Al-Verarmung der Matrix und gleichzeitig zu einem beschleunigten Cr-Fluss nach außen führen. Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die Al_2O_3 -Ausscheidungen scheinbar als Keimstellen für Cr_2O_3 dienen, welches für die $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Bildung benötigt wird.

Die Untersuchung zur Wirkung der Reduzierung der Cr-Konzentration zeigte auf, dass sich unterhalb einer Konzentration von 15 At.% zunehmend dickere, aufbuckelnde Oxidschichten, bestehend aus nicht schützendem $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ und Ta_2O_5 ausbilden. Die experimentellen Untersuchungen legten dar, dass die Senkung der Cr-Konzentration zu einem verstärkten Einbau von Al^{3+} -Kationen in das $(\text{Al,Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ führt. Auf Basis von theoretischen Überlegungen im Einklang mit experimentellen Ergebnissen wurde die Annahme getroffen, dass die Al^{3+} -Kationen Ta^{5+} -Kationengitterplätze besetzen, wodurch Ta^{5+} -Kationen Zwischengitterplätze annehmen. Zudem wurde geschlossen, dass das nicht im $(\text{Al,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxid gebundene Ta mit Sauerstoff zum hochvoluminösen Ta_2O_5 reagiert.

Im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al führt die Entfernung des Elements Mo zu einer Verschlechterung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zur TaMoCrTiAl-Legierung, da elementares Mo mit einer geringen Sauerstoff- und Stickstofflöslichkeit, die Löslichkeit des Substrates verringert. Als Folge des Fehlens des Legierungselements Mo resultiert eine ausgeprägte innere Korrosion sowie eine dickere Oxidschicht. Mikrostrukturell begünstigt der erhöhte Laves-Phasenanteil aufgrund der Herausnahme des krz-Elements Mo die Einwärtsdiffusion entlang der Phasengrenzen. Infolge des stärkeren inneren Korrosionsangriffs mit TiN-Bildung und der damit verbundenen Ti-Abreicherung der Matrix, bildet sich die sekundäre Laves-Phase aus, welche durch die Phasengrenzen die Einwärtsdiffusion zusätzlich beschleunigt. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Oxidation von TiN mit der Oxidschicht wechselwirkt und zur Bildung einer porenbehafteten, nicht effektiv schützenden $(\text{Cr,Ta,Ti})\text{O}_2$ -Oxidschicht führt, was die oxidativen Eigenschaften verschlechtert. Die thermodynamischen Berechnungen der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Mo-Konzentration legen dar, dass die Mo-Konzentration bis auf 15 At.% abgesenkt werden könnte, ohne dass sich der Laves-Phasenanteil signifikant ändert. Somit müsste eine drastische Verschlechterung des Oxidationsverhaltens verhindert werden können.

Insgesamt zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass die Oxidationsresistenz der TaMoCrTiAl-Legierung auf ein komplexes Zusammenspiel aller Elemente im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al beruht.

Die vorliegende Arbeit liefert ein fundiertes Grundlagenverständnis der Wirkung der verschiedenen Basiselemente im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al auf die Mikrostrukturausbildung und das Hochtemperaturoxidationsverhalten. Forschungsbedarf besteht weiterhin in der Validierung und Verbesserung der thermodynamischen Datenbank. Die theoretisch vorhergesagten Phasen stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, jedoch besteht eine Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten Phasenübergangstemperaturen und den entsprechenden Berechnungs-

ergebnissen. Allerdings sind die berechneten Phasenanteile nicht im Detail experimentell überprüft worden.

Außerdem wäre es wünschenswert, die existierende thermodynamische Datenbank für Nb-Ta-Mo-Cr-Ti-Al um das Element O zu erweitern, um beispielsweise Phasenfelder des (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxids zu bestimmen. Des Weiteren wären physikalische Simulationsmodelle zur Unterstützung der Auswertung von Experimenten begrüßenswert, um fehlende Parameter wie Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Auf dieser Basis könnte wahrscheinlich der beschriebene Effekt von Al theoretisch nachvollzogen werden. Zudem könnte auf Basis der Elektronenenergieverlustmessungen die Röntgenabsorptionsfeinstruktur EXAFS (engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) analysiert und in Verbindung mit Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie der vorgeschlagene Oxidationsmechanismus bzw. die dominierende Defektart im (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxid eindeutig bestätigt werden [207]. Darüber hinaus sollten Leitfähigkeitsmessungen, thermogravimetrische Daten oder gemessene Oxidschichtdicken bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken herangezogen werden, um auf die Defektkonzentrationen sowie auf n-Halbleitereigenschaften zu schließen [82,83].

Um die Oxidationseigenschaften von (Cr,Ta,Ti)O₂ im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al weiter zu verbessern, ist im Rahmen weiterer Arbeiten zu erforschen, ob die Oxidationsbeständigkeit durch eine Erhöhung der Ti-Konzentration weiter gesteigert werden kann. Somit könnte das Ziel sein, potential neue (Cr,Ta,Ti)O₂-bildende Ti-Basislegierungen zu entwickeln, welche die Einsatztemperaturen dieser Werkstoffklasse signifikant erhöhen. Zudem wäre es theoretisch denkbar, dass durch die Dotierung mittels Mikrolegieren mit Re höhervalente Re⁷⁺-Kationen in die Oxidschutzschicht eingebaut werden können, um somit die Sauerstoffleerstellenkonzentration im (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxid weiter zu reduzieren und die Oxidationsbeständigkeit zu steigern [46].

Die aktuellen Forschungsarbeiten konzentrierten sich auf das Oxidationsverhalten in Luft. In zukünftigen Studien sollte von hohem Interesse sein, den Effekt von Stickstoff auf die (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht mittels sauerstoffreduzierter und stickstoffreduzierter Atmosphären aufzuklären, da die Legierungen unter ausgeprägter innerer Korrosion leiden [46]. Des Weiteren müsste die Schutzwirkung der (Cr,Ta,Ti)O₂-Oxidschicht in Hochtemperaturlangzeitversuchen jenseits von 1100°C und 100h sowie unter anwendungsnahen Bedingungen (z.B. in feuchten oder schwefelhaltigen Atmosphären und unter zyklischer Temperaturbeanspruchung) untersucht werden.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Wiegand, Die Luftfahrt der Zukunft - ein Blick ins Jahr 2050, <https://arts.eu/de/insights/artikel/die-luftfahrt-im-jahr-2050-ein-blick-in-die-zukunft/>, aufgerufen am: 18.07.2022.
- [2] W. J.G. Bräunling, Flugzeugtriebwerke: Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme, 4. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2015.
- [3] H. Mensen, Handbuch der Luftfahrt, 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2014.
- [4] J. Steibel, Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation, *American Ceramic Society Bulletin* 98 (2019) 30–33.
- [5] B. Coffey und R. Kennedy, Hotter air: Ceramics are the secret to lighter, faster jet engines, <https://www.ge.com/news/reports/hotter-air-ceramics-are-the-secret-to-lighter-faster-jet-engines>, aufgerufen am: 28.10.2022.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] L. Jiang, B. Zheng, C. Wu, P. Li, T. Xue, J. Wu, F. Han, Y. Chen, A review of Mo-Si intermetallic compounds as ultrahigh-temperature materials, *Processes* 10 (2022) 1772.
- [9] R. Smith, The development of oxidation-resistant niobium alloys, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 191–206.
- [10] P. Tsakirooulos, Alloys for application at ultra-high temperatures: Nb-silicide in situ composites: Challenges, breakthroughs and opportunities, *Progress in Materials Science* 123 (2020) 100714.
- [11] T. Maruyama und K. Yanagihara, High temperature oxidation and peeling of Mo(Si,Al)₂, *Materials Science and Engineering: A* 239–240 (1997) 828–841.
- [12] J.H. Westbrook und D.L. Wood, “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds, *Journal of Nuclear Materials* 12 (1964) 208–215.
- [13] 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.
- [14] D.B. Miracle und O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia* 122 (2017) 448–511.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] S. Gorsse, D.B. Miracle, O.N. Senkov, Mapping the world of complex concentrated alloys, *Acta Materialia* 135 (2017) 177–187.
- [18] S. Gorsse, J.-P. Couzinie, D.B. Miracle, From high-entropy alloys to complex concentrated alloys, *Comptes Rendus Physique* 19 (2018) 721–736.

- [19] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie, High-entropy alloys, *Nature Reviews Materials* 4 (2019) 515–534.
- [20] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Materialia* 188 (2020) 435–474.
- [21] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 18 (2010) 1758–1765.
- [22] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 698–706.
- [23] 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.
- [24] O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.M. Dimiduk, C. Woodward, D.B. Miracle, Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy, *Journal of Materials Science* 47 (2012) 6522–6534.
- [25] 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.
- [26] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2. Aufl., Cambridge University Press, New York, 2006.
- [27] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 3. Aufl., Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011.
- [28] S.D. Cramer und B.S. Covino, *ASM Handbook Volume 13B, Corrosion: Materials*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2005.
- [29] T.E. Tietz und J.W. Wilson, *Behavior and properties of refractory metals*, 1. Aufl., Stanford University Press, Stanford, Kalifornien, 1965.
- [30] H. Okamoto, O-Zr (Oxygen-Zirconium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (2007) 498.
- [31] R.F. Domagala und R. Ruh, The hafnium-oxygen system, *ASM Transactions Quarterly* 58 (1965) 4596249.
- [32] H. Okamoto, O-Ti (Oxygen-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32 (2011) 473–474.
- [33] W.D. Klopp, Recent developments in chromium and chromium alloys, NASA-report TM-X-1867 (1969).
- [34] X.H. Wang und Y.C. Zhou, High-temperature oxidation behavior of Ti₂AlC in air, *Oxidation of Metals*, 59 (2003) 303–320.
- [35] Y. Hua, Z. Rong, Y. Ye, K. Chen, R. Chen, Q. Xue, H. Liu, Laser shock processing effects on isothermal oxidation resistance of GH586 superalloy, *Applied Surface Science* 330 (2015) 439–444.
- [36] M.A. Azim, D. Schliephake, C. Hochmuth, B. Gorr, H.-J. Christ, U. Glatzel, M. Heilmaier, Creep resistance and oxidation behavior of novel Mo-Si-B-Ti alloys, *JOM* 67 (2015) 2621–2628.
- [37] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, 1. Aufl., Elsevier Applied Science, London, 1988.

- [38] O.A. Waseem, U. Auyeskan, H.M. Lee, H.J. Ryu, A combinatorial approach for the synthesis and analysis of $\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Mo}_z\text{NbTiZr}$ high-entropy alloys: Oxidation behavior, *Journal of Materials Research* 33 (2018) 3226–3234.
- [39] J. Jayaraj, P. Thirathipviwat, J. Han, A. Gebert, Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy, *Intermetallics* 100 (2018) 9–19.
- [40] 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.
- [41] F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, J. Müller, B. Butz, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys, *Corrosion Science* 159 (2019) 108161.
- [42] S. Schellert, B. Gorr, H.-J. Christ, C. Pritzel, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, The effect of Al on the formation of a CrTaO_4 layer in refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-xAl, *Oxidation of Metals* 96 (2021) 333–345.
- [43] S. Schellert, B. Gorr, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, H.-J. Christ, Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content, *Corrosion Science* 192 (2021) 109861.
- [44] 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.
- [45] K.-C. Lo, Y.-J. Chang, H. Murakami, J.-W. Yeh, A.-C. Yeh, An oxidation resistant refractory high entropy alloy protected by CrTaO_4 -based oxide, *Scientific Reports* 9 (2019) 7266.
- [46] F. Müller, Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen, Dissertation, Universität Siegen, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 29, Hrg: H.-J. Christ, Siegen, online verfügbar: <http://dx.doi.org/10.25819/ubsi/10046>, 2021.
- [47] 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.
- [48] S. Laube, S. Schellert, A. Srinivasan Tirunilai, D. Schliephake, B. Gorr, H.-J. Christ, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Microstructure tailoring of Al-containing compositionally complex alloys by controlling the sequence of precipitation and ordering, *Acta Materialia* 218 (2021) 117217.
- [49] S. Laube, A. Kauffmann, S. Schellert, S. Seils, A.S. Tirunilai, C. Greiner, Y.M. Eggeler, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Formation and thermal stability of two-phase microstructures in Al-containing refractory compositionally complex alloys, *Science and Technology of Advanced Materials* 23 (2022) 692–706.
- [50] B. Gorr, F. Müller, S. Schellert, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, A new strategy to intrinsically protect refractory metal based alloys at ultra high temperatures, *Corrosion Science* 166 (2020) 108475.
- [51] S. Turner, S. Lazar, B. Freitag, R. Egoavil, J. Verbeeck, S. Put, Y. Strauven, G. Van Tendeloo, High resolution mapping of surface reduction in ceria nanoparticles, *Nanoscale* 3 (2011) 3385–3390.
- [52] H. Tan, S. Turner, E. Yücelen, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, 2D atomic mapping of oxidation states in transition metal oxides by scanning transmission electron

- microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review Letters* 107 (2011) 107602.
- [53] K. Suenaga und M. Koshino, Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge, *Nature* 468 (2010) 1088–1090.
- [54] M.P. Brady, P.F. Tortorelli, E.A. Payzant, L.R. Walker, Oxidation behavior of Cr₂N, CrNbN, and CrTaN phase mixtures formed on nitrided Cr and Laves-reinforced Cr alloys, *Oxidation of Metals* 61 (2004) 379–401.
- [55] H. Chen, Gefüge und Eigenschaften von äquiatomaren Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, online verfügbar: DOI: 10.5445/IR/1000118090, 2020.
- [56] Jorunal Mural, Metalloxide: Eigenschaften, Nomenklatur, Verwendungen und Beispiele - Chemie - 2022, <https://de.journalmural.com/xidos-met-licos-propiedades#menu-1>, aufgerufen am: 16.10.2022.
- [57] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [58] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Son, New York, 1966.
- [59] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, 6. Aufl., Pergamon Press, Heidelberg, 1993.
- [60] N. Saunders und A.P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, 1. Aufl, Pergamon Press, Oxford, 1998.
- [61] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Aufl., Springer, Berlin, 2007.
- [62] T. Heumann, *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen: 10 (WFT Werkstoff-Forschung und -Technik)*, Springer, Berlin, 1992.
- [63] J. Gegner, *Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen: Experimentelle Analyse und mathematische Simulation der Randentkohlung und Gasaufkohlung, inneren Oxidation und Sauerstoffsegregation an Metall-Oxid-Phasengrenzen*, expert-Verlag, Renningen, 2006.
- [64] E.L. Cussler, E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [65] M.A. Azim, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, U. Koch, M. Engelhard, Characterization of oxidation kinetics of Mo–Si–B-based materials, *Oxidation of Metals* 87 (2017) 89–108.
- [66] J. Askill, *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, Springer US, Boston, MA, 1970.
- [67] H. Strunz und E.H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables: Chemical-structural Mineral Classification System*, 9. Aufl., E. Schweizerbart'sche Vertragsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart, 2001.
- [68] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of mineralogy*. Mineralogical Society of America, Chantilly, <http://www.handbookofmineralogy.org/>, aufgerufen am: 03.10.2022.
- [69] W.H. Baur, Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂, *Acta Crystallographica* 9 (1956) 515–520.

