

Hochtemperaturoxidationsstudien zum Wasserdampfeinfluss auf thermisch wachsende Chromoxidschichten

DIRK SIMON



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 23/2020
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



Dirk Simon

Hochtemperaturoxidationsstudien zum Wasserdampfeinfluss auf
thermisch wachsende Chromoxidschichten

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, 2019

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

© Copyright Dirk Simon 2020

© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2020

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

urn:nbn:de:hbz:467-15527

<https://dSPACE.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/1552>

<https://doi.org/10.25819/ubsi/726>

ISSN 2193-5114

**Hochtemperaturoxidationsstudien zum
Wasserdampfeinfluss auf thermisch wachsende
Chromoxidschichten**

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Wirt.-Ing. Dirk Simon
aus Tuttlingen

eingereicht bei der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen

Siegen 2019

Referent: Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 2019

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2013 bis 2017 am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen. Mein herzlichster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ, dem Leiter des Lehrstuhls, für die Möglichkeit selbständig die Bearbeitung des Forschungsprojektes durchzuführen. Insbesondere bedanke ich mich für sein unermüdeliches Interesse und seinen nie nachlassenden Enthusiasmus ein gemeinsames Ziel zu erreichen. Sein allgegenwertiges Vertrauen ist Leitbild für das ganze Institut.

Nicht geringer bin ich meiner Betreuerin Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. B. Gorr für ihre Unterstützung und die konstruktive sowie pragmatische Zusammenarbeit dankbar. Ihrer Integrität und ihrer Art und Weise Begeisterung hervorzurufen habe ich es zu verdanken, dass diese Arbeit zu dem Werk wurde, welches es heute ist.

Meinen Projektpartnern des Forschungszentrum Jülich Prof. Dr.-Ing. W. J. Quadackers und Dr.-Ing. M. Hänsel gilt mein Dank für die freundschaftliche und äußerst angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Dipl.-Ing. W. Kramer danke ich ausnahmslos für jegliche technische Hilfe und dem freundlichen Miteinander. Ferner gilt mein Dank allen Institutsangehörigen und Mitarbeitern für ihre Hilfsbereitschaft. Im speziellen bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Ing. K. Esleben und Frau Dr.-Ing. M. Azim, die nicht nur Korrekturmaßnahmen mit mir durchstanden, sondern Ansprechpartner und Freunde während meiner Zeit am Institut waren und bis heute sind.

Eine herausragende Stellung in jeglicher Hinsicht nimmt meine Familie ein. Ohne ihren Rückhalt und ihre moralische Unterstützung wäre die Anfertigung der Dissertation nicht möglich gewesen. Dem eisernen Willen meiner Mutter Annette, den ich bewiesenermaßen zu Teilen übernehmen konnte, verdanke ich, dass ich heute an diesem Punkt angekommen bin. Ohne das Vertrauen meines Vaters Rolf und meiner Schwester Yvonne und deren stets beeindruckenden optimistischen Blickrichtung wäre dies alles nicht möglich gewesen. Von ganzem Herzen danke ich meiner großartigen Partnerin Janine Thomas, für ihr Verständnis und ihre stetige Unterstützung. In der für mich kritischsten aller Phasen war es ihr möglich, mich zu motivieren.

Siegen, im März 2019

DIRK SIMON

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	II
Lateinische Symbole	V
Griechische Symbole	VII
Kurzfassung	IX
Abstract	X
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation	5
2.1. Thermodynamische Grundlagen der Oxidationsprozesse	5
2.2. Kinetische Grundlagen der Oxidationsprozesse.....	6
2.2.1. Diffusionsvorgänge in Oxiden	9
2.3. Äußere und innere Oxidation von Chrom	13
2.4. Defekte in Oxiden	15
2.4.1. Thermodynamische Grundlagen von Punktdefekten.....	18
2.5. Spannungen in Oxiden	20
3. Grundlegende Theorie zum Aufbau von Chromoxidschichten	24
3.1. Fehlordnung von Chromoxid	24
3.2. Theorie zu Diffusionsvorgängen in Chromoxid.....	29
3.3. Wachstumsspannungen in Chromoxidschichten.....	32
4. Literaturkenntnisstand	34
4.1. Bildung von Chromoxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen.....	34
4.2. Chromoxidbildung auf reinem Chrom	35
4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen.....	41
4.3.1. Bildung von Cr ₂ O ₃ -Schichten auf Eisenbasis-Modelllegierungen	42
4.3.2. Besonderheiten von kommerziellen Legierungen	48
4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen.....	51

4.4.1	Verhalten von Modellegierungen	52
4.4.2	Besonderheiten von kommerziellen Legierungen	54
4.5.	Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid.....	58
5.	Werkstoffe und experimentelle Methoden	66
5.1.	Werkstoffe und Systematik der Probengeometrie.....	66
5.2.	Experimentelle Randbedingungen	69
5.3.	Experimentelle Methoden	71
5.3.1.	Thermogravimetrie	72
5.3.2.	Bildgebende Analysemethoden und Untersuchungen an Oxiden Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie ..	73
5.3.3.	Analytische Untersuchungen der Oxidschichten mittels Röntgen- diffraktometrie (XRD)	79
6.	Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens	81
6.1.	Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen	83
6.1.1.	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Chromoxidbildung	83
6.1.2.	Einfluss von Wasserdampf auf die Chromoxidbildung.....	88
6.1.3.	Einfluss der Temperatur auf die Chromoxidbildung	93
6.1.4.	Einfluss der Probendicke auf die Chromoxidbildung.....	96
6.1.5.	Zyklisches Oxidationsverhalten.....	98
6.1.6.	Röntgendiffraktometrische Beobachtungen.....	100
6.2.	Oxidationsverhalten von Ni-25Cr(-0,5Mn).....	102
6.2.1.	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidbildung.....	102
6.2.2.	Einfluss von Wasserdampf auf die Oxidbildung	114
6.2.3.	Einfluss der Temperatur auf die Oxidbildung	121
6.2.4.	Einfluss der Probendicke auf die Oxidbildung	123
6.2.5.	Verhalten in Gaswechselexperimenten.....	140
6.2.6.	Mikrolegierungseffekt (Mn) auf das Oxidationsverhalten	148
6.2.7.	Zyklisches Oxidationsverhalten.....	155

6.2.8. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen.....	158
6.3. Oxidationsverhalten von Fe-10Cr und Fe-18Cr.....	162
6.3.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidbildung.....	162
6.3.2. Einfluss von Wasserdampf auf die Oxidbildung	165
6.3.3. Einfluss der Temperatur auf die Oxidbildung	171
6.3.4. Einfluss der Probendicke auf die Oxidbildung	172
6.3.5. Zyklisches Oxidationsverhalten.....	174
6.3.6. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen.....	177
7. Diskussion der erzielten Ergebnisse.....	179
7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum.....	180
7.2. Einfluss von Wasserdampf- und des Sauerstoffpartialdrucks.....	189
7.3. Einfluss der Probendicke auf das Oxidationsverhalten.....	204
7.4. Allgemeingültige und übergreifende Einflussfaktoren	207
8. Zusammenfassung und Ausblick	211
9. Literaturverzeichnis	215

Symbole

Lateinische Symbole

a_0	[mm]	Zurückgelegte Distanz
a	[-]	chemische Aktivität
a_{Me}	[-]	chemische Aktivität eines reinen Metalls
$a_{Me_a O_b}$	[-]	chemische Aktivität eines Oxids
A	[m ²]	Querschnittsfläche
c	[mol/m ³]	Konzentration
c_D	[mol/m ³]	Defektkonzentration
$Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$	[-]	Dreifach positiv geladenes interstitielles Chromkation
Cr_{Cr}	[-]	Chromkation an regulärem Gitterplatz
d	[nm]	Abstand paralleler Gitterebenen
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_0	[m ² /s]	Frequenzfaktor
D_d	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient für einen Defekt
D_O	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff
D_{Cr}^*	[m ² /s]	Partialdruckabhängiger Chromdiffusionskoeffizient
\tilde{D}_{M-Cr}	[m ² /s]	Interdiffusionskoeffizient für Chrom
e'	[-]	Elektron im Leitungsband
E_A	[J/mol]	Aktivierungsenergie für Oxidation
E_{Ox}	[N/m ²]	Elastizitätsmodul Oxid
$Fe^{\bullet\bullet\bullet}$	[-]	Dreifach positiv geladenes Eisenkation
g^*	[-]	Kritischer Volumenbruchteil
h^\bullet	[-]	Elektronenloch im Leitungsband
H	[J/mol]	Enthalpie
H_i^\bullet	[-]	Interstitielles Proton
j	[1/(m ² s)]	Massestrom
k	[mg/cm ² h]	Wachstumsrate eines Oxids
k_B	[J/K]	Boltzmann-Konstante
k_p	[g/cm ² s]	Parabolische Wachstumskonstante
k_{pL}	[m ² /h]	Zunderkonstante im Hinblick auf Leerstellenmechanismus
k_{pI}	[m ² /h]	Zunderkonstante im Hinblick auf interstitieller Diffusion
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
K_{Cr_i}	[-]	Gleichgewichtskonstante für interstitielle Chromkationen