- [70] W.M. Haynes, D.R. Lide, T. J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 97. Aufl., CRC Press, Boca Raton, London, 2017.
- [71] R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, Dielectric properties of some $MM'O_4$ and $MTiM'O_6$ ($M=Cr, Fe, Ga$; $M'=Nb, Ta, Sb$) rutile-type oxides, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1380–1387.
- [72] C. Keller, Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 318 (1962) 89–106.
- [73] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [74] K. Hauffe, *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- [75] E.W.A. Young, J.H. Gerretsen, J.H.W. de Wit, The oxygen partial pressure dependence of the defect structure of chromium(III)oxide, *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 2257–2260.
- [76] A. Holt und P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3 . I. High temperatures ($> \sim 1000^\circ C$), *Solid State Ionics* 69 (1994) 127–136.
- [77] P. Kofstad, Defects and transport properties of metal oxides, *Oxidation of metals* 44 (1995) 3–27.
- [78] A.H. Heuer, Oxygen and aluminum diffusion in $\alpha-Al_2O_3$: How much do we really understand?, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1495–1507.
- [79] J. H. Westbrook und R.L. Fleischer. *Intermetallic Compounds. Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [80] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Springer US, Boston, 1995.
- [81] Y.S. Chen und 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.
- [82] P. Kofstad und P.B. Anderson, Gravimetric studies of the defect structure of $\alpha-Nb_2O_5$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 21 (1961) 280–286.
- [83] P. Kofstad, Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO_2), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962) 1579–1586.
- [84] 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: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials* 6 (2004) 299–303.
- [85] C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, W. Cao, Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design, *JOM* 64 (2012) 839–845.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [89] J. Zhang, C. Gadelmeier, S. Sen, R. Wang, X. Zhang, Y. Zhong, U. Glatzel, B. Grabowski, G. Wilde, S.V. Divinskyi, Zr diffusion in bcc refractory high entropy

- alloys: A case of 'non-sluggish' diffusion behavior, *Acta Materialia* 233 (2022) 117970.
- [90] S.V. Divinski, O.A. Lukianova, G. Wilde, A. Dash, N. Esakkiraja, A. Paul, High-Entropy Alloys: Diffusion, in: *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier, 2022, pp. 402–416.
- [91] F.G. Caballero, *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier Science, Madrid, 2021.
- [92] D.B. Miracle, M.-H. Tsai, O.N. Senkov, V. Soni, R. Banerjee, Refractory high entropy superalloys (RSAs), *Scripta Materialia* 187 (2020) 445–452.
- [93] K. Das und S. Das, Order-disorder transformation of the body centered cubic phase in the Ti-Al-X (X = Ta, Nb, or Mo) system, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3995–4002.
- [94] 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.
- [95] F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube, M. Heilmaier, Formation of complex intermetallic phases in novel refractory high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl: Thermodynamic assessment and experimental validation, *Journal of Alloys and Compounds* (2020) 155726.
- [96] 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.
- [97] F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al, *Materials at High Temperatures* 35 (2018) 168–176.
- [98] B. Gorr, F. Mueller, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, R. Schweiger, D.V. Szabó, M. Heilmaier, Development of oxidation resistant refractory high entropy alloys for high temperature applications: Recent results and development strategy, *TMS 2018 147th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, the Minerals, Metals & Materials Series*. Springer International Publishing, Cham, 2018, 647–659.
- [99] B. Gorr, F. Müller, M. Azim, H.-J. Christ, T. Müller, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, High-temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: Effect of alloy composition, *Oxidation of Metals* 88 (2017) 339–349.
- [100] 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.
- [101] P. Massard, J.C. Bernier, A. Michel, Effet jahn-teller dans le système Ta₂CrO₆-TaCrO₄, *Journal of Solid State Chemistry* 4 (1972) 269–274.
- [102] 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.
- [103] 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.

- [104] J.H. Perepezko, F. Rioult, R. Sakidja, Oxidation performance of high temperature Mo-Si-B alloys and coatings, *Materials Science Forum* 595-598 (2008) 1065–1074.
- [105] A. Bhowmik, H.T. Pang, I.M. Edmonds, C.M.F. Rae, H.J. Stone, Effect of silicon additions on the high temperature oxidation behaviour of Cr–Cr₂Ta alloys, *Intermetallics* 32 (2013) 373–383.
- [106] F.H. Stott, G.J. Gabriel, F.I. Wei, G.C. Wood, The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys, *Materials and Corrosion* 38 (1987) 521–531.
- [107] 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.
- [108] D.E. Jones und 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.
- [109] 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.
- [110] B. Li und B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, *Oxidation of Metals* 65 (2006) 101–122.
- [111] J.F. Radavich, Effect of silicon on high temperature oxidation of stainless steels, *Corrosion* 15 (1959) 73–77.
- [112] 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.
- [113] L.-C. Li, M.-X. Li, M. Liu, B.-Y. Sun, C. Wang, J.-T. Huo, W.-H. Wang, Y.-H. Liu, Enhanced oxidation resistance of MoTaTiCrAl high entropy alloys by removal of Al, *Science China Materials* 64 (2021) 223-231.
- [114] C.-N. Huang, J.-S. Bow, Y. Zheng, S.-Y. Chen, N. H. Shen, P. Shen, Nonstoichiometric titanium oxides via pulsed laser ablation in water, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 972–985.
- [115] B. Gorr, S. Schellert, F. Müller, H.-J. Christ, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Current status of research on the oxidation behavior of refractory high entropy alloys, *Advanced Engineering Materials* 23 (2021) 2001047.
- [116] I. Murris, Y.P. Jacob, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, High-temperature oxidation behavior of chromium: Effect of different batches, *Oxidation of Metals* 55 (2001) 307–331.
- [117] T.M. Butler und K.J. Chaput, Native oxidation resistance of Al₂₀Nb₃₀Ta₁₀Ti₃₀Zr₁₀ refractory complex concentrated alloy (RCCA), *Journal of Alloys and Compounds* 787 (2019) 606–617.
- [118] J. Spyridelis, P. Delavignette, S. Amelinckx, On the superstructures of Ta₂O₅ and Nb₂O₅, *physica status solidi (b)* 19 (1967) 683–704.
- [119] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, The modifications of niobium pentoxide, *Angewandte Chemie International Edition in English* 5 (1966) 40–52.
- [120] R.P. Elliot, Columbium-oxygen system, *Transactions of American Society for Metals* 52 (1960) 990-1014.
- [121] H. Jehn und E. Olzi, High temperature solid-solubility limit and phase studies in the system tantalum-oxygen, *Journal of the Less Common Metals* 27 (1972) 297–309.

- [122] A. U. Seybolt und H. T. Sumsion, Vanadium-oxygen solid solutions, *Transactions AIME* 5 (1953) 292.
- [123] S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr, M. Schütze, Mechanism of isothermal oxidation of the intermetallic TiAl and of TiAl alloys, *Oxidation of Metals* 38 (1992) 425–464.
- [124] M.G. Froberg, *Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen: Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1994.
- [125] S. Telu, A. Patra, M. Sankaranarayana, R. Mitra, S.K. Pabi, Microstructure and cyclic oxidation behavior of W–Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 36 (2013) 191–203.
- [126] D.-G. Liu, L. Zheng, L.-M. Luo, X. Zan, J.-P. Song, Q. Xu, X.-Y. Zhu, Y.-C. Wu, An overview of oxidation-resistant tungsten alloys for nuclear fusion, *Journal of Alloys and Compounds* 765 (2018) 299–312.
- [127] M.P. Brady, P.F. Tortorelli, L.R. Walker, Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys, *Materials at High Temperatures* 17 (2000) 235–243.
- [128] C. S. Giggins und F. S. Pettit, Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000 °C and 1200 °C, *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971) 1782.
- [129] M.K. Meyer und M. Akinc, Oxidation behavior of boron-modified Mo₅Si₃ at 800°–1300°C, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 938–944.
- [130] S. Obert, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Characterisation of the oxidation and creep behaviour of novel Mo-Si-Ti alloys, *Acta Materialia* 184 (2020) 132–142.
- [131] M. Ghadyani, C. Utton, P. Tsakiroopoulos, Microstructures and isothermal oxidation of the alumina scale forming Nb_{1.7}Si_{2.4}Ti_{2.4}Al₃Hf_{0.5} and Nb_{1.3}Si_{2.4}Ti_{2.4}Al_{3.5}Hf_{0.4} alloys, *Materials* 12 (2019) 222.
- [132] S. Wang, Y. Wu, F. Gesmundo, Y. Niu, The effect of Si additions on the high-temperature oxidation of a ternary Ni–10Cr–4Al alloy in 1 atm O₂ at 900–1000 °C, *Oxidation of Metals* 69 (2008) 299–315.
- [133] S. Taniguchi, H. Juso, T. Shibata, Effect of Hf additions on the isothermal-oxidation behavior of TiAl at high temperatures, *Oxidation of Metals* 49 (1998) 325–348.
- [134] 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.
- [135] K.S. Thomas und S.K. Varma, Oxidation response of three Nb–Cr–Mo–Si–B alloys in air, *Corrosion Science* 99 (2015) 145–153.
- [136] 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.
- [137] 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.
- [138] M.P. Arbutov und V.G. Chuprina, The oxidation of niobium and the structure of niobium oxides, *Soviet Physics Journal* 8 (1965) 87–89.
- [139] T.S. Ercit, Refinement of the structure of ζ-Nb₂O₅ and its relationship to the rutile and thoreaulite structures, *Mineralogy and Petrology* 43 (1991) 217–223.
- [140] K.S. Chan, Cyclic oxidation response of multiphase niobium-based alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004) 589–597.

- [141] S.Y. Qu, Y.F. Han, J.X. Song, Y.W. Kang, Effects of Cr and Al on high temperature oxidation resistance of Nb-Si system intermetallics, *Materials Science Forum* 546-549 (2007) 1485–1488.
- [142] H. Mitsui, H. Habazaki, K. Hashimoto, S. Mrowec, The sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited Al-Ta alloys at high temperatures, *Corrosion Science* 39 (1997) 59–76.
- [143] J. Li, Y. Chen, Y. Li, Z. Bai, K. Wang, Influence of aluminium addition on oxidation resistance of Ta-W alloy, *Powder Metallurgy* 62 (2019) 322–330.
- [144] A. Jalowicka, W. Nowak, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of nickel base superalloy composition on oxidation resistance in SO₂ containing, high pO₂ environments, *Materials and Corrosion* 65 (2014) 178–187.
- [145] W.J. Nowak, B. Wierzba, J. Sieniawski, Effect of Ti and Ta on oxidation kinetic of chromia forming Ni-base superalloys in Ar-O₂-based atmosphere, *High Temperature Materials and Processes* 37 (2018) 801–806.
- [146] S.-J. Park, S.-M. Seo, Y.-S. Yoo, H.-W. Jeong, H. Jang, Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys, *Corrosion Science* 90 (2015) 305–312.
- [147] H.-S. Kim, S.-J. Park, S.-M. Seo, Y.-S. Yoo, H.-W. Jeong, H. Jang, High temperature oxidation resistance of Ni-(5~13)Co-(10~16)Cr-(5~9)W-5Al-(1~1.5)Ti-(3~6)Ta alloys, *Metals and Materials International* 22 (2016) 789–796.
- [148] R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, FeTiTaO₆: A lead-free relaxor ferroelectric based on the rutile structure, *Advanced Materials* 20 (2008) 1348–1352.
- [149] 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.
- [150] 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 and Materials Transactions A* 49 (2018) 772–781.
- [151] TA Instruments, Rubotherm series dyntherm tga Brochüre 2018, <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/DynTherm-brochure-2018.pdf>, aufgerufen am: 18.04.2022.
- [152] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [153] J. Bauch und R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, 1. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2017.
- [154] B. Butz, *Materialwissenschaftliche Transmissionselektronenmikroskopie*, Fachlaborunterlagen, Universität Siegen, interne Unterlagen, Siegen, 2018.
- [155] T. Riedl, *Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)*, <https://physik.uni-paderborn.de/lindner/forschung/eels>, aufgerufen am: 06.02.2023.
- [156] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5. Aufl., Springer, New York, 2008.
- [157] Gatan, Inc., *What is EELS?*, <https://eels.info/about/overview>, aufgerufen am: 02.09.2023.
- [158] S. Schellert, M. Weber, H.-J. Christ, C. Wiktor, B. Butz, M.C. Galetz, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, B. Gorr, Formation of rutile (Cr,Ta,Ti)O₂ oxides during

- oxidation of refractory high entropy alloys in Ta-Mo-Cr-Ti-Al system, *Corrosion Science* (2022) 110885.
- [159] J. Müller, A study on microstructures and extended defects in Ni- and Co-Base superalloys - development and application of advanced TEM techniques, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, online verfügbar: urn:nbn:de:bvb:29-opus4-73002, 2016.
- [160] S. Naka, T. Khan, Designing novel multiconstituent intermetallies: Contribution of modern alloy theory in developing engineered materials, *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997) 635–649.
- [161] L. Qin, Y. Pei, S. Li, X. Zhao, S. Gong, H. Xu, Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo containing Ni-based single crystal superalloys, *Corrosion Science* 129 (2017) 192–204.
- [162] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, and F.A. Brassart, Oxidation of molybdenum 550°C to 1700°C, *Journal of The Electrochemical* 110 (1964) 952-959.
- [163] S.P. McBride und R. Brydson, Analytical transmission electron microscopy and surface spectroscopy of ceramics: The microstructural evolution in titanium-doped chromia polycrystals as a function of sintering conditions, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 6723–6734.
- [164] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C.P. Ewels, L. Lajaunie, A complete overhaul of the electron energy-loss spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy database: eelsdb.eu, *Microscopy and Microanalysis* 22 (2016) 717–724.
- [165] 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.
- [166] A. Petersen und H. Müller-Buschbaum, Ein Beitrag über Oxide vom Typ AMO_4 ($A = Ti^{3+}, Cr^{3+}; M = Nb^{5+}, Ta^{5+}$), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 609 (1992) 51–54.
- [167] G. Sarazin, Preparation et structure de l'orthotantalate d'aluminium, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* 248 (1959) 815-817.
- [168] B. Jasper-Tönnies und H. Müller-Buschbaum, Synthese und Struktur von $AlTaO_4$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 504 (1983) 113–116.
- [169] D.N. Astrov, N.A. Kryukova, R.B. Zorin, V.A. Makarov, R.P. Ozerov, F.A. Rozhdestvenskii, V.P. Smirnov, A.M. Turchaninov, N.V. Fadeeva, Atomic and molecular ordering in $MeTaO_4$ ($Me=Ti, V, Cr, Fe$) with a rutile structure, *Physics Crystallography* 17 (1972) 1017-1023.
- [170] E. Peters und H. Müller Buschbaum, Ein Titan-Tantaloxid mit Ti^{II} : $Ti_{0,33}Ta_{0,67}O_2$ ($TiTa_2O_6$), *Zeitschrift für Naturforschung* 50b (1995) 1167–1170.
- [171] D. Guyter, The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600°C, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 194 (1991) 305–313.
- [172] W.H. Baur und A.A. Khan, Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures, *Acta Crystallographica Section B* 27 (1971) 2133–2139.
- [173] S.E. Rasmussen, Relative merits of reflection and transmission techniques in laboratory powder diffraction, *Powder Diffraction* 18 (2003) 281–284.
- [174] J. Li, G.-B. Song, M.-L. Wang, B.-S. Zhang, Study on phase relations, crystal structure and magnetic properties of $Ti_{1-x}Cr_xO_{2+d}$ system, *Acta Physica Sinica* 56 (2007) 3379–3387.