Lateinische Symbole

K_d	[-]	Dissoziationskonstante
$K_{V_{Cr}}$	[-]	Gleichgewichtskonstante für Chromkationenleerstellen
K_{V_O}	[-]	Gleichgewichtskonstante für Sauerstoffanionen
m	[g]	Masse
Me	[-]	Metallisches Edukt
Me_{Me}	[kg/mol]	Molmasse eines Metalls
Me_{Me}^x	[-]	Metallkation auf regulärem Gitterplatz
Me_i^{**}	[-]	Zweifach positiv geladenes Metallkation auf Zwischengitterplatz
Mn'_{Cr}	[-]	Mangankation auf regulärem Chromgitterplatz
M_{Ox}	[kg/mol]	Molmasse eines Oxids
n_d	[-]	Anzahl Defekte
N	[-]	Anzahl an verfügbaren Gitterplätzen
Ni^{**}	[-]	Zweifach positiv geladenen Nickelkation
Ni'_{Cr}	[-]	Nickelkation auf Chromkationenplatz
$Ni_{Cr}^{(1)}$	[-]	Kritische Chromkonzentration
$N_O^{(S)}$	[mg/l]	Sauerstofflöslichkeit in einer festen Phase
O	[-]	Sauerstoff
O_b	[-]	Sauerstoffedukt
OH'	[-]	Hydroxidion
$OH'_{O^{2-}}$	[-]	Hydroxidion an einem regulären Sauerstoffplatz
O_O	[-]	Ladungsneutrales Sauerstoffanion auf regulärem Gitterplatz
O_O^*	[-]	Zweifach negativ geladenes Sauerstoffanion auf regulärem Gitterplatz
O_O^x	[-]	Sauerstoff auf regulärem Sauerstoffplatz (neutrale Ladung)
p	[bar]	Druck
p_{Cr}^*	[bar]	Partialdruck für Chrom (g) an der Substrat/Oxid-Grenzfläche
p_{Cr}^0	[bar]	Partialdruck für Chrom (g) an der Oxid/Gas-Grenzfläche
pH_2O	[bar]	Wasserdampfpartialdruck
$pO_2^{(a)}$	[bar]	Sauerstoffpartialdruck an der Oxid/Gas-Grenzfläche
$pO_2^{(i)}$	[bar]	Sauerstoffpartialdruck an der Substrat/Oxid-Grenzfläche
pO_2	[bar]	Sauerstoffpartialdruck
R	[J/molK]	Universelle Gaskonstante / Boltzmannkonstante
s_1	[1/GPa]	Röntgenographischen Elastizitätskonstanten
s_2	[1/GPa]	Röntgenographischen Elastizitätskonstanten
S	[J/molK]	Entropie

S_K	[J/molK]	Konfigurationsentropie
S_v	[J/molK]	Schwingungsentropie
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T_S	[K]	Schmelztemperatur
V_{Cr}'''	[-]	Dreifach negativ geladene Chromkationenleerstelle
\tilde{V}_m	[m ³ /mol]	Molares Volumen einer Legierung
V_{Me}''	[-]	Zweifach negativ geladene Kationenleerstelle
$\tilde{V}_{mCr_2O_3}$	[m ³ /mol]	Molares Volumen von Chromoxid
\tilde{V}_{Me}	[m ³ /mol]	Molares Volumen eines Metalls
$V_O^{..}$	[-]	Zweifach positiv geladene Anionenleerstelle
\tilde{V}_{Ox}	[m ³ /mol]	Molares Volumen eines Oxids
x	[-]	Diffusionsrichtung
x_d	[-]	Intrinsischer Molenbruch für Defekte

Griechische Symbole

α	[-]	Geometrischer Vorfaktor
Γ	[-]	Legierungsbestandteil
ΔG^0	[J/mol]	Freie Enthalpie unter Standardbedingungen
ΔG	[J/mol]	Freie Enthalpie
ΔH	[J/mol]	Änderung der Enthalpie
ΔH_f	[J/mol]	Erforderliche Enthalpie
ΔH_{hyd}	[J/mol]	Hydrationsenthalpie
$\Delta_f g_d$	[J/mol]	Gibbsenergie für die Bildung von Defekten
Δm	[kg]	Masseänderung
ΔS	[J/mol]	Änderung der Entropie
ΔS_f	[J/mol]	Erforderliche Entropie
Δv_r	[m ³ /mol]	Molares Relaxationsvolumen
δ	[-]	Faktor der stöchiometrischen Abweichung
ϵ_{Ox}	[-]	Dehnung innerhalb eines Oxids
θ	[°]	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie
λ	[nm]	Wellenlänge
ν	[Hz]	Frequenzfaktor

Griechische Symbole

ν_i	[-]	Stöchiometrischer Faktor
ν_p	[-]	Poisson Verhältnis
ρ_{Me}	[kg/m ³]	Dichte für eine Legierung
ρ_{Ox}	[kg/m ³]	Dichte für oxidische Phase
σ	[MPa]	Spannung
σ_{Ox}	[MPa]	Spannungstensor innerhalb eines Oxids
Φ	[-]	Legierungsbestandteil
χ	[-]	Übertragungskoeffizient
ω	[s ⁻¹]	Platzwechselfrequenz
Ω	[m ³ /mol]	Molares Volumens eines Kristalls

Kurzfassung

Die meisten Hochtemperaturlegierungen sind auf die Bildung einer schützenden Chromoxidschicht während des Betriebs angewiesen. In der vorliegenden Studie findet eine Verknüpfung zwischen kinetischen Daten der Oxidation und Mikrostrukturanalysen sowie Spannungsmessungen der auf Cr, Ni-25Cr, Fe-10Cr und Fe-18Cr gebildeten Cr₂O₃-Schichten statt. Die Legierungen wurden verschiedenen trockenen und feuchten Atmosphären mit unterschiedlichen Anteilen von Sauerstoff und Wasserdampf ausgesetzt. Die Oxidationszeit bei Temperaturen von 700°C - 1000°C der unterschiedlich dicken Proben betrug 24 Stunden. Thermogravimetrische Daten wurden mit Hilfe einer Mikrowaage aufgezeichnet. Die Mikrostrukturen der oxidierten Proben wurden mit verschiedenen experimentellen Techniken untersucht. Zum Einsatz kamen die Rasterelektronenmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie sowie Elektronenrückstreubeugungstechniken sowie transmissionselektronenmikroskopische Analysen.

Signifikante Unterschiede in den Oxidationsraten, die bei Oxidationsexperimenten beobachtet wurden, lassen sich durch unterschiedliche atmosphärische Bedingungen und Druckspannungen innerhalb der Schichten erklären. Offensichtlich ändert sich die Defektstruktur von Chromoxid in Abhängigkeit von den oben genannten Faktoren. Die Unterschiede des Chromoxidwachstums in trockenen und wasserdampfhaltigen Atmosphären sind das Ergebnis von Wechselwirkungen zwischen Chromoxid und verschiedenen Gasspezies wie Wasserstoff und Hydroxidionen aber auch Protonen. Es konnte nachgewiesen werden, dass einige Oxidationsphänomene nicht durch die klassische Oxidationstheorie erklärt werden können. Es ist jedoch anzunehmen, dass Wasserdampf die Punktdefektstruktur innerhalb der Chromoxidschichten stark beeinflusst. Durch die genau abgestimmten Gaszusammensetzungen war es möglich, die Auswirkungen des Sauerstoffpartialdrucks und der Wasserdampfzugabe auf das Oxidationsverhalten und die Defektstruktur von Chromoxid gründlich und systematisch zu untersuchen.

Abstract

Most high temperature alloys rely on the formation of a protective chromia scale during service. In this thesis the kinetic data of oxidation is strongly connected to a microstructural analysis and to stress measurements of the Cr₂O₃ layer formed on Cr, Ni-25Cr, Fe-10Cr and Fe-18Cr. The alloys were exposed to different dry and wet atmospheres with different oxygen and water vapour contents. Samples with different thicknesses were oxidized for 24 hours in the temperature range from 700°C - 1000°C. Thermogravimetric data were obtained using a microbalance system. The microstructures of oxidized samples were analysed using various experimental techniques such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction and transmission electron backscatter diffraction in conjunction with transmission electron microscopy analysis.

Significant differences in the oxidation rates, observed during oxidation experiments, can be explained by different atmospheric conditions and compressive stresses within the scales. Obviously, the defect structure of chromia changes depending on the factors mentioned above. The differences of chromia growth in dry and water vapour containing atmospheres are a result of interactions between chromia and various gas species, such as hydrogen and hydroxide and also protons. It can be concluded that some oxidation phenomena cannot be explained by classical oxidation theory. However, it is reasonable to assume that water vapour influences the point defect structure in the chromia scale notably. As an important consequence of the precisely adjusted gas compositions, the effects of the oxygen partial pressure and the water vapour addition on the oxidation behaviour and the corresponding defect structure of chromia have been studied thoroughly and systematically.

1. Einleitung und Zielsetzung

Seit geraumer Zeit befasst sich die Hochtemperaturkorrosionsforschung mit Phänomenen, die die Lebensdauer von unterschiedlichen Werkstoffen maßgeblich beeinflussen. Dabei ist die Triebkraft der Forschungsanstrengung der fortwährende Wunsch nach Effizienzsteigerung damit unter ökonomischer, ökologischer und technischer Sichtweise die verfügbaren Ressourcen optimal genutzt werden können. Hierzu werden Legierungen für den Hochtemperatureinsatz, welche zum Teil bereits industriell zur Verfügung stehen, überprüft, um beispielsweise den Einfluss von korrosiven Medien genau identifizieren zu können. Die Hochtemperaturbeständigkeit vermeindlich ausgereifter Materialien kann durch neuartige Prozessparameter oder aber Leistungssteigerungen vermindert werden. Demnach steigt die Komplexität, und vormals unbekannte Größen müssen in die Betrachtung von Hochtemperaturprozessen einfließen, um die Widerstandsfähigkeit von Materialien überprüfen zu können. Damit Bauteile über einen langen Zeitraum resistent gegenüber atmosphärischen Einflüssen bleiben, werden meist Legierungen eingesetzt, die über eine hohe Passivierungsfähigkeit verfügen. Der Aufbau einer schützenden Oxidschicht ist von mehreren simultan ablaufenden Prozessen abhängig und variiert mit der Temperatur sowie den atmosphärischen Bedingungen. Unter Umständen können sich verändernde atmosphärische Gegebenheiten negativ auf die Stabilität von Bauteilen auswirken, sodass die Schutzwirkung gegen Korrosion bzw. Oxidation nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Hier gilt es schädigende Mechanismen zu identifizieren, die die Passivierungsfähigkeit der Legierung stören oder sogar zu Defekten innerhalb der Schutzschicht führen. Sind diese Mechanismen aufgeklärt, können Vorhersagen über die Belastbarkeit von Bauteilen getroffen werden, die mitunter zu legierungstechnischen bzw. metallurgischen Maßnahmen führen.

Aufgrund ihrer guten korrosiven Eigenschaften werden bei hohen Temperaturen meist aluminium- und chromoxidbildende Fe- und Ni-Basislegierungen eingesetzt, die über einen weiten Temperaturbereich korrosionsbeständig sind. Diese Legierungen gehören sozusagen zum Standardrepertoire vieler industrieller Prozesse, was erklärt, warum sie derweilen auch bei neuartigen und unausgereiften Technologien wie z.B. der Festkörperbrennstoffzelle zum Einsatz kommen. Dabei stößt man immer wieder an die Grenzen des Machbaren, da chemische Prozesse unweigerlich die Schutzwirkung vormals beständiger Bauteile herabsetzen können.

So ist es bislang nur sehr schwer möglich, den Einfluss von Wasserstoff und Wasserdampf auf die Oxidbildung vollends zu beschreiben bzw. zu verstehen. Trotz modernster Analyseverfahren gelingt es nur in seltenen Fällen, den Wasserstoff in einer Oxidschicht zu detektieren und ihn einem Effekt zuzuordnen. Die Komplexität nimmt weiterhin zu, wenn man davon

1. Einleitung und Zielsetzung

ausgeht, dass nicht nur molekularer Wasserstoff zu Veränderungen im Materialverhalten / Oxidationsverhalten führt, sondern diverse ionische Wasserstoffverbindungen oder auch Protonen sich in ein oxidisches Gitter einbauen können. Unter Berücksichtigung dessen, erlauben die experimentellen und analytischen Verfahren, die dieser Arbeit zugrunde liegen, bislang nicht einordenbare Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Fundamentale Erkenntnisse zu speziell ausgesuchten Oxidationsexperimenten werden den bislang nicht nachvollziehbaren Wasserdampfeffekt auf die Ausbildung von Chromoxid typisieren. Unter Einbindung geeigneter analytischer Methoden kann ein umfassendes Verständnis der Mechanismen, die zu einem verändernden Oxidationsverhalten führen, gegeben werden. Erfreulicherweise kann die Wissenschaft auf viele Untersuchungsergebnisse sowie experimentelle Daten renommierter Wissenschaftler unterschiedlicher Institutionen zurückgreifen. Mit deren Forschungsarbeit zu Chrom, chromoxidbildenden Ni-Basislegierungen und Stählen können Unterschiede im Oxidationsverhalten mit neuen Erkenntnissen, die dieser Arbeit zu entnehmen sind, verglichen werden. Es bleibt jedoch anzumerken, dass eine umfassende Systematik und eine genaue Identifikation des Einflusses von Wasserstoff / Wasserdampf auf die Bildung einer schützenden Chromoxidschicht derweilen nicht gegeben werden kann. Dies begründet die Forschungsarbeit, die dieser Abfassung zu Grunde liegt.

Wie in der Literaturübersicht dargestellt und im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben wird, ist das Werkstoffverhalten von komplexer Natur, sobald Versuchsrandbedingungen nur minimal während der Oxidation geändert werden. Unter diesem Aspekt verfolgte man hier den Weg einer differenzierten Betrachtungsweise einzelner Legierungssysteme bzw. Reinmetalle. Chrom als Reinstoff wird verwendet, um überlagernde Legierungseffekte separat betrachten zu können. Technische Legierungen sind oftmals vielschichtig in ihrem Aufbau, was die Schwierigkeit birgt, die Effekte einzelner Bestandteile genau zu identifizieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass mehrere zusammen auftretende Effekte eine Schädigung überhaupt erst markant machen. So soll die systematische Variation der Gasatmosphären zeigen, wie verschieden hohe Sauerstoffpartialdrücke und unterschiedlich hohe Wasserdampfsättigungen das Oxidationsverhalten beeinflussen. Die Effekte während der Oxidation können somit einzeln identifiziert werden, um Materialversagen vorhersagbar machen zu können. Dahingehend wird unter anderem auch das Oxidationsverhalten dünner Bauteile untersucht, um den Einfluss der Gewichtsreduktion auf die Langlebigkeit speziell ausgewählter Modelllegierungen zu überprüfen.