- [175] G.C. Wood und F.H. Stott, The influence of aluminum additions on the oxidation of Co-Cr alloys at 1000 and 1200°C, *Oxidation of Metals* 3 (1971) 365-398.
- [176] C.S. Giggins und F.S. Pettit, Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000 and 1200°C, *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971) 1782.
- [177] A. Chyrkin, W.G. Sloof, R. Pillai, T. Galiullin, D. Grüner, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation, *Materials at High Temperatures* 32 (2015) 102–112.
- [178] D.W. Yun, S.M. Seo, H.W. Jeong, Y.S. Yoo, The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni–Cr–W–Mo alloys, *Corrosion Science* 83 (2014) 176–188.
- [179] J. P. Kofstad, Low-pressure oxidation of tantalum at 1300°-1800°C, *Journal of The Less Common Metals* 7 (1964) 241-266.
- [180] A. Neuhaus, *Physics and Chemistry of High Pressure*. Edited by the Society of Chemical Industry, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1963.
- [181] H. Saalfeld, Strukturuntersuchungen im System Al_2O_3 — Cr_2O_3 , *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 120 (1964) 342–348.
- [182] S. Nufer, T. Gemming, C. Elsässer, S. Köstlmeier, M. Rühle, Core-hole effect in the ELNES of α - Al_2O_3 , *Ultramicroscopy* 86 (2001) 339-342.
- [183] H. Katscher, W. Kurtz, F. Schröder, H. Jehn, D. Schneider, U. Trobisch, J. Wagner (Eds.), *Mo Molybdenum*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 1989.
- [184] Y. Shida und H. Anada, The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air, *Oxid of Metals* 45 (1996) 197–219.
- [185] M.J. Murray und 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.
- [186] H.-Y. Chen und F.-H. Lu, Oxidation behavior of titanium nitride films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23 (2005) 1006–1009.
- [187] F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, T. Kikuchi, Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15 (1997) 2521–2528.
- [188] Y.G. Gogotsi, F. Porz, G. Dransfield, Oxidation behavior of monolithic TiN and TiN dispersed in ceramic matrices, *Oxidation of Metals* 39 (1993) 69–91.
- [189] 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
- [190] P. Zhang, Y. Li, Z. Chen, J. Zhang, B. Shen, Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800-1200 °C, *Vacuum* 162 (2019) 20–27.
- [191] A.S. Dorcheh, M. Schütze, M.C. Galetz, Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air, *Corrosion Science* 130 (2018) 261–269.
- [192] H. Hindam und D.P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of Metals* 18 (1982) 245–284.
- [193] P. Berthod, Oxidation and microstructural behaviors at 1200 °C of 32.5 wt.% Cr-containing Co-based alloys strengthened by HfC carbides, *Crystals* 12 (2022) 361.

- [194] E. Conrath und P. Berthod, Behavior in oxidation at 1200°C of cast Co-based, Ni-based and Fe-based alloys containing HfC carbides, ISHOC 2014, hal-03563882 (2014).
- [195] P. Kofstad und K.P. Lillerud, Chromium transport through Cr₂O₃ scales I. On lattice diffusion of chromium, *Oxidation of Metals* 17 (1982) 177–194.
- [196] L. Stratil, V. Horník, P. Dymáček, P. Roupcová, J. Svoboda, The Influence of aluminum content on oxidation resistance of new-generation ODS alloy at 1200 °C, *Metals* 10 (2020) 1478.
- [197] P.Y. Hou, The reactive element effect - past, present and future, *Materials Science Forum* 696 (2011) 39–44.
- [198] D.P. Whittle und J. Stringer, Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering* 295 (1980) 309–329.
- [199] H.J. Grabke und M. Schütze, *Oxidation of Intermetallics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998.
- [200] P. Caron und T. Khan, Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, *Aerospace Science and Technology* 3 (1999) 513–523.
- [201] VDM Metals International GmbH, Werkstoffdatenblatt Nr. 4137: VDM Alloy 602 CA Nicrofer 6025 HT, https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_602_CA.pdf, aufgerufen am: 04.03.2022.
- [202] R. Pillai, A. Chyrkin, T. Galiullin, E. Wessel, D. Grüner, W.J. Quadackers, External α -Al₂O₃ scale on Ni-base alloy 602 CA – Part II: Microstructural evolution, *Corrosion Science* 127 (2017) 27–38.
- [203] A. Soleimani-Dorcheh und M.C. Galetz, Oxidation and nitridation behavior of Cr–Si alloys in air at 1473 K, *Oxidation of Metals* 84 (2015) 73–90.
- [204] Y.F. Gu, H. Harada, Y. Ro, Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service, *JOM* 56 (2004) 28–33.
- [205] H. Johansen, G. Asai, Room-temperature ductile chromium, *Journal of The Electrochemical Society* 101 (1954) 604.
- [206] 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.
- [207] T.C. Kaspar, P.V. Sushko, M.E. Bowden, S.M. Heald, A. Papadogianni, C. Tschammer, O. Bierwagen, S.A. Chambers, Defect compensation by Cr vacancies and oxygen interstitials in Ti⁴⁺-doped Cr₂O₃ epitaxial thin films, *Physical Review B* 94 (2016) 155409.
- [208] B. Gorr, F. Müller, H.-J. Christ, T. Müller, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-based alloy 20Nb-20Mo-20Cr-20Ti-20Al with and without Si addition, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 468–477.
- [209] N. Yurchenko, E. Panina, S. Zherebtsov, G. Salishchev, N. Stepanov, Oxidation behavior of refractory AlNbTiVZr_{0.25} high-entropy alloy, *Materials* 11 (2018) 2526.
- [210] R. Gawel, Ł. Rogal, K. Przybylski, Oxidation resistance of Ti-Al-Cr-Nb-based high-entropy alloys in air at 1073 K, *Journal of Materials Engineering and Performance* 28 (2019) 4163–4170.

-
- [211] O.A. Waseem und H.J. Ryu, Combinatorial synthesis and analysis of $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{-Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{10}$ and $\text{Al}_{10}\text{CrMo}_x\text{NbTiZr}_{10}$ refractory high-entropy alloys: Oxidation behavior, *Journal of Alloys and Compounds* 828 (2020) 154427.
- [212] F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Effect of Y additions on the oxidation behaviour of novel refractory high-entropy alloy NbMoCrTiAl at 1000 °C in air, *Oxidation of Metals* 94 (2020) 147–163.
- [213] V. Raghavan, Al-Mo-Ti (Aluminum-Molybdenum-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32 (2011) 61–63.
- [214] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, *High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [215] M. Ramsperger, R.F. Singer, C. Körner, Microstructure of the nickel-base superalloy CMSX-4 fabricated by selective electron beam melting, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 1469–1480.

ANHANG

Die Reihenfolge der Themen im Anhang entspricht der Abfolge der Behandlung in der Dissertation.

A.1 Literaturdaten des Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen

Tabelle A. 1: Literaturdaten des Oxidationsverhalten von Hochentropielegierungen. Entnommen aus Ref. [115] unter der CC BY 4.0 Lizenz.

Legierung	Temperatur [°C]	Versuchsdauer [h]	Massenänderung [mg/cm ²]	Zusammensetzung der Oxidschicht	Ref.
NbCr8Mo8TaTiZr	1000	100	120	Cr ₂ O ₃ , CrNbO ₄ , Cr ₂ TiO ₅ , Cr ₂ Ti ₅ O ₁₃	[24]
NbCrMoTi10Al	1300	20	150	(Ti,Cr,Nb)O ₂ , Al ₂ O ₃	[134]
NbCrMoV10Al	1300	20	350	CrNbO ₄ , CrVNbO ₆ , V ₂ O ₅ , VO ₂ , Al ₂ O ₃	[134]
NbCrMoTiV8Al	1300	20	260	(Ti,CrNbV)O ₂ , Al ₂ O ₃	[134]
NbCrMoTiV7Al4Si	1300	20	185	(Ti,CrNbV)O ₂ , Al ₂ O ₃	[134]
WMoCrTiAl	1000	40	8	Rutil (TiO ₂), Al ₂ (WO ₄) ₃ Korund (Cr ₂ O ₃ ,Al ₂ O ₃),	[99]
NbMoCrTiAl	900, 1000, 1100	48	1 (900°C), 9 (1000°C), 8 (1100°C)	Rutil (TiO ₂), Korund (Cr ₂ O ₃ ,Al ₂ O ₃) (1000°C)	[208]
NbMoCrTiAl1Si	900, 1000, 1100	48	5 (1000°C)	Rutil (TiO ₂), Korund (Cr ₂ O ₃ ,Al ₂ O ₃) (1000°C)	[208]
TaMoCrTiAl	500, 900- 1100, 1300-	12-300	0,4 (900°C, 48h), 3,5 (1000°C, 300h),	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrTaO ₄ (1000°C)	[41, 50, 208]

	1500		10 (1500°C, 12h)		
TaMoCrTiAl1Si	900, 1000, 1100	48	0,6 (900°C), 1,2 (1000°C), 3,7 (1100°C)	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrTaO ₄ (1000°C)	[97]
NbTiZrV	1000	100	Komplett oxidiert nach 8h	TiNb ₂ O ₇ , TiO ₂ , Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ , V ₂ O ₅	[23]
NbTiZrCr	1000	100	100	NbCrO ₄	[23]
TiZrNbHfTa	700, 900, 1100, 1300	100	Pesting (700°C, 75h), Komplett oxidiert (1300°C)	Komplexe Mischoxide	[44]
8AlTiZrNbHfTa	700, 900, 1100, 1300	100	13 (700°C), Komplett oxidiert (1300°C)	Komplexe Mischoxide	[44]
AlTiZrNbHfTa	700, 900, 1100, 1300	100	10 (700°C), Komplett oxidiert (1300°C)	Komplexe Mischoxide	[44]
AlNbTiZr	600- 1000	3, 50	2,5 (600°C, 3h), 14 (1000°C, 3h)	AlNbO ₄ , Ti ₂ ZrO ₆ , TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , NbO (1000°C)	[39]
10Hf10Nb10Ta30Ti 20Zr	600- 1100	5	Pesting (600- 1000°C), 0,38 (1000°C), ~ 0 (1100°C)	(Ti _{1,5} Ta _{0,5} Nb _{0,5} Hf _{0,5} Zr)O ₈ , NbZrO ₁₇ , Nb ₂ TiO ₇ (1100°C)	[40]
Al20Cr10Mo10Nb20 Ti20Zr20	1000	20	21	–	[38]
Al30Cr10Nb20	1000	20	20	ZrTiO ₄ , CrNbO ₄ ,	[38]

Ti20Zr20				AlNbO ₄	
Al10Cr30Nb20 Ti20Zr20	1000	20	39	–	[38]
AlNbTiV5Zr	600–900	100, 50 (900°C)	7 (600°C, 100h), 220 (900°C, 50h)	TiNb ₂ O ₇ , AlNbO ₄ , Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ (900°C)	[209]
CrMoNbTaV	900- 1100	25	33 (900°C), 43 (1000°C), 10 (1100°C)	Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ , CrTaO ₄ , Ta ₉ VO ₂₅ , Nb ₉ VO ₂₅ , TaO, CrNbO ₄ (1000°C)	[25]
Al20Nb30Ta10 Ti30Zr10	1000	100	50	NbAlO ₄ , ZrO ₂ , Ti ₇ Al ₂ O ₁₅ , Ta ₂ Nb ₄ O ₁₅ , TiO ₂	[117]
Al20Cr25Nb20 Ti20Zr15	800	24	21	TiO ₂ , NbO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZrTiO ₄ , CrNbO ₄	[210]
Al20Cr25Nb19 Ti20Zr15Y1	800	24	9	TiO ₂ , NbO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZrTiO ₄ , CrNbO ₄	[210]
13,4Ta20,3Mo15,2Nb 25,2Cr5,4Ti17,6Al 2,9Si	1000– 1400	100, 200	6,5 (1000°C, 200h), 18 (1400°C, 100h)	CrTaO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Mullit (1400°C)	[45, 165]
NbZrTiCrAl	800, 1000, 1200	50	10 (800°C) 50 (1000°C) 180 (1200°C)	CrNbO ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrNbO ₇ (1000°C)	[190]
Nb23,8Si23,4Ti35,9Al 3,3Hf	800, 1200	100	0,7 (800°C) 1,5 (1200°C)	(Ti _{0,95} Nb _{0,048})O ₂ , (Ti _{0,95} Nb _{0,95})O ₄ , HfO ₂ , TiNb ₂ O ₇ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ , SiO ₂ , TiAl ₂ O ₅ , α-Al ₂ O ₃ (1200°C)	[131]
TaMoCrAl	1000	100	Komplett oxidiert	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CrTaO ₄ , Ta ₂ O ₅	[41]
NbMoCrAl	1000	100	Komplett oxidiert	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂	[41]

NbCrVWTa	600, 800– 1000, 1200, 1400	24	140 (800°C) 320 (1000°C) 300 (1400°C)	Nb-, Cr, V-, W- Oxide, Ta-Oxide (1200°C)	[189]
Al10CrNbTiZr10	1000	50	24	CrNbO ₄ , Al ₂ O ₃ , AlTiO ₅	[211]
NbMoCrTiAl1Y	1000	48	25 (1000°C)	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CrNbO ₄ , YNbO ₄ (1000°C, 24h)	[212]
TaMoCrTi	1000	5	0,9	TiO ₂ , CrTaO ₄ , MoTiTa ₈ O ₂₅	[113]
TaMoTiAl	1000	5	2,5	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MoTiTa ₈ O ₂₅	[113]
TaMoTi	1000	5	22	TiO ₂ , MoTiTa ₈ O ₂₅	[113]

Tabelle A. 2: Einfluss der einzelnen Elemente auf das Oxidationsverhalten in Hochentropielegierungen sowie der Konzentrationsbereich der Elemente in den bisherigen untersuchten Legierungen. Entnommen aus Ref. [115] unter der CC BY 4.0.

Element	Positiver Einfluss auf das Oxidationsverhalten	Negativer Einfluss auf das Oxidationsverhalten	Konzentrationsbereich: Minimale [Min.] und maximale [Max.] Konzentrationen
Ta	<ul style="list-style-type: none"> - Erhöht die für die Bildung von Nb₂O₅ erforderliche Temperatur [117] - CrTaO₄-Bildner [45,50] 		Min: 10 At.% [24] Max: 33,4 At. % [113]
Ti	<ul style="list-style-type: none"> - Unterstützt die Bildung von komplexen Oxiden mit hoher Löslichkeit verschiedener Metallkationen [41,134] 		Min: 5,4 At.% [45,165] Max: 37,5 At.% [40]
Al	Al ₂ O ₃ -Bildner reduziert die Oxidationskinetik [38]		Min: 8,62 At.% [134] Max: 35 At. % [131]
Cr	<ul style="list-style-type: none"> - Cr₂O₃- and CrTaO₄-Bildner [41] - Unterstützt die Umwandlung von Nb₂O₅ durch die Bildung von NbCrO₄ [23] 		Min: 10 At.% [38] Max: 30 At. % [38]
Si	<ul style="list-style-type: none"> - Verhindert die Bildung von V-Oxiden - Begünstigt die Bildung von Al₂O₃ Oxidschichten [134] - Reduziert Nitrierung [45] 		Min: 1 At.% [208] Max: 24 At.% [131]
Y	Verbessert die Haftung der Oxidschicht [212]		Min: 0,5 At.% [212] Max: 1 At. % [210]
Hf		Begünstigt das Pesting [40]	Min: 4 At.%[131] Max: 20 At.% [44]

Element	Positiver Einfluss auf das Oxidationsverhalten	Negativer Einfluss auf das Oxidationsverhalten	Konzentrationsbereich: Minimale [Min.] und maximale [Max.] Konzentrationen
Mo		Volatiles MoO ₃ über 795°C [38,41]	Min: 10 At.% [24] Max: 33,4 At. % [113]
Nb		Bildet polymorphe Oxide [41]	Min: 12,5 At. % [40] Max: 30 At. % [117]
V		Flüssiges V ₂ O ₅ über 678°C [134,209]	Min: 17,24 At.% [134] Max: 25 At. % [23]
W		Volatiles WO ₃ über 1000°C [99]	20 At. % [99]
Zr		- Bildet schnell wachsendes ZrO ₂ - Begünstigt das Pesting durch Erhöhung des Volumens der Oxide [40]	Min: 5,9 At.% [209] Max: 25 At.% [23,39,40]

A. 2 Analyse der Referenz-Oxide

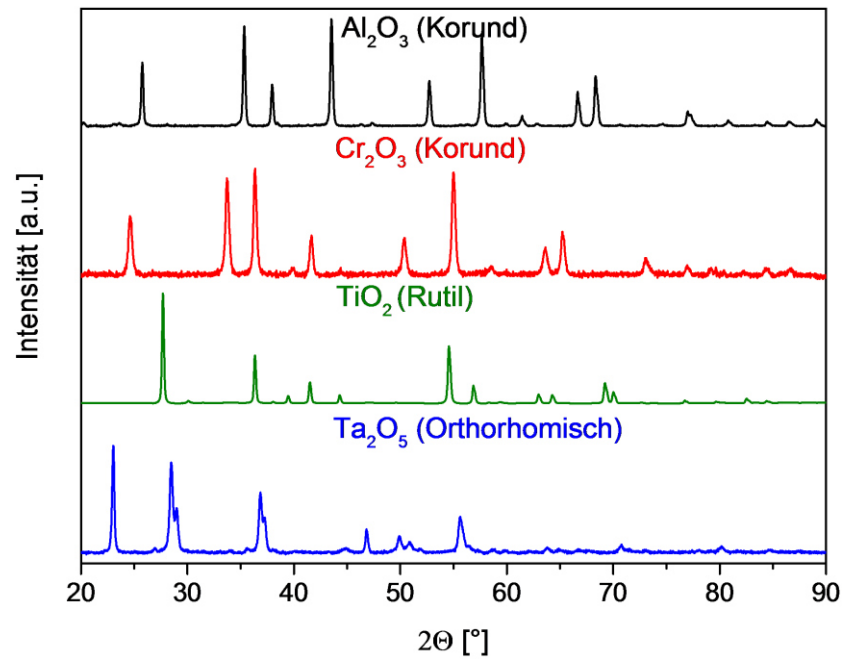


Abbildung A. 1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Oxid-Pulver Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, und Ta₂O₅.

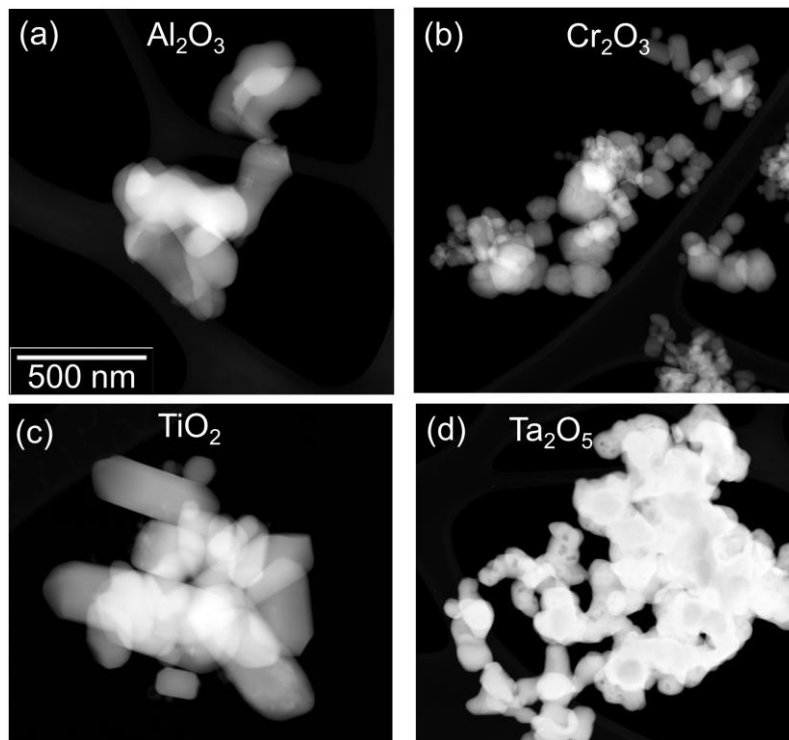


Abbildung A. 2: HAADF-STEM-Aufnahme der Oxid-Pulver: (a) Al₂O₃, (b) Cr₂O₃, (c) TiO₂, (d) Ta₂O₅.

A. 3 Theoretische Betrachtung der Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al

Thermodynamische Berechnungen im Phasengleichgewicht wurden durchgeführt, um die auftretenden Phasen abzuschätzen und zur qualitativen Betrachtung der Phasenanteile in den Element-reduzierten Legierungsserien. Zudem dienen die thermodynamischen Berechnungen dazu, die kritischen Konzentrationen zur Unterdrückung der Cr_2Ta -Laves-Phase und zur Stabilisierung einer zweiphasigen Mikrostruktur (A2- und B2-Phase) zu bestimmen. Die Berechnungen erfolgten mit der Software FactSage V8.2 und einer hauseigenen Datenbank, basierend auf der FRAN-Datenbank (einschließlich Mo, Cr, Ti und Al) von GTT-Technologies (Deutschland), welche in Vorarbeiten um die Elemente Nb und Ta erweitert wurde [46].

Da in dieser Arbeit nur Legierungen nach einer Wärmebehandlung bei $1500^\circ\text{C}/20\text{h}$ untersucht worden sind, befinden sich die Legierungen noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht; daher können die berechneten Phasenanteil nicht als quantitativ bewertet werden.

Es wurde für jede Legierungsserie ausgehend von der Referenzlegierung TaMoCrTiAl die Konzentration eines Elements in 5 At.-%-Schritten reduziert. Die Temperaturschrittweite bei den thermodynamischen Berechnungen betrug 25K. Für weitere Informationen zu der erweiterten Datenbank sowie zur angewandten CALPHAD Berechnungsmethode wird auf Ref [46] verwiesen.

Zur Verringerung des Phasenanteils der Laves-Phase (Cr_2Ta) erscheint die Reduktion der Elementkonzentrationen von Cr und Ta als sinnvoll. F. Müller führte für die Legierungen $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0$ At.%) Gleichgewichtsberechnungen mittels der thermodynamischen Datenbank für 700°C durch und demonstrierte, dass sich die Laves-Phase effektiv durch die Verringerung der Cr-Konzentration reduzieren lässt und dass unter 5 At.-% die Laves-Phase vollständig unterdrückt wird [46]. In Abbildung A. 3 sind die berechneten Phasenanteile der Laves-Phase in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration [46] sowie der Ta-Konzentration im Ta-Mo-Cr-Ti-Al System bei 700°C dargestellt. Der direkte Vergleich zeigt, dass die Reduzierung der Cr-Konzentration aufgrund der Stöchiometrie von Cr_2Ta effektiver ist. Die Bildung der Laves-Phase ist ab einer Ta-Konzentration von über 5 At.-% thermodynamisch möglich.

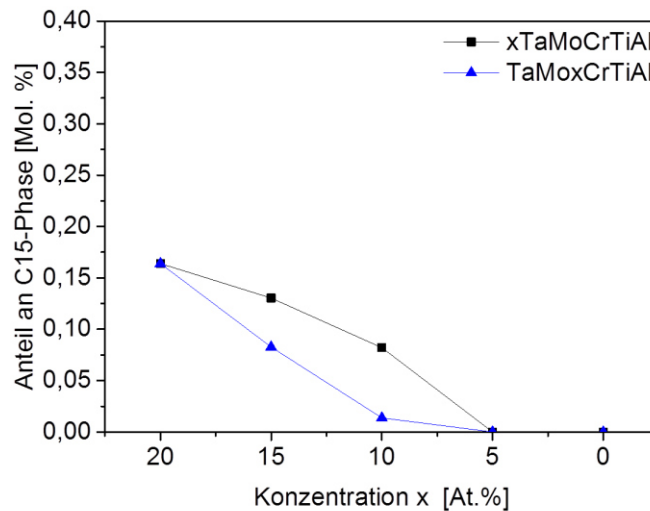


Abbildung A. 3: Thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile der Laves-Phase Cr_2Ta (C15 Strukturbericht) bei 700°C in Abhängigkeit von der Cr- bzw. Ta-Konzentration der Legierungen $\text{TaMo}_x\text{CrTiAl}$ bzw. $x\text{TaMoCrTiAl}$ unter Verwendung der Software FactSage. Die berechneten Werte der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration sind aus Ref. [46] entnommen

Des Weiteren offenbaren die thermodynamischen Berechnungen, dass eine Reduzierung des Elementes Mo im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al den Laves-Phasenanteil erhöht (Abbildung A. 4 (a)). Aufgrund der Herausnahme des krz-Elements wird der Elementanteil der Laves-Phase-bildenden Elemente erhöht und gleichzeitig der Anteil der krz-Elemente, welche die krz-Phase in der Legierung stabilisieren, verringert. Dadurch könnte der höhere Phasenanteil an Laves-Phase erklärt werden.

Eine Reduzierung der Ti-Konzentration führt ebenfalls zu einem höheren Laves-Phasenanteil. Zudem tritt nach den Gleichgewichtsberechnungen die A15-Phase (Mo_3Al) bei einer Ti-Konzentration von weniger als 10 At.% auf (Abbildung A. 4 (b)). Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die A15-Phase (Mo_3Al) in der TaMoCrAl-Legierung durch die Zugabe von Ti unterdrückt werden kann [41]. Es wird vermutet, dass der hohe Mo Anteil in der TaMoCrAl-Legierung verantwortlich für die A15-Phasen-bildung ist [41]. Dass Ti eine entscheidende Rolle bei der Unterdrückung der Mo_3Al Phase spielt, zeigt V. Raghavan durch Variation des Ti-Gehalts im System Ti-Al-Mo mittels thermodynamischer Berechnungen. Die Berechnungen bei 1267°C ergeben, dass sich durch die Zugabe von 10 At.% Ti die A15-Phase (Mo_3Al) unterdrücken lässt ($42\text{Mo}-10\text{Ti}-48\text{Al}$ (At.%)) [213].

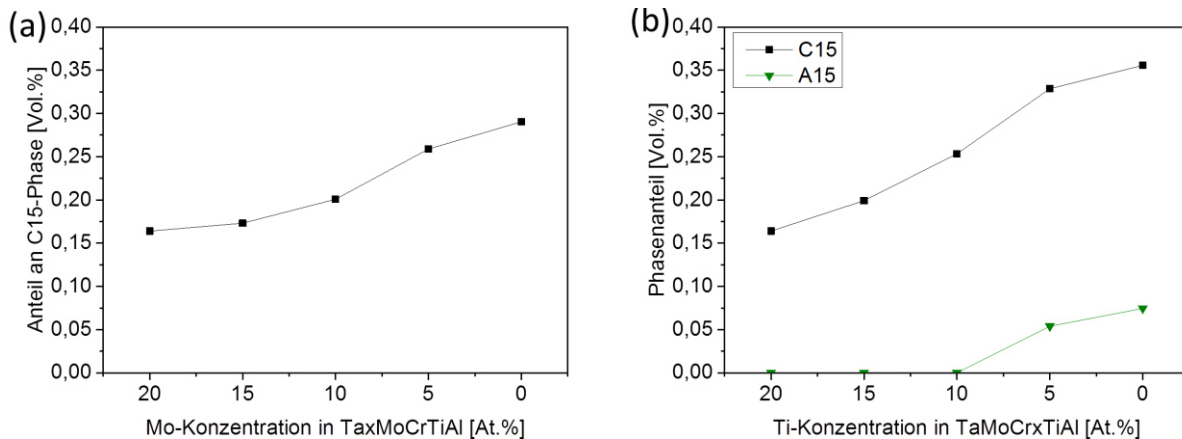


Abbildung A. 4: Thermodynamische Berechnungen unter Verwendung der Software FactSage im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al bei der Temperatur von 700°C: (a) Berechneter Phasenanteil der Laves-Phase (Cr₂Ta) (C15 Strukturbericht) in Abhängigkeit von der Mo-Konzentration; (b) berechnete Phasenanteile der Laves-Phase (Cr₂Ta) (C15 Strukturbericht) und der A15-Phase (A15 Strukturbericht) in Abhängigkeit von der Ti-Konzentration.

Auf Basis thermodynamischer Berechnungen wurde in vorherigen Arbeiten herausgearbeitet, dass das Element Al in binären Verbindungen mit der B2-Phase die niedrigste freie Bildungsenthalpie besitzt und somit am meisten zur Stabilisierung der B2-Phase beiträgt [46]. Die Berechnungen ergeben für die Legierungsserie TaMoCrTi_xAl unterschiedliche Phasenübergänge je nach Al-Konzentration. Zur visuellen Bewertung ist in Abbildung A. 5 ein quasibinäres Phasendiagramm mit einer Variation der Konzentration von Al von 20 bis 0 At. % dargestellt. Die Laves-Phase wird aufgrund ihres geringen Einflusses auf die untersuchten Phasenübergänge nicht weiter betrachtet [48,94]. Für die TaMoCrTiAl-Legierung und die TaMoCrTi₁₅Al-Legierung wird ein Phasenübergang von der Hochtemperaturphase A2 zu der Niedertemperaturphase B2 bei 1060°C bzw. bei 910°C vorhergesagt. Die Berechnungen verdeutlichen, dass sich durch die Reduzierung der Al-Konzentration im System Ta-Mo-Cr-Ti-Al ein Zweiphasengebiet erschließt. Das Zweiphasengebiet liegt unterhalb der Hochtemperatur A2-Phase und erstreckt sich von einer Al-Konzentration $x < 2,5$ At.% bis 12,5 At.%. Jedoch wird gemäß des Phasendiagramms oberhalb einer Al-Konzentration von 7,5 At.% im mittleren Temperaturbereich eine einphasige B2-Kristallstruktur erwartet. Im Falle der TaMoCrTi₁₀Al werden somit zwei Phasenübergänge errechnet: einer von A2 zu B2, sowie einer von B2 zu A2 + B2. Für die TaMoCrTi₅Al-Legierung wird ein Phasenübergang von A2 zu A2 + B2 hervorgesagt. Unterhalb von 2,5 At.% Al ist ein Tieftemperatur-Phasenübergang nicht zu erwarten, obwohl er bei Temperaturen unterhalb des berechneten Bereichs auftreten könnte. Dies wurde mit der Al-freien und Cr-reduzierten Legierung TaMoTi₈Cr verifiziert [48].

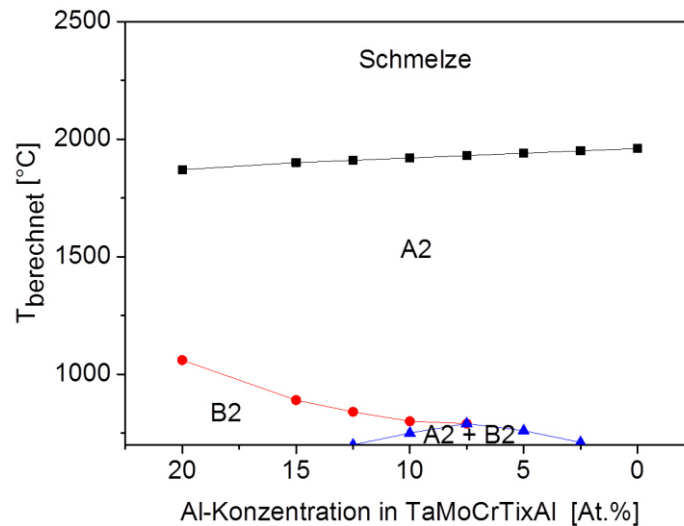


Abbildung A. 5: Berechnetes quasibinäres Phasendiagramm in Abhängigkeit von der Temperatur und der Al-Konzentration der Legierungsserie TaMoCrTixAl im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al.