Hochtemperaturkorrosionsexperimente zeigen, dass der Kinetik von Diffusionsvorgängen hohe Bedeutung zugesprochen werden muss. Weiterhin ist es notwendig, den grundlegenden Aufbau der oxidischen Schichten zu betrachten, um Vorhersagen über die Schutzwirkung zu

ermöglichen. Die eingehende Charakterisierung der Oxidschichten mit unterschiedlichen Analyseverfahren führt dabei zu einem erweiterten Grundlagenverständnis und zur Kenntnis des Probengeometrieeffektes sowie der atmosphärischen Einflüsse. Weiterhin findet der Einbezug gängiger Ansätze der Fehlordnungstheorie der Cr_2O_3 -Struktur statt. Der Einbau unterschiedlicher Reaktanten wird mit geeigneten theoretischen Vorüberlegungen in Verbindung gebracht, um anhand geeigneter Schlussfolgerungen den Wasserstoffeinfluss auf die Oxidationsmechanismen zu beschreiben. Im Vordergrund steht, die mit Wasserstoff in Verbindung stehenden Defekte in einem Modell des Oxidationsverhaltens einzubeziehen. Ein Zwischenziel der Arbeit ist, unter Berücksichtigung von grundlagenorientiertem Erforschen von Oxidationsvorgängen, den Mechanismus der Schutzwirkung von Chromoxid bei technischen Legierungen einzugrenzen und diejenigen Effekte zu erklären, die schädigenden Einfluss haben können. Anhand des Literaturkenntnisstands werden systematische Oxidationsexperimente ausgewählt, um das Oxidationsverhalten von Chrom sowie Fe- und Ni-Modelllegierungen bei hohen Temperaturen abzubilden. Es sollen die Grundlagen der Defektchemie und die in Verbindung stehenden Mechanismen und Abhängigkeiten auf das Oxidationsverhalten technischer Legierungen übertragbar sein.

Um einen geeigneten Rahmen für die grundlegenden Überlegungen zu schaffen, werden zunächst theoretische Grundlagen zur Oxidation beschrieben. Dieses Kapitel bildet somit die Grundlage, damit im weiteren Verlauf die Beschreibung der elementaren Prozesse und deren Theorien schlüssig bleiben. Elementare Prozesse sind in dieser Niederschrift Synonym für thermisch aktivierte Diffusionsmechanismen sowie chemische Vorgänge, die während der Korrosion stattfinden. Der sich anschließende Literaturkenntnisstand spiegelt den Stand der Technik und die aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse wider. Dabei liegt der Fokus auf einer systematischen und differenzierten Betrachtungsweise der Oxidwachstumsmechanismen auf unterschiedlichen metallischen Substraten. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit von Oxidationsexperimenten und den Informationen, die nach der Auswertung bereitstehen, bilden Oxidationsversuche die notwendige Voraussetzung, um anhand von kinetischen Daten das Wachstumsverhalten genau zu studieren.

Im vierten Kapitel werden eine umfassende Zusammenfassung thermodynamischer Gesetze sowie Grundlagen zur kinetischen Betrachtungsweise oxidativer Prozesse dargelegt, die die Oxidation metallischer Werkstoffe und die Ausbildung von Chromoxid bestimmen. Hierunter fallen auch Details zur Fehlstellentheorie, Diffusionsvorgängen sowie periphere Einflüsse, wie beispielsweise Wachstumsspannungen, die womöglich innerhalb von Oxidschichten und metallischen Substraten zu variierender Defektkonzentration führen. Trotz jahrzehntelanger Erforschung von Chromoxid und dessen Wachstum bei hohen Temperaturen,

1. Einleitung und Zielsetzung

wird deutlich, dass speziell zu den bereits erwähnten Einflussfaktoren, deutliche Unterschiede in der Interpretation möglich sind. Einige wichtige Erkenntnisse aus diesem Kapitel werden sukzessive aufgegriffen, um diese im weiteren Verlauf der Arbeit miteinander vergleichen zu können.

Im fünften Kapitel werden neben den experimentellen Methoden die untersuchten Werkstoffe systematisch erläutert. Aufgrund der guten Ausstattungen der Laboratorien des Lehrstuhls für Materialkunde und Werkstoffprüfung an der Universität Siegen, konnte auf vielerlei Apparaturen zurückgegriffen und neuste Analysetechniken verwendet werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Techniken der Elektronenmikroskopie, die ausgiebig für detailreiche Analysen genutzt wurden. Minimalste Veränderungen innerhalb der Mikrostruktur von Oxidschichten konnten mit den bildgebenden Apparaturen begutachtet und systematisch untersucht werden.

Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden die Oxidationstests und relevanten Analysen an den Probenwerkstoffen strukturiert erläutert. Die verschiedenen, teilweise noch unbekannt, Einflüsse im Temperaturbereich von 800 - 1000°C wurden an Cr, Ni-Cr und Fe-Cr genau studiert. Aufgrund der gezielten Auswahl von Versuchsatmosphären und unterschiedlicher Geometrien von Proben war es möglich, oxidbildungsbestimmende Faktoren separat zu untersuchen. Die Testgaszusammensetzung bildete dabei die Grundlage, um auf verschiedene Mechanismen schließen zu können. Durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks, des Wasserstoffanteils und des Wasserdampfgehalts war es möglich, die Unterschiede bzw. den Einfluss anhand der Defektstruktur zu begründen. Anhand der phänomenologischen Betrachtung des Oxidationsverhaltens der Modelllegierungen und des reinen Chroms wird eine adäquate Beschreibung der Hochtemperaturkorrosionsprozesse in wasserdampfhaltigen Atmosphären ermöglicht.

Kapitel 7 erklärt anhand einer umfassenden Diskussion einzelne Aspekte, die die Oxidation von Chrom bzw. der vorgestellten Legierungen beeinflussen. Die beobachteten Phänomene werden in Relation zu bislang akzeptierten Vorschlägen zum Oxidationsverhalten relevanter Legierungen gesetzt. Ziel ist, einen sinnvollen Beitrag zu leisten, Wachstumsmechanismen von Cr₂O₃ im Detail verstehen zu können und so sukzessiv die Weiterentwicklung technischer Legierungen voranzutreiben. Speziell der bislang nicht vollends erklärbare Einfluss von Wasserstoff und Wasserdampf auf die Defektstruktur soll durch die hier aufgenommenen Daten näher beschrieben werden, um Vorhersagen über etwaige Effekte treffen zu können.

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

2.1. Thermodynamische Grundlagen der Oxidationsprozesse

Mithilfe thermodynamischer Berechnungen ist es möglich, die Reaktion eines Elements mit Sauerstoff vorhersagbar zu machen. Thermisch aktiviert führt eine eindeutig definierbare Konzentration von Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre zur Bildung einer zweiten klar zum Basismaterial unterscheidbaren Phase. Der Punkt ab dem Oxidation möglich ist, kann anhand des errechenbaren Dissoziationsdrucks der chemischen Verbindung bestimmt werden. Die Triebkraft für die spontan ablaufende Reaktion ist dabei in der freien Enthalpie zu finden:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad 2.1$$

wobei ΔG die freie Enthalpie, ΔG^0 die freie Enthalpie unter Standardbedingungen, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und K die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz darstellen. Nach Einbezug des Massenwirkungsgesetzes können Aussagen über die Stabilität von Oxiden getroffen werden. Somit ist aus der Thermodynamik bekannt, ab welchem Sauerstoffpartialdruck bei gegebener Temperatur eine Reaktion abläuft, sei es in Richtung Oxidation oder in Richtung Zersetzung. Folgende Gleichungen demonstrieren dies für die Bildung eines Oxids der Form Me_aO_b als Reaktionsprodukt (Edukte anzunehmen als Me und reiner Sauerstoff O_2):



$$K = \frac{(a_{Me_aO_b})^{\frac{2}{b}}}{(a_{Me})^{\frac{2a}{b}} pO_2} \quad 2.3$$

$$pO_2 = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad 2.4$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt unter Einbezug der Aktivitäten a , dass der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck (Gleichgewichtsdissoziationsdruck) anhand Gleichung 2.3 und 2.4 für Oxide errechnet werden kann. Die Aktivität reiner fester Phasen sind dem Wert Eins gleichzusetzen. Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion sind jedoch hier noch nicht möglich. Diese erfordern Kenntnisse über die Diffusionsvorgänge in der Oxidschicht, der Oxidfilm zugrundeliegenden Defektform und deren Abhängigkeit zur Atmosphäre sowie der Temperatur.