Aufgrund der Restriktionen der Gültigkeit thermodynamischer Berechnungen kann keine endgültige Aussage über die Art der Matrix und der Ausscheidungen getroffen werden. Die Berechnungen geben lediglich Hinweise auf die Tendenz und veranschaulichen die möglichen Phasenübergänge. Der physikalische Ablauf der Reaktion ist jedoch nicht sicher. Innerhalb dieses Systems sind prinzipiell mehrere Sequenzen möglich, die zu einem ähnlichen Gefüge bei Raumtemperatur führen können [48]. Es sei anzumerken, dass die thermodynamischen Berechnungen im thermodynamischen Gleichgewicht nur die Modifikation der C15 Laves-Phase prognostizieren, allerdings lässt sich experimentell im Legierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al nach der Wärmebehandlung bei 1500 $^{\circ}\text{C}$ /20h und einer Abkühlrate von 250K/h die Laves-Phase mit dem Strukturbericht C14 nachweisen. F. Müller schlussfolgert auf Basis von Auslagerungsversuchen an TaMoCrTiAl, dass die C14- sowie die C36-Modifikation metastabile Phasen sind, welche sich während des Abkühlvorgangs bilden. Vermutlich sind Langzeitauslagerungsversuche bei der berechneten Temperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ von mehr als 800h für die vollständige Umwandlung in die stabile Laves-Phase mit C15-Struktur notwendig.

A. 4 Mikrostrukturanalysen der Legierungen

A. 4.1 Legierungsserie der Ta-Reduzierung $x\text{TaMoCrTiAl}$

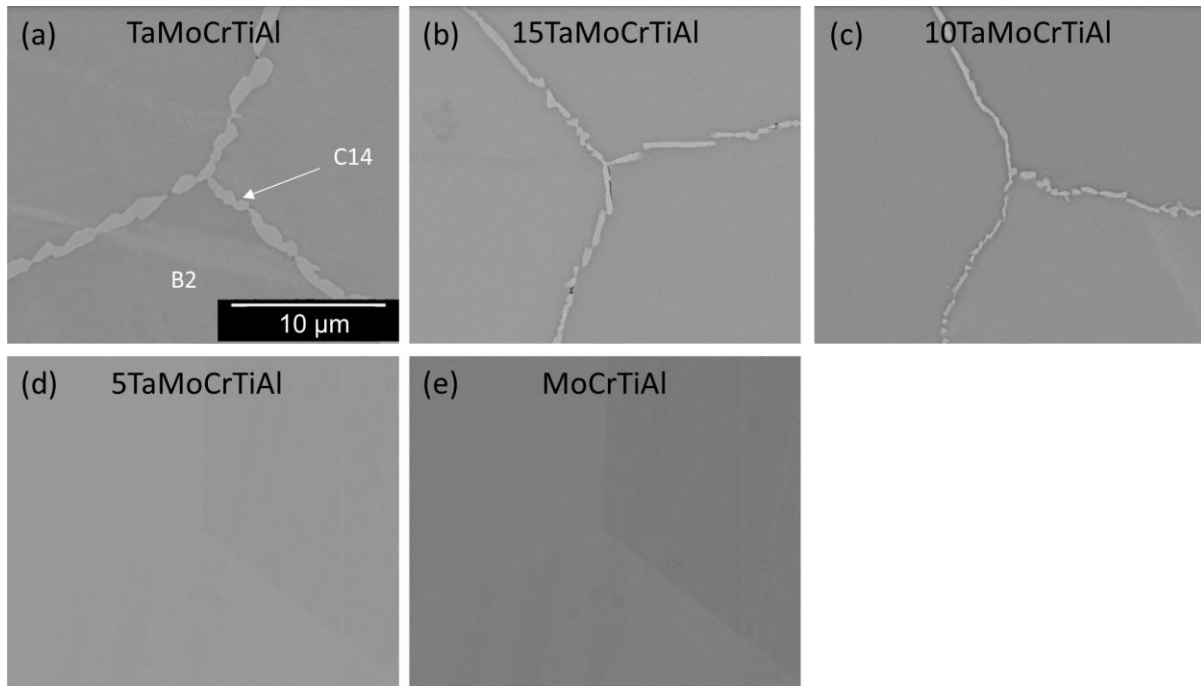


Abbildung A. 6: BSE-REM-Mikrostrukturaufnahmen von den Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$: (a) TaMoCrTiAl , (b) 15TaMoCrTiAl , (c) 10TaMoCrTiAl , (d) 5TaMoCrTiAl , (e) MoCrTiAl .

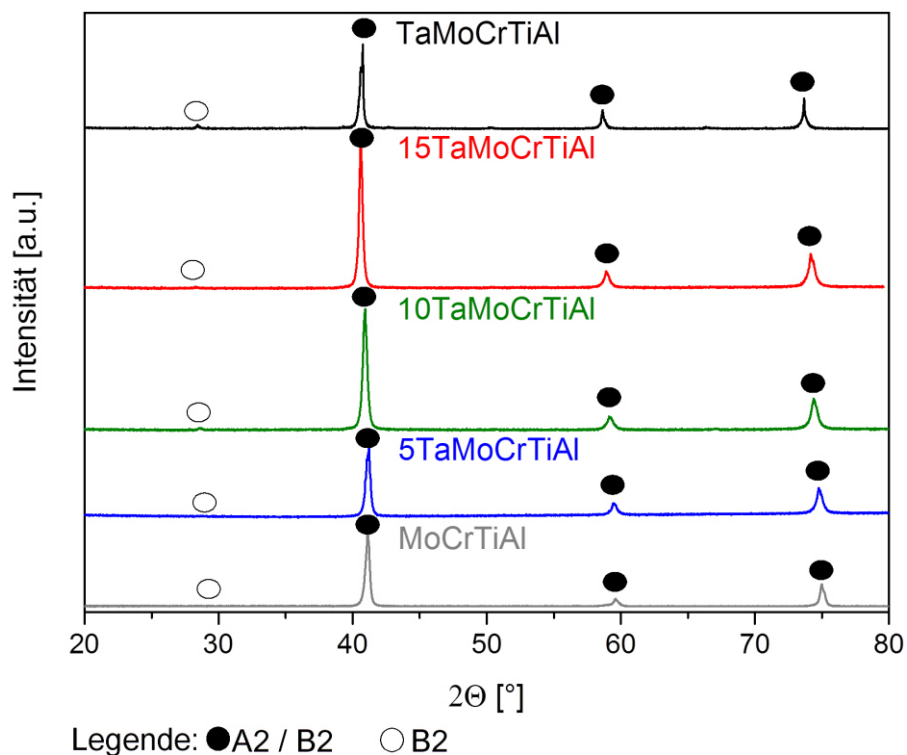


Abbildung A. 7: Röntgenpulverdiffraktogramme der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5, 0$ At.%) nach der Wärmebehandlung bei $1500^\circ\text{C}/20\text{h}$.

A. 4.2 Legierungsserie der Cr-Reduzierung TaMoxCrTiAl

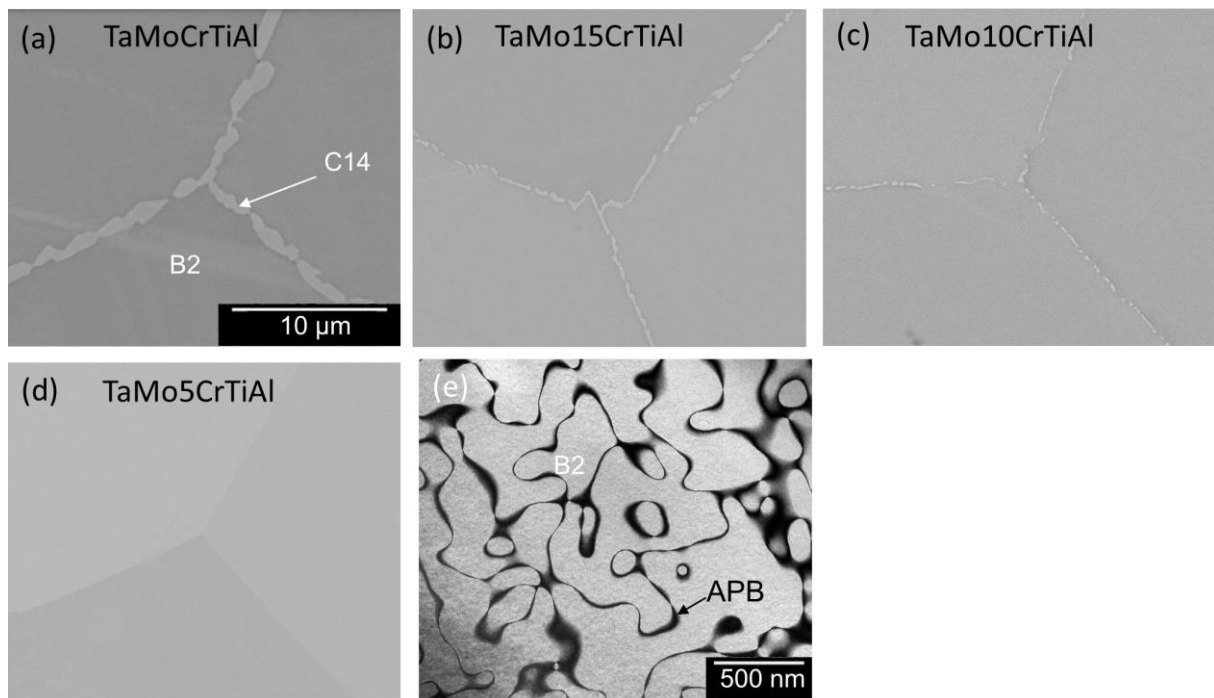


Abbildung A. 8: Mikrostrukturanalyse der Legierungen der Legierungsserie TaMoxCrTiAl nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h: (a)-(d) BSE-REM-Aufnahmen: (a) TaMoCrTiAl, (b) TaMo15CrTiAl, (c) TaMo10CrTiAl, (d) TaMo5CrTiAl, (e) DF-TEM-Aufnahme der TaMo5CrTiAl-Legierungen unter Verwendung des Überstrukturreflexes (001) in der ZA [001].

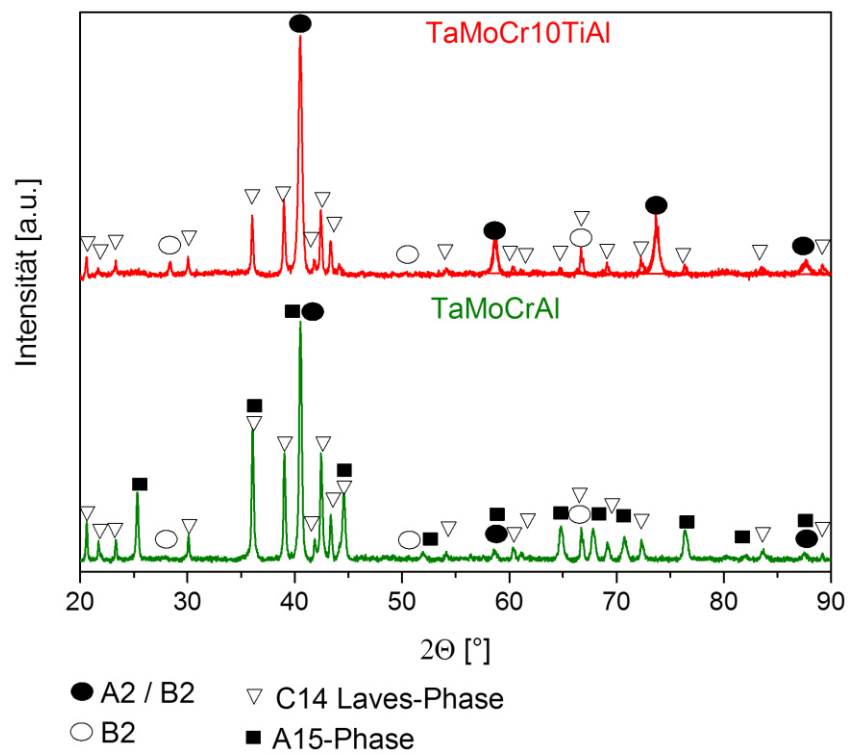
A. 4.3 Legierungsserie der Ti-Reduzierung TaMoCr_xTiAl

Abbildung A. 9: Röntgenpulverdiffraktogramme der Legierungen TaMoCr₁₀TiAl und TaMoCrAl nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h.

A. 4.4 Mo-freie Legierung TaCrTiAl

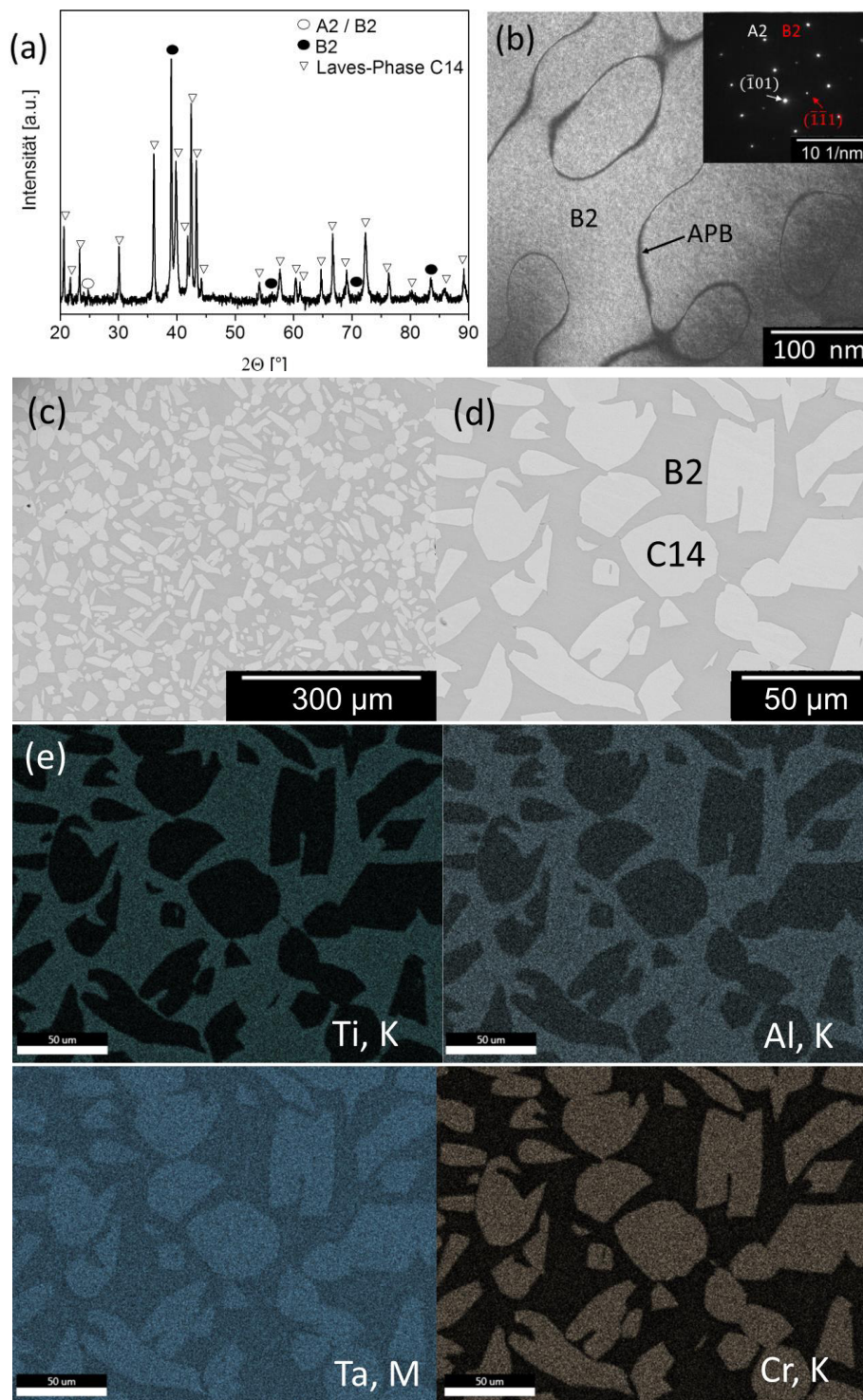


Abbildung A. 10: Mikrostrukturanalyse der TaCrTiAl-Legierung nach der Wärmebehandlung bei $1500^{\circ}\text{C}/20\text{h}$: (a) Röntgenpulverdiffraktogramm, (b) DF-TEM-Aufnahme unter Verwendung des B2-Überstrukturreflexes $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ in der ZA $[011]$ und SAD-TEM-Aufnahme der ZA $[011]$ als Bildeinsatz, (c-d) BSE-REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen und (e) REM-EDS-Elementverteilungsbilder der BSE-REM-Aufnahme in (d).