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Im ersten Ansatz sind die Informationen aus den entsprechenden Diagrammen (z.B. Ellingham-Richardson Diagramme zu finden in [Bir-1, Bür-1]) unverzichtbare Instrumente zur Einschätzung sowie Interpretation von Oxidationsmechanismen. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und einer definierten Temperatur wird die freie Bildungsenthalpie für die jeweilige Reaktion verschiedener metallischer Elemente aufgetragen. Von besonderem Interesse ist, welche Oxidphasen sich während Korrosionsprozessen aufbauen können. Es besteht die Möglichkeit, die Ausbildung eines Oxids schon früh abzuschätzen. Anhand einer binären Legierung (Φ - Γ) kann mittels Thermodynamik die Reaktion mit Sauerstoff (O) erklärt werden, sofern folgender Term gilt: $\Delta G^\circ(\Phi O) \neq \Delta G^\circ(\Gamma O)$. In diesem Fall handelt es sich um konkurrierende Reaktionen in der Form von [You-1]:



bei der jeweils das stabilste Oxid gebildet wird.

Diverse Forschungsergebnisse zeigen, dass die Oxidstabilität von vielerlei Einflussfaktoren, im Speziellen der Defektkonzentration, beeinflusst wird. So ist es nur sinnvoll in erster Näherung bei thermodynamischen Abschätzungen die Störungen der Stöchiometrie außer Acht zu lassen, um die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit einiger Defekte separat zu betrachten. Dies impliziert zeitgleich, dass bei veränderten atmosphärischen Bedingungen signifikante Veränderungen der Oxidmatrix möglich sind und unbedingt bei tiefgreifenden analytischen Betrachtungen berücksichtigt werden müssen.

Aus dem Vorangegangenen ist nun klar, dass zunächst den aus der Literatur stammenden Daten eine gewisse Ungenauigkeit angelastet werden muss, da in vielerlei Fällen stöchiometrische Verbindungen, ohne Einbezug von elementar vorhandenen Defekten, den Berechnungen zugrunde gelegt werden.

2.2. Kinetische Grundlagen der Oxidationsprozesse

Um einen geeigneten Einstieg in die Thematik aus dem Titel des Kapitels geben zu können, werden nachfolgend einige Grundlagen dargelegt. Diese sind nötig, damit geschwindigkeitsbestimmende Faktoren im Hinblick auf Hochtemperaturkorrosionsphänomene eingegliedert werden können. Damit sich eine passivierende Oxidschicht auf einer Legierung ausbilden kann, bedarf es einiger Voraussetzungen. Im Allgemeinen spricht man von der selektiven Oxidation. Hier sind drei Voraussetzungen unbedingt zu erfüllen, damit diese Art der Oxidation funktioniert (Nähere Erläuterung in Kapitel 2.3).

2.2. Kinetische Grundlagen der Oxidationsprozesse

Sind diese Voraussetzungen gegeben, hängt der Schichtaufbau trivialerweise vom Sauerstoff ab, der innerhalb der Oxidationsatmosphäre gelöst sein soll. Der Sauerstoff reagiert nach vorangegangener Dissoziation über eine chemische Reaktion mit dem Metall bzw. dem Legierungselement, das an der Grenzfläche zum Gas vorliegt.

Betrachtet man jedoch praxisrelevante Oxidationsprozesse, können die unterschiedlichen Mechanismen, die sich gegenseitig bedingen, nicht komplexer sein. Parameter wie atmosphärische Einflüsse, die Oberflächenbeschaffenheit des Werkstücks, die Temperatur, bis hin zu den morphologischen Eigenschaften des Substrates, aber auch die sich bildende Oxidschicht bestimmen weitestgehend, ob sich ein schützender Film nachhaltig ausbilden kann oder nicht. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zeitgesetze der Oxidation spricht man in der Regel von einem guten Oxidationsverhalten, sobald die Schichtbildung dem parabolischen Zeitgesetz folgt und somit die Oxidationsrate invers proportional zur Quadratwurzel der Zeit ist:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad 2.6$$

In der Gleichung ist Δm die Masseänderung, A die Probenoberfläche, k_p die massebezogene parabolische Zunderkonstante und t die Zeit. Zwar gibt das parabolische Zeitgesetz keinen Aufschluss über den ablaufenden Materialtransport, er sollte jedoch als erstes Indiz für Diffusionsvorgänge verstanden werden. Materialtransport ist nötig, damit sich eine Oxidschicht aufbauen kann. Die Theorie zur Deckschichtbildung über die Diffusion von Metallkationen wurde seinerzeit von Carl Wagner schon im Jahr 1933 entwickelt. In seiner Abhandlung „*Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs*“ wird die Relation der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidbildung zur Oxiddicke an der Probenoberfläche beschrieben und spiegelt so den zugrunde gelegten Mechanismus aus Gl. 2.6 wider. Kernaussage und zeitgleich Gesetzmäßigkeit für Gl. 2.6 ist demnach, dass die Diffusion der zeitbestimmende Faktor für das Wachstum einer Oxidschicht ist [Wag-1, Wag-2]. Betrachtet man formal die Bildung eines Oxids, sind unterschiedliche Kombinationen von Stoffströmen denkbar. Ob nun beispielsweise der Strom von Anionen in Richtung Substrat oder der Kationenstrom in Richtung Gasgrenzfläche überwiegt, ist in einzelnen Fällen recht schwierig zu deuten. Ob nun geladene Materie- bzw. Elementarteilchen den Materietransport dominieren, oder sogar neutral geladene Teilchen beim Aufbau einer Oxidschicht beteiligt sind, bleibt zu klären.

Sofern sich noch keine Oxidschicht gebildet hat, entstehen an der Substrat/Gas-Grenzfläche Oxidkeime, die im weiteren Verlauf der Oxidation, während dem transienten Stadium der Reaktion, weiter heranwachsen, bis sich ein erster geschlossener Film gebildet hat. Die freie

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Bildungsenthalpie des Oxids bestimmt das Geschehen in diesem Stadium der Oxidation. Der Gradient der chemischen Potentiale begründet den weiteren Verlauf der Oxidation und warum der Schichtaufbau nach Bildung einer rissfreien und gut haftenden Deckschicht kontinuierlich fortschreitet. Ab diesem Zeitpunkt ist es folgerichtig anzunehmen, dass sich die Art des Schichtaufbaus ändert. Durch den Aufbau einer ersten gasdichten Barriere findet weiteres Oxidwachstum durch die sogenannte Festkörperdiffusion innerhalb der Kristalle statt. Hierzu ist es erforderlich, dass der Kristall, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, eine gewisse Anzahl von Defekten aufweisen muss, die beispielsweise Platzwechselvorgänge begünstigen bzw. sie erst ermöglichen. Des Weiteren ist die Diffusion entlang von Korngrenzen ein Mechanismus um zusätzliche Phänomene während der Oxidation zu beschreiben.

Es kann zwischen Anionen- und Kationendiffusion unterschieden werden. Diese sind gleichermaßen für den Materietransport durch die Oxidschicht hindurch verantwortlich. Unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung findet im einfachsten Fall einer etwaigen Schichtbildung, sowohl bei der Anionen- als auch bei der Kationendiffusion, der Transport von Elektronen statt. Nun gilt es den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor einzugrenzen, damit Aussagen über den Schichtaufbau getroffen werden können. Sofern die Diffusion von Anionen in Richtung Substrat schneller stattfindet als der Kationendifusionsstrom wächst die Oxidschicht nach innen und im umgekehrten Fall nach außen. Mitunter geht man davon aus, dass die Konzentration von frei verfügbaren Elektronen an den Phasengrenzflächen eine untergeordnete Rolle spielt. Es wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt eine ausreichend hohe Konzentration dieser Elektronen an den Grenzflächen zur Verfügung stehen sollte. Und doch kann letzten Endes nicht ausgeschlossen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für die Diffusion bzw. den Massetransport zum Teil in Verbindung mit der Konzentration von Elektronen steht. So ist es möglich, dass das Wachstum sowohl nach innen als auch nach außen simultan stattfindet bzw. Kornwachstum im Inneren einer bereits gebildeten Schicht nicht auszuschließen ist.

Für eine qualitative Abschätzung der Schichtaufbauprozesse reichen zwar die im ersten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellten Theorien aus, jedoch sind zusätzliche Faktoren zu betrachten, damit durch eine adäquate Beschreibung das idealisierte Bild den real stattfindenden Vorgängen angeglichen werden kann.

Der Kinetik sollte bei der Charakterisierung von Hochtemperaturoxidationsprozessen ein besonderes Augenmerk auferlegt werden. Die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen und die Geschwindigkeit der Bildung einer Oxidschicht sind meist Indikator für die Passivierungsfähigkeit eines metallischen Materials. Die Theorie zu dieser Art der Oxidationskinetik entstammt den Arbeiten von Carl Wagner [Wag-2], Tammann und Köster [Tam-1]

sowie Pilling und Bedworth [Pil-1]. Mit welcher Geschwindigkeit der Schichtaufbau abläuft, hängt nun von dem Kristallgitter, der bereits ausgebildeten Schicht, dem bevorzugten Diffusionspfad sowie den Defekten ab, die die Diffusion von Materie überhaupt erst möglich machen. Des Weiteren beeinflussen eine Reihe von extrinsischen Faktoren die Oxidationskinetik, wie beispielsweise die Temperatur, die Atmosphäre und selbstverständlich das Material sowie dessen Oberflächenbeschaffenheit, welche den oxidativen Medien ausgesetzt wird.

Wie sich gezeigt hat, kann die Kinetik der Oxidation neben dem parabolischen Wachstum auch andere Formen annehmen. Zu nennen sind die Zeitgesetze der linearen, katastrophalen und „breakaway“ Oxidationskinetik, die allesamt den Aufbau bzw. den Verlust einer nichtschützenden Deckschicht beschreiben.

2.2.1. Diffusionsvorgänge in Oxiden

Seit Wagner und Tammann ist bekannt, dass das Wachstumsverhalten schützender Oxide (Cr_2O_3 , Al_2O_3 etc.) maßgeblich vom Diffusionsprozess bestimmt wird. Die Triebkraft der Stoffströme durch feste Körper fundiert auf einem abnehmenden chemischen Potential innerhalb der sich bildenden Schicht. Wie im Thermodynamik Kapitel dargelegt wird, herrscht innerhalb der Oxidschicht kein konstant hoher Sauerstoffpartialdruck. Dieser Gradient bedingt die Sauerstoffdiffusion durch die Schicht und ist somit treibende Kraft. Thermisch aktiviert, führt der Gradient der chemischen Potentiale innerhalb der metallischen Spezies zur Diffusion von Kationen und Elektronen. Dabei ist die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend für den parabolischen Schichtaufbau. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist hier abhängig von der Temperatur, dem Diffusionspfad sowie atmosphärischen Bedingungen. Unterschiedliche Schichtmorphologien sowie eine sich verändernde Fehlordnung sind eng mit den atmosphärischen Gegebenheiten verknüpft.

Wie sich gezeigt hat, kann bislang keine allumfassende Gesetzmäßigkeit die Kinetik der Schichtbildung von Chromoxid erklären. Demnach müssen Effekte, wie die Dotierung der Oxidmatrix, in die bestehende Vorstellung der Diffusionsvorgänge mit eingebunden werden. Eine etwaige Veränderung der Wertigkeit von Kationen könnte beispielsweise ein hemmender oder beschleunigender Faktor für den Oxidschichtaufbau sein. Wie im nächsten Kapitel dargestellt wird, können Spannungen innerhalb einer Oxidschicht dazu führen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit oder aber Diffusionsmechanismen verändert werden. Unter Berücksichtigung, dass in den oxidativen Experimenten, die dieser Arbeit zugrunde gelegt werden, polykristalline Schichten auf den metallischen Substraten aufwachsen, ist die Identifikation der Oxidmechanismen von komplexer Natur. Es müssen neben der

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Volumendiffusion zusätzlich Korngrenzdiffusion aber auch Oberflächendiffusion innerhalb von Poren berücksichtigt werden. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die verschiedenen Diffusionsmechanismen weiter eingegangen.

Oft postuliert und genauso häufig diskutiert kann angenommen werden, dass die Diffusion über Korngrenzen schneller abläuft als die Diffusion innerhalb eines Volumenkörpers. Dabei unberücksichtigt bleiben beispielsweise Fremdelemente, die an Korngrenzen segregieren und die Geschwindigkeit der Diffusion stark beeinflussen. Es konnte durch Chen et al. [Che-1] nachgewiesen werden, dass Korngrenzdiffusion innerhalb des Oxides durch Kohlenstoff verlangsamt werden kann. Die Autoren begründen die Hemmung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Affinität von Chrom zu Kohlenstoff. Zusammenfassend kann hier geschlussfolgert werden, dass die Kohlenstoffatome sich an Korngrenzen anlagern und dort die Grenzflächenenergie herabsetzen. Dies führt wiederum dazu, dass die Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion erhöht wird [Bor-1].

Grundlegende Überlegungen zur Schichtaufbaugeschwindigkeit gehen auf die Fickschen Gesetzmäßigkeiten zurück. Dahingehend wird der Materiefluss durch die Anzahl von Teilchen, die in einer bestimmten Zeit eine Fläche durchfließen, definiert. Das erste Ficksche Gesetz gehorcht den Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Chemie und beschreibt die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge durch den Massestrom j , der Komponente, die in Richtung x diffundiert:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 2.7$$

Hier beschreibt c die Konzentration senkrecht zur Flussrichtung. Der Ausdruck $\partial c / \partial x$ beschreibt also den Konzentrationsgradienten in Diffusionsrichtung. D ist dabei der temperaturabhängige von der Konzentration unabhängige Diffusionskoeffizient. Weiterhin wird ein 1-dimensionales Volumenelement angenommen. Wie in der Gleichung durch das negative Vorzeichen ersichtlich, findet die Diffusion in Richtung abnehmender Konzentration der diffundierenden Spezies statt. Zwar bildet diese fundamentale Gesetzmäßigkeit den Ausgangspunkt, um die Diffusion innerhalb von technischen Materialien zu beschreiben, praktikable Messungen sind jedoch in einem Experiment schwer umzusetzen. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten kann das zweite Ficksche Gesetz benutzt werden. Nachfolgende Gleichung zeigt die Beziehung zwischen dem Konzentrationsgradienten und der Änderungsrate der Konzentration an einem bestimmten Punkt in einem System:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 2.8$$

Sofern der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration ist, erhält man die Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 2.9$$

Unter Betrachtung des elementar ablaufenden Prozesses während der Diffusion wird deutlich, dass die Voraussetzung für den Transport von Materie ein Platzwechsel eines Atoms bzw. eines Ions sein muss. Hierzu ist es notwendig, dass eine vormals stabil eingenommene Position der diffundierenden Spezies verlassen werden muss, um in eine andere stabile Position zu springen. Dabei sind der Leerstellenmechanismen oder aber die Diffusion über Zwischen-gitter die wahrscheinlichste Art des Stofftransports. Damit sich ein interstitielles Kation von einer Position zur nächsten bewegen kann, muss eine bestimmte Energiebarriere überwunden werden. Dies ist in Abbildung 1 illustriert.

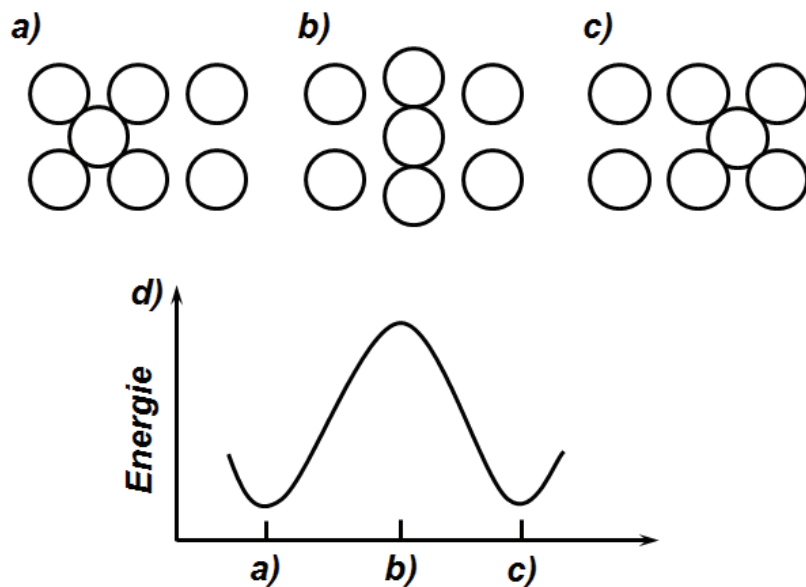


Abbildung 1: Stufen der Bewegung eines interstitiellen Kations von einer Position zur nächsten [Bür-1].