Tabelle A. 3: REM-EDS-Messergebnisse der chemischen Zusammensetzung (At.%) der einzelnen Phasen in der TaCrTiAl-Legierung.

Phase	Volumen- anteil [Vol.%]	Chemische Zusammensetzung [At.%]				
		Ta	Mo	Cr	Ti	Al
Matrix B2	53,4	13,6	-	11,3	46,1	29,0
Laves-Phase C14	46,6	29,3	-	46,6	10,6	13,5

A. 4.4 XRD-Gitterparameter der Legierungsreihen $x\text{TaMoCrTiAl}$, TaMoxCrTiAl und TaMoCrTixAl

Tabelle A. 4: XRD-Messergebnisse der Gitterparameter der krz-Kristallstruktur der Legierungsreihen $x\text{TaMoCrTiAl}$, TaMoxCrTiAl und TaMoCrTixAl .

Legierung	Gitterparameter a [Å]
TaMoCrTiAl	3,152
$x\text{TaMoCrTiAl}$	
15TaMoCrTiAl	3,136
10TaMoCrTiAl	3,123
5TaMoCrTiAl	3,111
MoCrTiAl	3,100
TaMoxCrTiAl	
TaMo15CrTiAl	3,162
TaMo10CrTiAl	3,173
TaMo5CrTiAl	3,188
TaMoCrTixAl	
TaMoCrTi15Al	3,148
TaMoCrTi10Al	3,145
TaMoCrTi5Al	3,142

A. 5 Ergänzende Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Legierungen

A. 5.1 Legierungsserie der Ti-Reduzierung

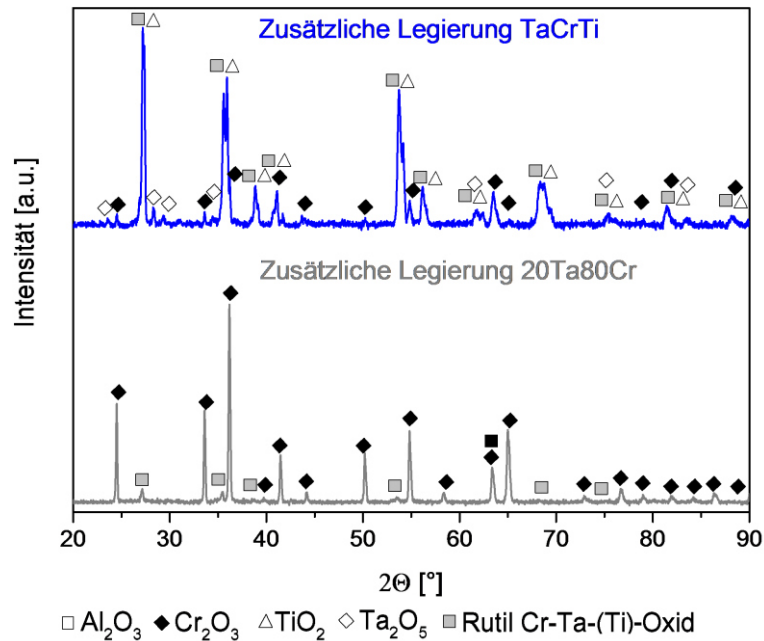


Abbildung A. 11: Röntgendiffraktogramme der zusätzlichen Legierungen TaCrTi und 20Ta80Cr nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

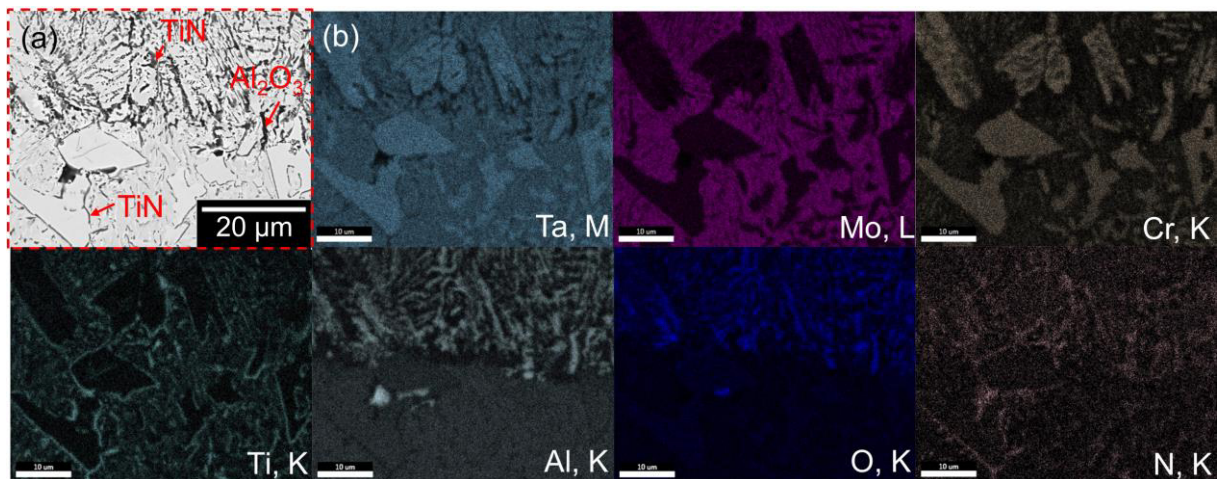


Abbildung A. 12: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten TaMoCr10TiAl-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) die dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).

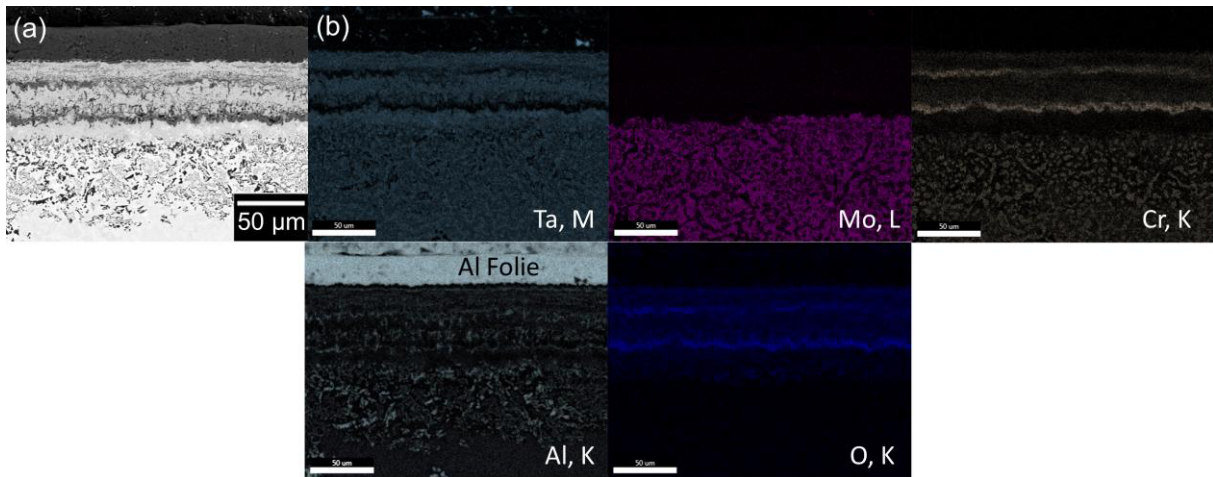


Abbildung A. 13: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten TaMoCrAl-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) die dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).

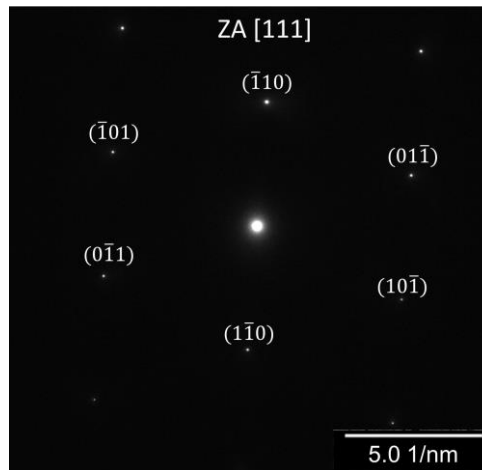


Abbildung A. 14: SAD-TEM-Aufnahme (in [111] Zonenachse) des gebildeten Cr-Ta-(Ti)-Oxids der TaMoCrTiAl-Legierung nach nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft.

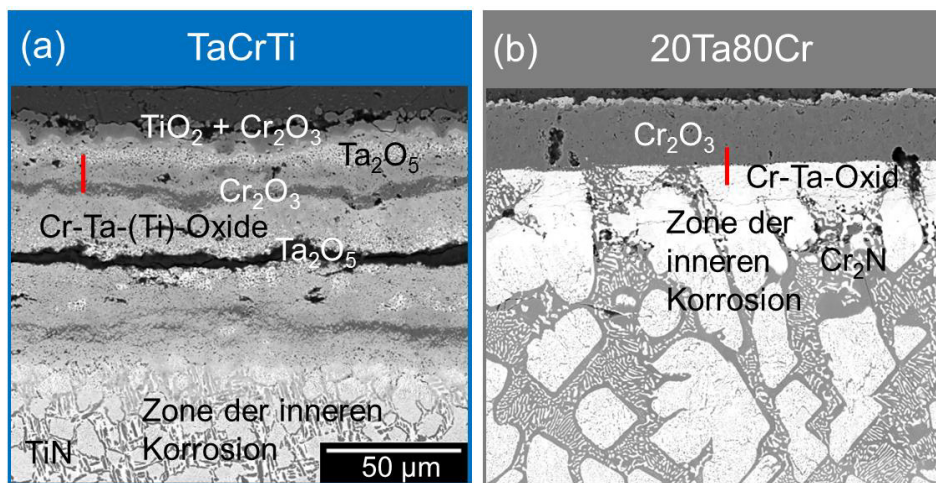
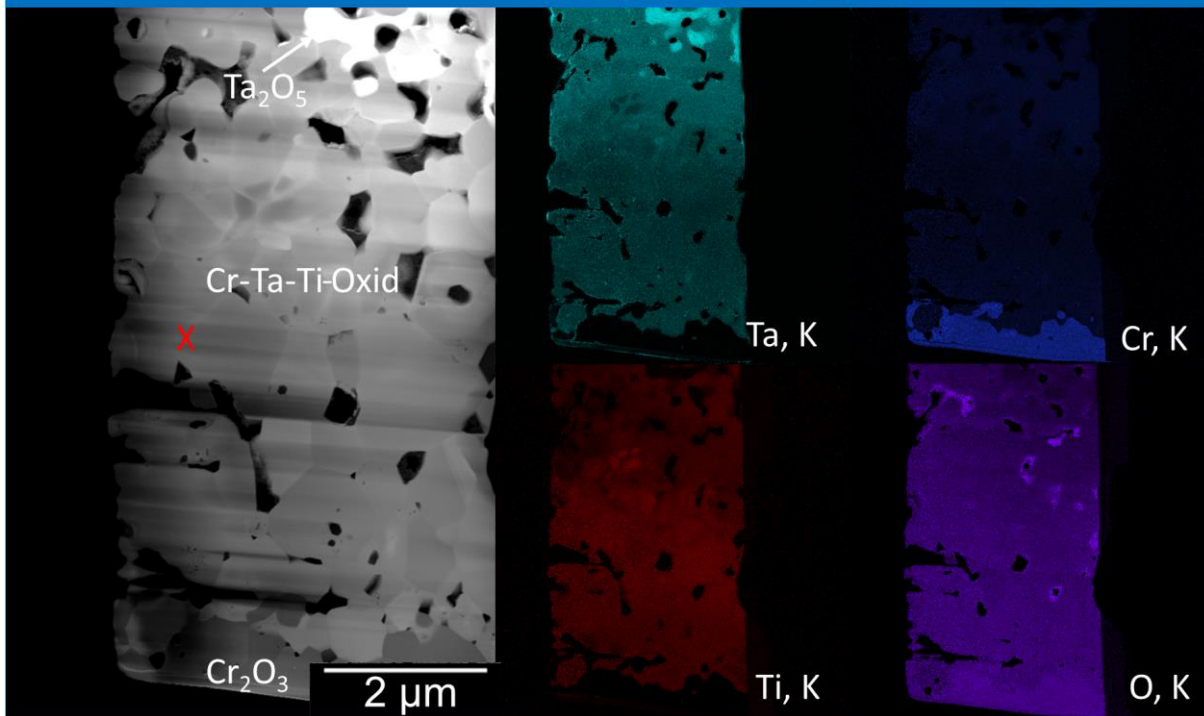


Abbildung A. 15: BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 24h bei 1200°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) TaCrTi und (b) 20Ta80Cr.

(a) Zusätzliche Legierung TaCrTi



(b) Zusätzliche Legierung 20Ta80Cr

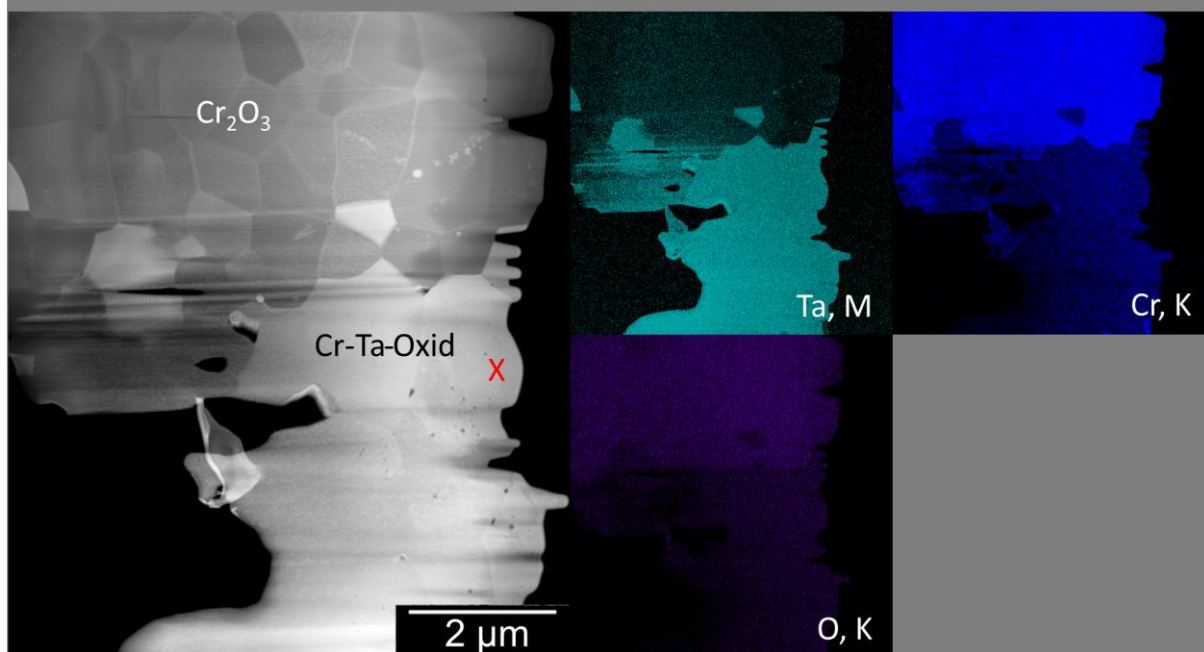


Abbildung A. 16: HAADF-STEM-Aufnahmen mit entsprechenden STEM-EDS-Elementverteilungsbildern von herausgelösten TEM-Lamellen aus rutilen Cr-Ta-(Ti)-Oxidschichten der zusätzlichen Legierungen nach nach 24-stündiger Oxidation bei 1200°C in Luft: (a) TaCrTi, (b) 20Ta80Cr. Das X markiert den Aufnahmeort der EELS-Spektren.

A. 5.2 Legierungsserie der Ta-Reduzierung

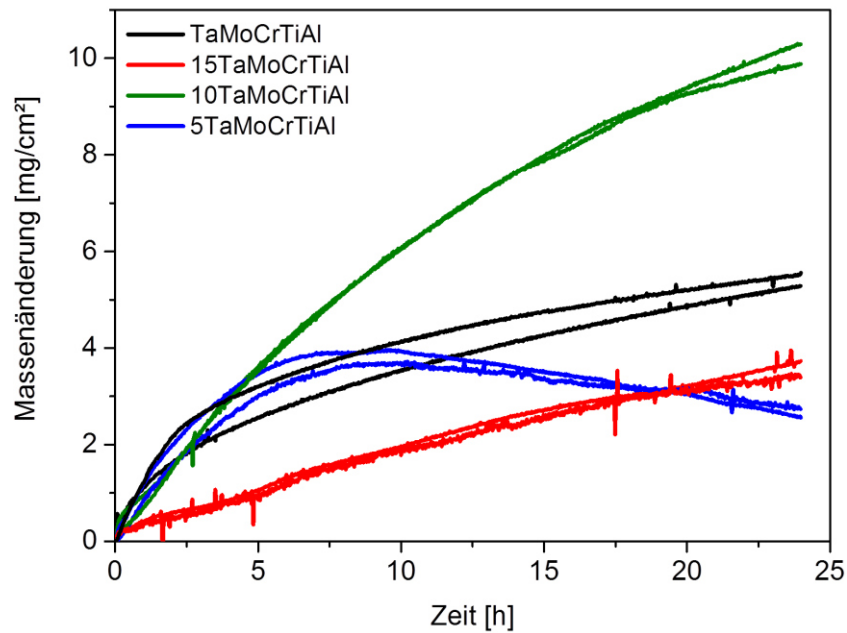


Abbildung A. 17: Nachweis der Reproduzierbarkeit der für 24h bei 1200°C in Luft gewonnenen Ergebnisse an der Legierungen der Legierungsserie $x\text{TaMoCrTiAl}$ ($x = 20, 15, 10, 5$ At.%) durch jeweils einmalige Wiederholung der TGA-Versuche.

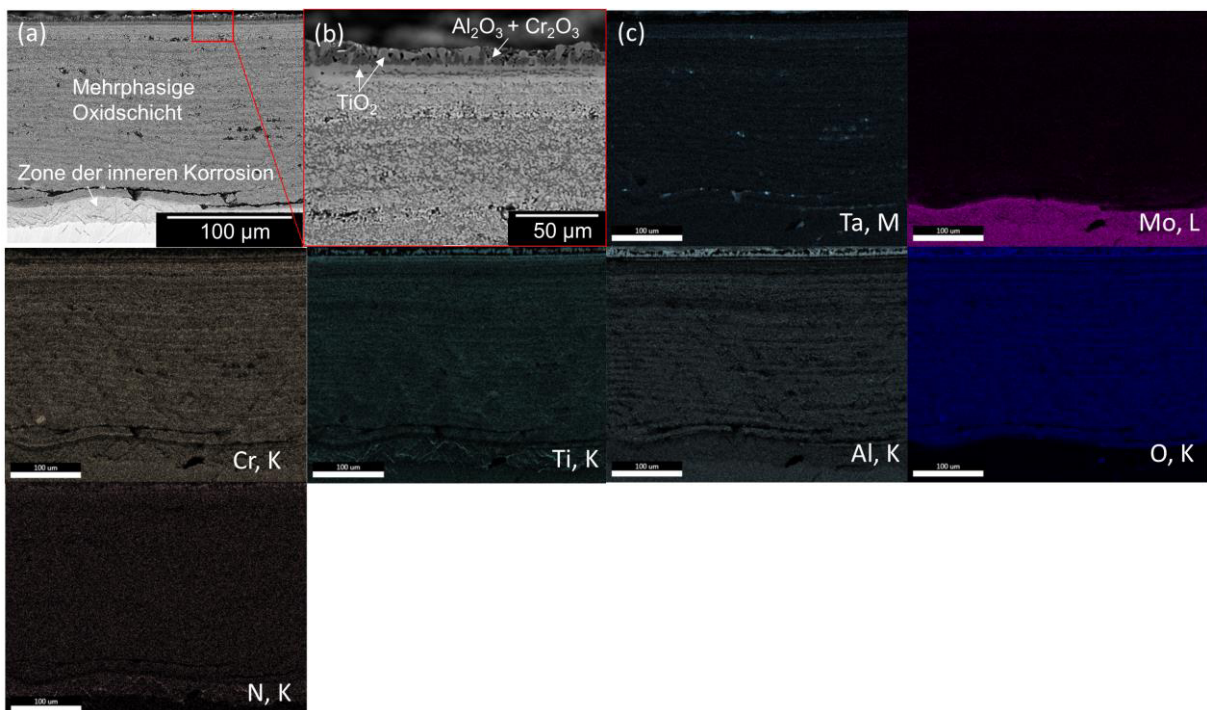


Abbildung A. 18: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten 5TaMoCrTiAl-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) vergrößerte BSE-REM-Aufnahme des rot umrahmten Bereichs in (a), (c) die dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (b).

A. 5.3 Methode zur Bestimmung des Mo Massenverlustes aufgrund der Verdampfung von MoO_3

Die Methode zur Bestimmung des Massenverlustes basiert auf dem von Azim et al. in Ref. [65] beschriebenen Berechnungsansatz, der zur Quantifizierung des durch die Oxidation betroffenen Materials angewendet wurde. Auf diese Weise können die TGA-Daten, welche sich aus der Summe der positiven (Sauerstoffaufnahme) und negativen Beiträge (Oxidverdampfung) zusammensetzen, unter Berücksichtigung der negativen Massenänderung aufgrund des Massenverlustes von Refraktärmetallen infolge der Verdampfung ihrer Oxide korrigiert werden.

Der Grundgedanke dieser Methode basiert auf der Bestimmung des Volumens in der ursprünglichen Probe, in der Mo zu MoO_3 oxidiert und schließlich durch die Oxidschicht entweicht. Mittels eines FIB-Marker-Experiments wurde nachgewiesen, dass die Wachstumsrichtung der Oxidschicht in Bezug zur ursprünglichen Oberfläche nach innen gerichtet ist. Das Volumen der nach innen gewachsenen Oxidschicht stellt das Volumen des Mo-freien Teils der oxidierten Probe dar. Dieses zu bestimmende Volumen ist in Abbildung A. 19 schematisch in einem mittleren Blauton dargestellt und wird durch die ursprüngliche Oberfläche und die Grenzfläche Oxidschicht/Substrat (unterhalb derer die Nominalkonzentration von Mo vorliegt) definiert.

Unter Berücksichtigung des Molanteils von Mo in der Legierung kann das Gewicht von Mo in diesem Volumen bestimmt werden, welches demzufolge der Menge entspricht, die während der Oxidation durch die Verdampfung von MoO_3 entweicht.

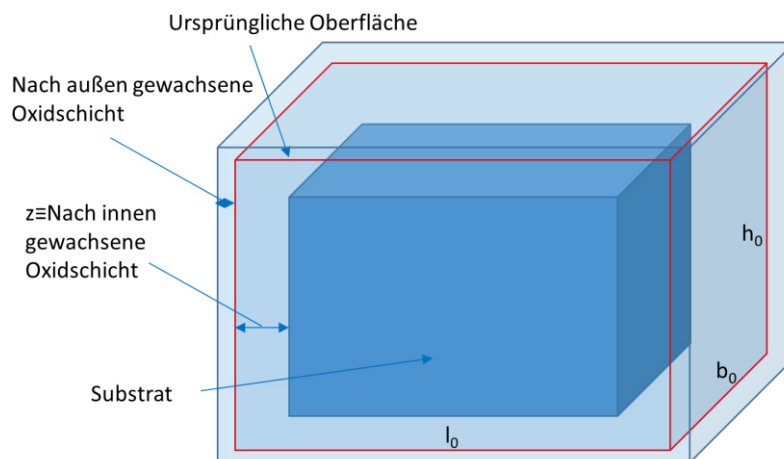


Abbildung A. 19: Schematische Darstellung der Methode zur Bestimmung des Mo Verlustes an einer Probe als Folge der Verdampfung von MoO_3 .

Für die Bestimmung des Massenverlustes von Mo aufgrund der Verdampfung von MoO_3 wurden folgende Annahmen getroffen:

- (i) Es wird in der Berechnung eine gemittelte Oxidschichtdicke betrachtet, da die Variationen der Oxidschichtdicken vernachlässigbar sind.
- (ii) Mo verdampft vollständig aus dem Volumen zwischen ursprünglicher Oberfläche und der Grenzfläche Oxidschicht/Substrat.

- (iii) Anreicherungen oder Abreicherungen von Mo an der Grenzfläche Oxid/Substrat sind vernachlässigbar.
- (iv) Es liegen homogene Elementverteilungen in der nach innen gewachsenen Oxidschicht und in der Legierung vor.
- (v) Die Legierung ist einphasig (vernachlässigbarer Anteil an Fremdphasen)
- (vi) Legierung und Oxidschicht sind defektfreie (keine Poren etc.)

Formelmäßig lässt sich der Gewichtsverlust von Mo m_{Mo} bezogen auf die ursprüngliche Oberfläche A durch Gleichung (38) ausdrücken. In Gleichung (38) wird die Geometrie der ursprünglichen Proben durch die Länge l_0 , der Breite b_0 sowie der Höhe h_0 beschrieben. $\bar{\rho}_{Legierung}$ repräsentiert die mittlere Dichte der Legierung und w_{Mo} der nominelle Konzentration von Mo in der Legierung. Der Parameter z kennzeichnet die Dicke der nach innen gewachsenen Oxidschicht und somit den Mo-freien Teil der oxidierten Probe. Unter Berücksichtigung der ursprünglichen Oberfläche kann z anhand von Querschliffaufnahmen bestimmt werden.

$$\frac{m_{Mo}}{A} = \frac{[l_0 \cdot b_0 \cdot h_0 - (l_0 - 2 \cdot z) \cdot (b_0 - 2 \cdot z) \cdot (h_0 - 2 \cdot z)] \cdot \bar{\rho}_{Legierung} \cdot w_{Mo}}{2 \cdot (l_0 \cdot b_0 + l_0 \cdot h_0 + b_0 \cdot h_0)} \quad (38)$$

Die mittlere Dichte $\bar{\rho}_{Legierung}$ für die Berechnungsmethode kann aufgrund des vernachlässigbaren geringen Volumenanteils an Laves-Phase (von max. 0,4 Vol.%) mithilfe von Gleichung (39) abgeschätzt werden:

$$\bar{\rho}_{Legierung} = \frac{\bar{M}_{Legierung} \cdot A_{EC}}{a_{Legierung}^3} \quad (39)$$

In Gleichung (39) beschreibt A_{EC} die Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Für die krz-Einheitszelle ergibt sich $A_{EC} = 2$. $\bar{M}_{Legierung}$ kennzeichnet das gemittelte Atomgewicht der Legierung und $a_{Legierung}$ steht für die krz-Gitterkonstante der Legierung

Die Gitterparameter der Legierungen wurden anhand von XRD-Messungen bestimmt. Darüber hinaus wurden die ermittelten Gitterparameter mittels SAD-TEM-Aufnahmen validiert. In Abbildung A. 20 ist exemplarisch die SAD-TEM-Aufnahme der 5TaMoCrTiAl-Legierung in der ZA [011] dargestellt. In allen Fällen zeigen die ermittelten Gitterparameter unabhängig von der Röntgenbeugungstechnik eine hervorragende Übereinstimmung (Abweichung beträgt maximal 0,0005 nm).

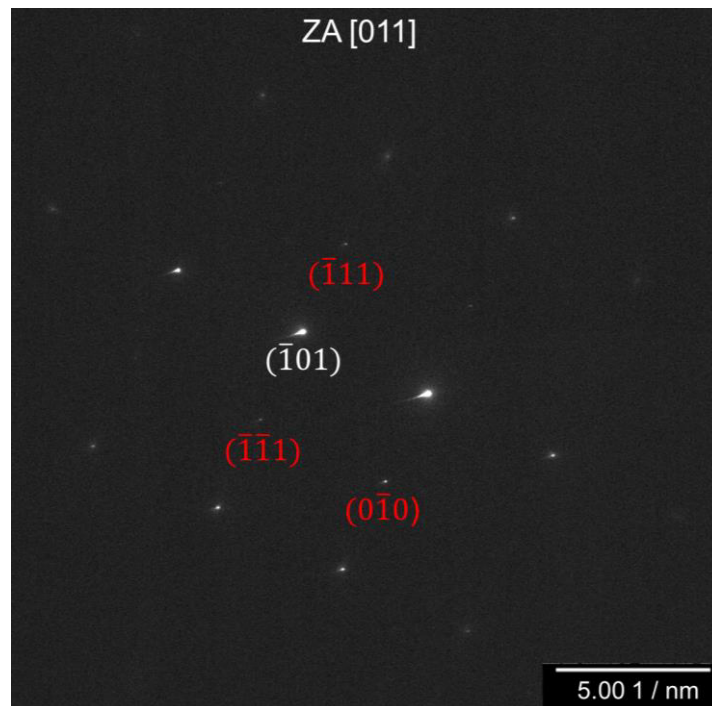


Abbildung A. 20: SAD-TEM der B2-Matrix der 5TaMoCrTiAl-Legierung, nach der Wärmebehandlung bei 1500°C/20h, in [011] ZA. Überstrukturreflexe der B2-Kristallstruktur sind in Rot hervorgehoben.

In Tabelle A. 5 sind exemplarisch die eingesetzten Werte zur Ermittlung der Verdampfung von Mo 5TaMoCrTiAl gegeben. Nach 24-stündiger Oxidation in Luft ergibt sich nach der vorgestellten Berechnungsmethode ein Massenverlust von circa 35 mg/cm².

Tabelle A. 5: Eingesetzte Werte zur Berechnung des Verlustes von Mo in der Legierung 5TaMoCrTiAl.