Eine Bewegung innerhalb der Matrix findet dann statt, wenn das Gitter elastisch deformiert werden kann. Dies setzt voraus, dass zusätzliche Energie für den Platzwechsel in dem

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

jeweiligen System eingebracht wird. Durch thermische Vibrationsenergie können diese Platzwechsel relativ leicht vollzogen werden. Der Diffusionskoeffizient der Defekte kann, unter Anbetracht, dass die Platzwechsel vollkommen zufällig ablaufen, mit nachfolgender Gleichung berechnet werden:

$$D_d = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \quad 2.10$$

wobei α ein geometrischer Vorfaktor, ω die Platzwechselfrequenz und a_0 die zurückzulegende Distanz bestimmt. Der letztgenannte Faktor wird durch die Gitterparameter bestimmt. Wie erwähnt, ist für den Platzwechsel eine bestimmte Erhöhung der Energie nötig. Der einzige Parameter, der in der oben dargestellten Gleichung hierfür entscheidend ist, wird mit ω beschrieben. Unter anderem ist die Abschätzung des Faktors z.B. in der Monographie von Mrowec et al. [Mro-1] zu finden und lautet:

$$\omega = \chi \cdot \nu \exp\left(\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) = \chi \cdot \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad 2.11$$

wobei ΔG die freie Enthalpie innerhalb des Systems beschreibt, die für einen Platzwechsel erforderlich ist und ΔS und ΔH jeweils die Änderung der Entropie und Enthalpie durch diesen Vorgang darstellen. χ ist der Übertragungskoeffizient, der die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel eines Atoms bzw. Ions angibt ohne wieder auf seinen Ursprungszustand zurückzuspringen. ν ist dabei der Frequenzfaktor, der gleichzusetzen ist mit der Vibrationsfrequenz von Ionen bzw. Atomen auf regulären Gitterplätzen (Debye Frequenz). Wie schon erwähnt, finden diese Platzwechselforgänge unter der Voraussetzung einer thermischen Aktivierung statt.

Defekte repräsentieren einen Bruchteil aller regulären Gitterplätze innerhalb des Kristalls. Damit der Selbstdiffusionskoeffizienten in einem ersten Ansatz beschrieben werden kann, ist der Ausdruck aus Gleichung 2.11 mit x_d (Molenbruch der Defekte) zu erweitern. Defekte bewegen sich, ausgenommen interstitieller Kationen, innerhalb der Oxidmatrix. Daher ist ein Platzwechsel von Anionen und Kationen unwahrscheinlich:

$$D_d = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \cdot x_d \quad 2.13$$

Wie Mrowec [Mro-1] dargelegt hat, zeigen experimentelle Messungen von Diffusionskoeffizienten, dass sie von der Temperatur abhängig sind:

$$D_d = D_0 \exp\left(-\frac{(\Delta H + \Delta H_f)}{R \cdot T}\right) \quad 2.14$$

wobei weiterhin folgende Gleichung zu berücksichtigen ist:

$$D_0 = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \chi \cdot \nu \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_f}{R}\right) \quad 2.15$$

2.3. Äußere und innere Oxidation von Chrom

Abhängig vom Material, der Temperatur, einigen weiteren Umgebungseinflüssen sowie zusätzlichen Randbedingungen kommt es während hohen Temperaturen zur Bildung von Oxiden. Die Charakteristik der inneren Oxidation liegt in der Diffusion von Sauerstoff in das Basismaterial, das zumeist zu nichtschützenden Oxiden führt. Schützende, gut haftende und dichte Oxidschichten bilden sich meist durch die Reaktion des Metalls mit Sauerstoff, infolge eines Diffusionsstroms metallischer Komponenten in Richtung Materialoberfläche. Dabei erfolgt der Diffusionsstrom auch nach dem Aufbau einer ersten äußeren Schicht weiter durch das Oxid hindurch. Technische Legierungen erhalten durch diesen stetigen Aufbau der Oxidschicht ihre Passivierungsfähigkeit. Somit soll auch die Diffusion von Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen in Richtung metallisches Substrat gehemmt werden. Funktioniert dies nicht, ist erhöhtes Oxidwachstum oder aber innere Oxidation sehr wahrscheinlich. Innere Oxidation greift die Struktur des metallischen Substrats an und führt zu struktureller Schwächung eines Bauteils. Durch diese Form der Oxidation neigt das Bauteil an den Phasengrenzflächen zur Rissbildung, sobald mechanische Belastungen in das Bauteil eingeleitet werden. Ausgangspunkt für die Bildung eines Risses sind unterschiedliche molare Volumina sowie oft ungleich große Festigkeitskennwerte von Metall und Oxid. Diese führen zu Spannungsspitzen und letztendlich zu Ausbrüchen des hochfesten aber sehr spröden keramischen Materials.

Unter Anbetracht, dass im Optimalfall durch Oxidation eine passivierende Schicht gebildet wird, müssen drei Bedingungen für die selektive Oxidation erfüllt sein. Wichtigstes Kriterium ist unter thermodynamischer Betrachtungsweise die Stabilität des sich bildenden Oxids. Diese muss höher sein als die des Oxids des Basismaterials. Die thermodynamischen Grundlagen zu Oxidstabilitäten wurden im Kapitel 2.1 erläutert. Weiter muss die Konzentration des oxidierenden Legierungselements ausreichend hoch sein. Die dritte Bedingung wird durch die Kinetik der Stoffströme beschrieben. So muss die Diffusionsgeschwindigkeit des oxidierenden

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Elements schnell genug sein, um eine ausreichend hohe Konzentration an der Metall/Oxid-Grenzfläche aufrecht zu erhalten [Wag-3]. Das Kriterium für die kritische Konzentration kann für $N_{Cr}^{(1)}$ mathematisch am Beispiel für Chrom als Legierungselement mit folgender Gleichung abgeschätzt werden [Mu-1]:

$$N_{Cr}^{(1)} > \left[\frac{\pi g^*}{3} N_O^{(S)} \frac{D_O \tilde{V}_m}{\tilde{D}_{M-Cr} \tilde{V}_{mCr_2O_3}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.16$$

In der Gleichung entspricht g^* dem kritischen Volumenbruchteil zur Bildung einer äußeren Schicht, $N_O^{(S)}$ entspricht der Löslichkeit des Sauerstoffs in der Legierung, D_O entspricht dem Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, \tilde{D}_{M-Cr} entspricht dem Interdiffusionskoeffizient des Elements Cr und jeweils entsprechen \tilde{V}_m dem molaren Volumen der Legierung und $\tilde{V}_{mCr_2O_3}$ dem des Oxids. Das dritte Kriterium, ist mit folgender Gleichung und mit Einbezug der parabolischen Zunderkonstante k_p bestimmbar [Mu-1]:

$$N_{Cr}^{(2)} > \left[\frac{\tilde{V}_m \left(\frac{\pi k_p}{\tilde{D}_{M-Cr}} \right)}{48} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.17$$

Wie Mu et al. [Mu-1] in ihren Experimenten verifizieren konnten, stimmen die Werte für die Berechnungen der kritischen Konzentration für Chrom im Legierungssystem Fe-Cr sehr gut mit experimentell ermittelten Daten über einen weiten Temperaturbereich überein, sofern es sich um Experimente in speziellen synthetischen Gasmixturen ohne nennenswerten Wassergehalt handelt. Hierzu kann die Abbildung 2 aus der Literatur herangezogen werden [Mu-1]. Sobald jedoch H₂O dem Testgas hinzugefügt wird, steigt der Chromverbrauch drastisch an, was darauf schließen lässt, dass sich die Permeabilität von Sauerstoff erhöht und so mehr Stofftransport zu einem höheren Chromverbrauch führt [Ess-1]. Scheinbar spielt es eine große Rolle, ob molekularer Sauerstoff dissoziiert oder aber das H₂O-Molekül den Sauerstoff nach der Adsorption für die Reaktion freigibt. Genau hier zeigt sich, dass womöglich die elektrische Ladung des Sauerstoff-Anions variiert, sofern in feuchten Atmosphären oder in trockenen Atmosphären Dissoziation auf Adsorptionsflächen stattfindet. Ani et al. [Ani-1] zeigen, dass die effektive Erhöhung der Permeabilität um den Faktor 1,4 möglich ist. Diese Erkenntnisse können als Vorstufe für Theorien von Diffusionsvorgängen betrachtet werden, die sich mit anderswertigen Sauerstoffspezies beschäftigen. Zum Beispiel werden oftmals Veränderungen von Oxidationsmechanismen mit Hydroxidionen in Zusammenhang gebracht. Unter Umständen muss von einer Veränderung des selektiven Oxidationsverhaltens sowie einer

höheren Wahrscheinlichkeit für innere Oxidation ausgegangen werden, sobald Wasserzusätze in der oxidativen Atmosphäre vorhanden sind.