Wert	Bestimmungsmethode
$l_o = 0,402 \text{ cm}$	Mit digitalem Messschieber gemessen
$w_o = 0,309 \text{ cm}$	Mit digitalem Messschieber gemessen
$h_o = 0,341 \text{ cm}$	Mit digitalem Messschieber gemessen
$z = 0,0153 \text{ cm}$	Gemessen mit BSE-REM-Aufnahmen
$\alpha_{\text{Legierung}} = 0,311 \text{ nm}$	Mittels XRD-Daten bestimmt
$\bar{\rho}_{\text{Legierung}} = 6,84 \text{ g/cm}^3$	Bestimmt nach Gleichung (39)
$w_{Mo} = 0,364 \text{ Ma.}\%$	Quantifiziert mittels REM-EDS

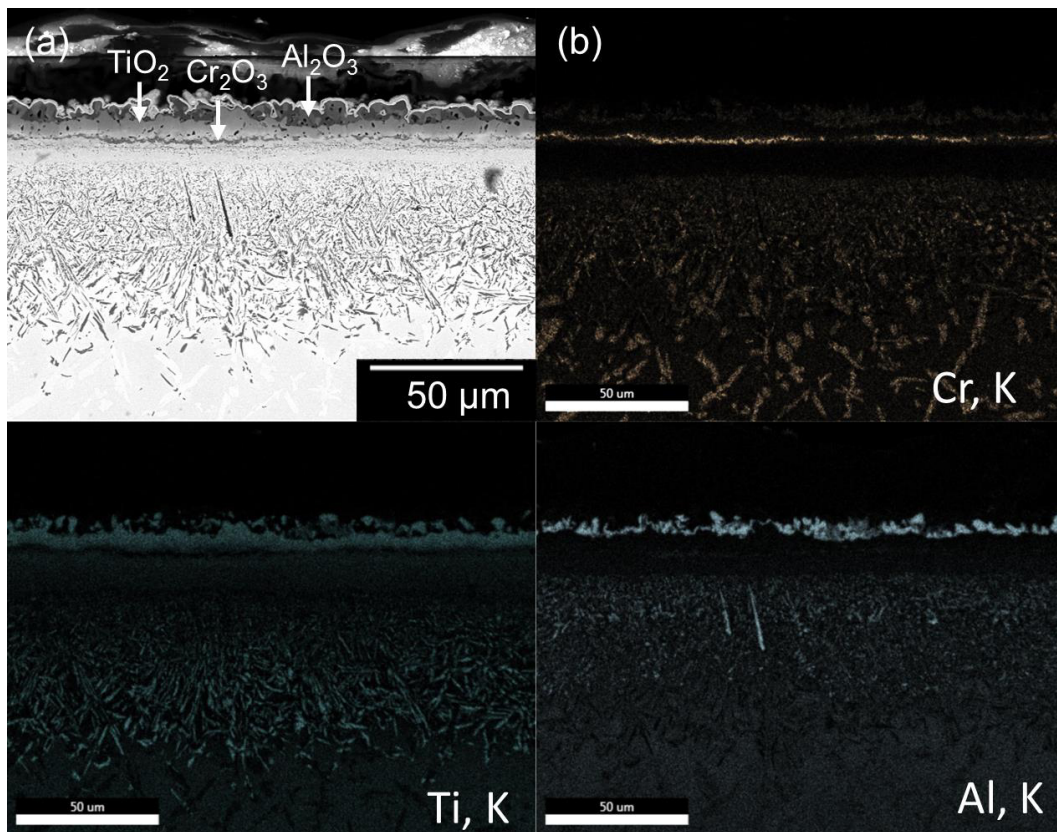
A. 5.4 Legierungsserie der Al-Reduzierung

Abbildung A. 21: REM-EDS-Analyse der Querschliffaufnahme der für 24h bei 1200°C oxidierten TaMoCrTi15Al-Legierung: (a) BSE-REM-Aufnahme, (b) die dazugehörigen REM-EDS-Elementverteilungsbilder von (a).

A. 6 Literaturdaten von Oxidationsparameter bei 1200°C

Tabelle A. 6: Literaturdaten der Oxidationsparameter der in Abbildung 73 dargestellten Cr₂O₃-, Al₂O₃- und SiO₂-bildenden Legierungen nach 24h Oxidation bei 1200°C in Luft. Die Oxidschichtdicke sowie die parabolische Wachstumskonstante wurden aus der parabolischen Oxidationskonstante berechnet. Die Angabe * kennzeichnet die gemessene Oxidschichtdicke mittels Querschliffaufnahmen.

Legierung	Oxid	Parabolische Oxidationskonstante k_p [$\frac{g^2}{cm^4 \cdot s}$]	Berechnete parabolische schichtdicken bezogene Wachstumskonstante k_p' [$\frac{cm^2}{s}$]	Oxidschichtdicke nach 24h Oxidation [μm]	Referenz
Reines Cr	Cr ₂ O ₃	9·10 ⁻⁹	3,34·10 ⁻⁹	170	[191]
Cr ₂ O ₃ -bildende Co-, Fe-, Ni-Basislegierungen mit anderen Elementen (Hf, Ti, Zr, Th, Y, La, Gd, Dy, Er)	Cr ₂ O ₃	7·10 ⁻¹¹ bis 1,5·10 ⁻⁹	2,59·10 ⁻¹¹ bis 5,56·10 ⁻¹⁰	14,98 bis 69,32	[192]
Al ₂ O ₃ -bildende Co-, Fe-, Ni-Basislegierungen mit anderen Elementen (Cr, Y, Se, Zr, Th)	Al ₂ O ₃	2·10 ⁻¹² bis 2·10 ⁻¹¹	5,9·10 ⁻¹³ bis 5,9·10 ⁻¹²	2,26 bis 7,16	[192]
Fe-15Cr-0,3Al-4(Y ₂ O ₃)	Cr ₂ O ₃	4,30·10 ⁻¹¹	1,59·10 ⁻¹¹	11,74	[196]
Fe-15Cr-2Al-4(Y ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	7,49·10 ⁻¹² ,	2,22·10 ⁻¹²	4,38	[196]
Fe-15Cr-5,5Al-4(Y ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	6,19·10 ⁻¹²	1,84·10 ⁻¹²	3,98	[196]
Co-32,5Cr-0,25C-3,72Hf	Cr ₂ O ₃	2,2·10 ⁻¹⁰	8,16·10 ⁻¹¹	26,55	[193]
Co-32,5Cr-0,5C-7,44Hf	Cr ₂ O ₃	2,4·10 ⁻¹⁰	8,60·10 ⁻¹¹	27,73	[193]

Legierung	Oxid	Parabolische Oxidationskonstante k_p $\left[\frac{g^2}{cm^4 \cdot s}\right]$	Berechnete parabolische schichtdicken bezogene Wachstumskonstante k_p' $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$	Oxidschichtdicke nach 24h Oxidation [μm]	Referenz
Co-25Cr-0,5C-7,44Hf	Cr ₂ O ₃	$5,85 \cdot 10^{-10}$	$2,17 \cdot 10^{-10}$	43,29	[194]
Co-25Cr-0,25C-3,72Hf	Cr ₂ O ₃	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$3,08 \cdot 10^{-10}$	51,74	[194]
Ni-25Cr-0,25C-3,72Hf	Cr ₂ O ₃	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{-12}$	6,2	[194]
Ni-25Cr-0,5C-5,56Hf	Cr ₂ O ₃	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$7,42 \cdot 10^{-12}$	8	[194]
Fe-25Cr-0,25C-3,72Hf	Cr ₂ O ₃	$4,5 \cdot 10^{-11}$	$1,67 \cdot 10^{-12}$	12,01	[194]
Fe-25Cr-0,5C-5,56Hf	Cr ₂ O ₃	$9,9 \cdot 10^{-10}$	$3,67 \cdot 10^{-10}$	56,32	[194]
Mo-Si-Basislegierungen	SiO ₂	$3 \cdot 10^{-14}$	$2,12 \cdot 10^{-14}$	0,43	[214]
Alloy 602 CA	Cr ₂ O ₃	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$16 \pm 4^*$	[202]
CMSX-4	Al ₂ O ₃	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$1,28 \cdot 10^{-12}$	3,5*	Eigene Untersuchungen
TaMoCrTiAl	(Cr, Ta, Ti)O ₂	$3,22 \cdot 10^{-10}$	$2,35 \cdot 10^{-12}$	4,50*	Eigene Untersuchungen

A. 7 Ermittelte Massenänderung, Schmelztemperatur und Dichte der untersuchten Legierungen

Tabelle A. 7: Massenänderung nach 24h Oxidation bei 1200°C in Luft, sowie Schmelztemperatur [T_m] und Dichte [ρ] der in dieser Arbeit untersuchten Legierungsreihen und der Hochentropielegierungen: NbCrVWTa, NbZrTiCrAl, 13,5Nb23,5Ti23,8Si35,9Al3,3Hf, 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al sowie Alloy 602 CA und CMSX-4 der Abbildung 78. T_m wurde durch eine gewichtete Mittelung entsprechend der Elementkonzentrationen berechnet. Angaben der Dichte ohne Referenz wurden mittels XRD-Gitterkonstanten bestimmt. Angaben der Dichte mit * entsprechen eigenen Messungen mittels Pyknometer. Angaben der Dichte mit § wurden mittels gewichteter Mittelung entsprechend der Elementkonzentrationen berechnet.

Legierung [At. %]	Oxidschichtdicke [μm]	Schmelz- temperatur T_m [°C]	Dichte ρ [g/cm ³]
TaMoCrTiAl	4,50	1971	8,53
15TaMoCrTiAl	31	1907	8,15
10TaMoCrTiAl	76	1843	7,45
5TaMoCrTiAl	183	1779	6,83
MoCrTiAl	443	1716	6,19
TaCrTiAl	24,04	1808	8,02*
TaMo15CrTiAl	8,74	1975	8,67
TaMo10CrTiAl	37,54	1979	8,77
TaMo5CrTiAl	91,95	1983	8,82
TaMoCr10TiAl	7,32	2009	9,03
TaMoCrAl	45,82	2047	9,37*
TaMoCrTi15Al	10,85	2053	8,96
TaMoCrTi10Al	53,98	2135	9,24
TaMoCrTi5Al	120,58	2217	9,69
NbCrVWTa	Komplett durchoxidiert [189]	2542	11,56 [§]
NbZrTiCrAl	315 (5h) [190]	1712	5,88 [§]
13,5Nb23,5Ti23,8Si35,9Al3,3Hf	6,8 (100h) [131]	1406	4,23 [§]

Legierung [At. %]	Oxidschichtdicke [μm]	Schmelztemperatur T_m [°C]	Dichte ρ [g/cm ³]
13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti 2,9 Si17,6Al	31 (100h) [165]	2037	8,19 ^s
Alloy 602 CA	16 [202]	1390 [201]	7,93 [201]
CMSX-4	3,5	1393 [215]	8,9 [46]

A. 8 Vergleich von BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) TaMoCrTiAl, (b) 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al (At.%)

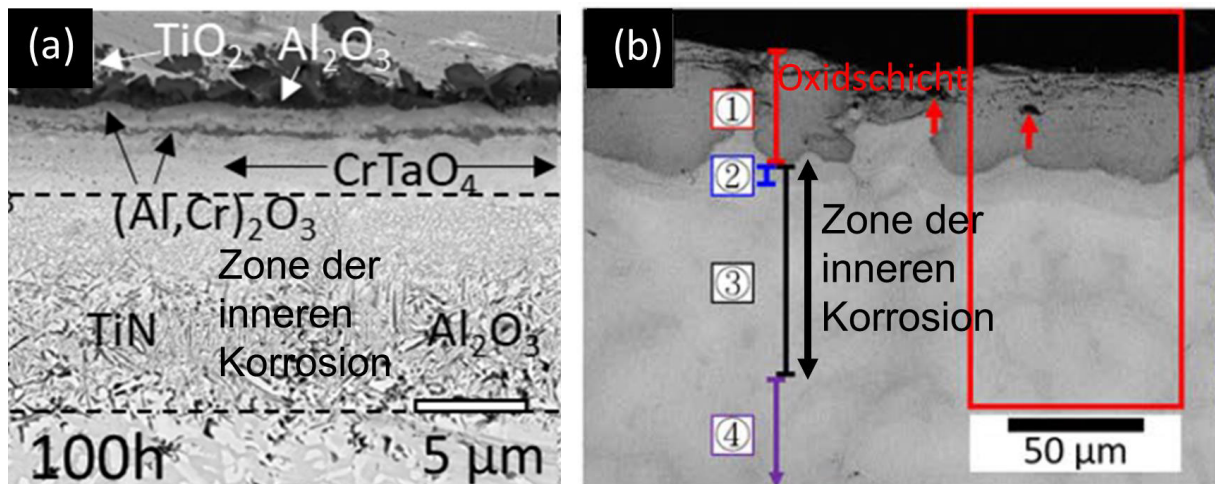


Abbildung A. 22: Vergleich der BSE-REM-Querschliffaufnahmen der für 100h bei 1000°C in Luft oxidierten Legierungen: (a) TaMoCrTiAl, (b) 13,4Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9Si17,6Al (At.%). (a) entnommen aus Ref. [41] unter der CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz. (b) entnommen aus Ref. [45] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

PUBLIKATIONSLISTE

S. Schellert, M. Weber, H.-J. Christ, C. Wiktor, B. Butz, M. C. Galetz, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, B. Gorr, Formation of rutile (Cr,Ta,Ti)O₂ oxides during oxidation of refractory high entropy alloys in Ta-Mo-Cr-Ti-Al system, *Corrosion Science* 211 (2023) 110885.

S. Laube, A. Kauffmann, **S. Schellert**, S. Seils, A. Tirunilai, Ch. Greiner, Y. Eggeler, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Formation and thermal stability of two-phase microstructures in Al-containing refractory compositionally complex alloys, *Science and Technology of Advanced Materials* 23 (2022) 692-706.

R. Anton, S. Hüning, N. Laska, M. Weber, **S. Schellert**, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, U. Schulz, Interface reactions of magnetron sputtered Si-based dual layer coating systems as oxidation protection for Mo-Si-Ti alloys, *Surface and Coatings Technology* 444 (2022) 128620.

S. Schellert, J. Müller, A. Ohrndorf, B. Gorr, B. Butz, H.-J. Christ, Characterization of the isothermal and thermomechanical fatigue behavior of a duplex steel considering the alloy microstructure, *Metals* 12 (2022) 1161.

S. Schellert, B. Gorr, H.-J. Christ, C. Pritzel, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, The effect of Al on the formation of a CrTaO₄ layer in refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-xAl, *Oxidation of Metals* 96 (2021) 333-345.

R. Anton, S. Hüning, N. Laska, M. Weber, **S. Schellert**, B. Gorr, H.-J. Christ, U. Schulz, Graded PVD Mo-Si interlayer between Si coating and Mo-Si-B alloys: Investigation of oxidation behavior, *Corrosion Science* 192 (2021) 109843.

S. Schellert, B. Gorr, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, H.-J. Christ, Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content, *Corrosion Science* 192 (2021) 109861.

S. Laube, **S. Schellert**, A. Srinivasan, D. Schliephake, B. Gorr, H.-J. Christ, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Microstructure tailoring of Al-containing compositionally complex alloys by controlling the sequence of precipitation and ordering, *Acta Materialia* 218 (2021) 117217.

B. Gorr, **S. Schellert**, F. Müller, H.-J. Christ, A. Kauffmann, M. Heilmaier, Current status of research on the oxidation behavior of refractory high entropy alloys, *Advanced Engineering Materials* 23 (2021) 2001047.

S. Obert, A. Kauffmann, S. Seils, **S. Schellert**, M. Weber, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier, On the chemical and microstructural requirements of the pesting-resistance of Mo-Si-Ti alloys, *Journal of Material Research and Technology* 9 (2020) 8556-8567.

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.

B. Gorr, F. Müller, **S. Schellert**, H.-J. Christ, H. Chen, A. Kauffmann, M. Heilmaier, A new strategy to intrinsically protect refractory metal based alloys at ultra high temperatures, *Corrosion Science* 166 (2020) 1084575.