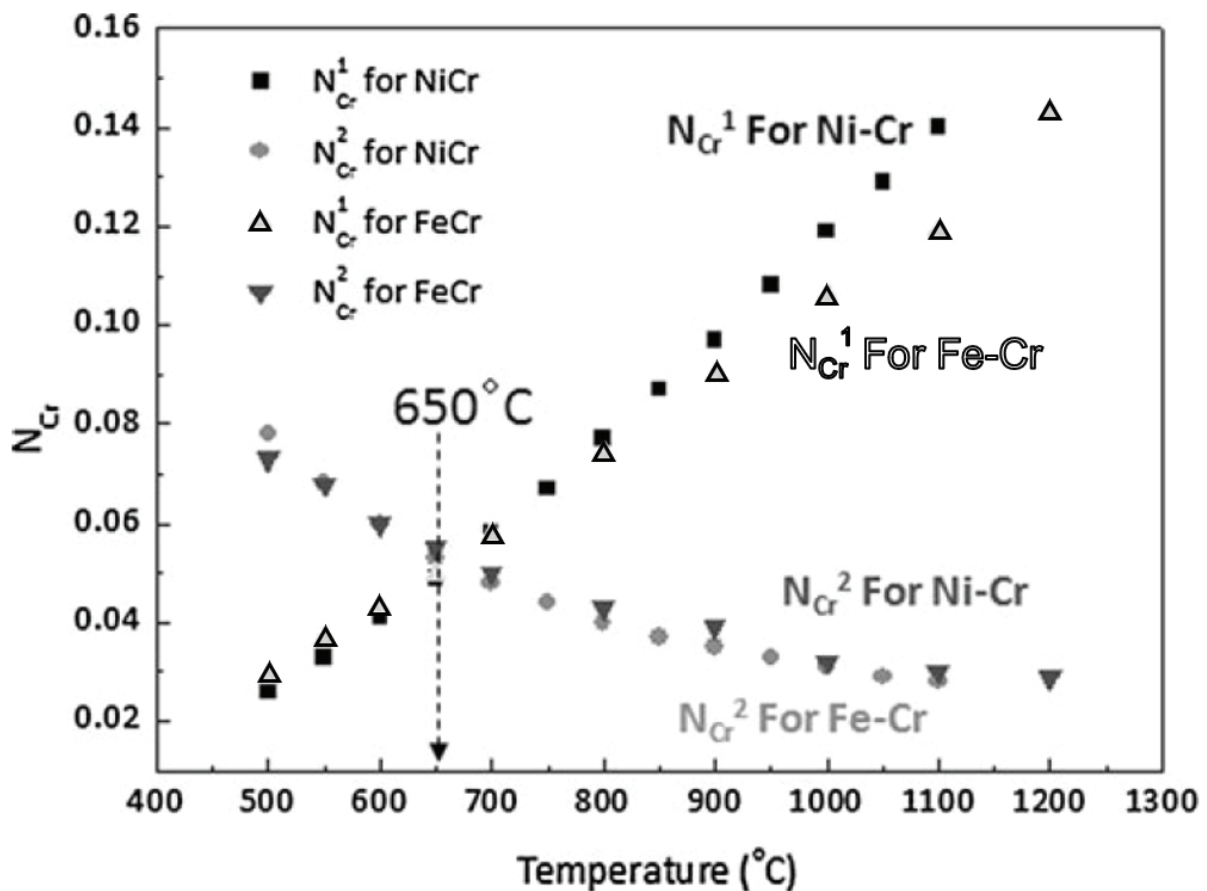


Abbildung 2: Kritische Chromkonzentration für die Bildung einer äußeren Chromoxidschicht auf Fe-Cr und Ni-Cr-Legierungen als Funktion der Temperatur [Mu-1].

2.4. Defekte in Oxiden

Theorien über die Defektchemie von Cr_2O_3 werden schon seit über 80 Jahren teilweise kontrovers in der Fachliteratur diskutiert. C. Wagner hat dabei sehr früh die parabolische Wachstumskinetik von Oxiden mit einer geeigneten Fehlordnungstheorie in Verbindung gebracht. In seinen Abhandlungen zu Anlaufvorgängen von Metallen wurden die Schichtaufbauprozesse auf elementarer Ebene diskutiert, um mit einer geeigneten Berechnungsmethode die Kinetik der Schichtbildung abschätzen zu können [Wag-1, Wag-2]. Die notwendigen Informationen für die Berechnung entstammen der Kenntnis über die Affinität der Elemente zur Erhöhung seiner Oxidationszahl. Unmittelbar verknüpft sind hier das Leitvermögen sowie die Überführungszahlen von Ionen und Elektronen [Wag-2]. Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser modelhaften Vorstellung die Diffusion von neutralen Atomen vernachlässigt wird.

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

In ionischen Oxiden sind die Punktdefekte (nulldimensionale Gitterbaufehler) im Kationen- oder auch im Anionenuntergitter im Gleichgewicht vorzufinden. Punktdefekte sind sowohl in stöchiometrischen sowie in nicht-stöchiometrischen Verbindungen thermodynamisch im Gleichgewicht. Die Gesetzmäßigkeit der Elektroneutralitätsbedingung ist maßgebend.

Zur Verdeutlichung, wie die effektiven Ladungen von Punktdefekten deklariert werden, wird beispielhaft eine chemische Verbindung vom Typ MeO (Me für Metall und O für Sauerstoff) im weiteren Verlauf verwendet. Die Störung der Stöchiometrie kann sich anhand eines Metalldefizits ($M_{1-\delta}O$) oder eines Metallüberschusses ($Me_{1+\delta}O$) und somit mit intrinsischen Halbleitereigenschaften manifestieren. δ beschreibt die Abweichung der Stöchiometrie. Vereinfacht gilt, negatives Halbleiterverhalten (Typ- n) erfordert die Übertragung elektrischer Ladung. Dies geschieht zum einen durch einen Metallüberschuss oder aber durch ein Defizit der nichtmetallischen Komponente, also im Anionenuntergitter. Hierzu ist es erforderlich anzunehmen, dass eine ausreichend hohe Konzentration von interstitiellen Kationen im Untergitter vorhanden ist. Äquivalent zu der Anzahl von Zwischengitterkationen, ist dann die Anzahl von quasi-freien Elektronen. Innerhalb rhomboedrischen bzw. hexagonalen Gitterstrukturen lagern sich Metallkationen aufgrund der Ionenradien als Zwischengitterionen ein. Im Falle eines positiven Halbleiters (Typ- p) definiert sich die Ladung durch die Absenz der frei verfügbaren Elektronen. Sobald sich eine Leerstelle im Kationenuntergitter befindet, muss angenommen werden, dass die dazugehörige äquivalente Anzahl von positiven Ladungen fehlt.

Die einzelnen Punktfehlstellen bzw. ihre effektiven Ladungen werden nach der von Kröger & Vink benutzten Nomenklatur [Krö-1], wie folgt dargestellt:

- Me_{Me}^x Metallkation auf regulärem Gitterplatz
- $Me_i^{\bullet\bullet}$ Zweifach geladenes Metallkation auf Zwischengitterplatz
- O_O^x Sauerstoffanion auf regulärem Gitterplatz
- e' Quasi-frei verfügbares Elektron im Leitungsband
- h^\bullet Elektronenloch im Leitungsband
- V_{Me}'' Zweifach geladene Kationenleerstelle
- $V_O^{\bullet\bullet}$ Zweifach geladene Anionenleerstelle

Im Falle einer positiven Ladung wird dem chemischen Element bzw. dem Ion ein hochgestellter Punkt angehängt. Im Falle einer negativen Ladung folgt ein Akzentstrich der chemischen Bezeichnung des Ions. Die Wertigkeit entspricht der Anzahl der Punkte bzw. der Akzentstriche, die angehängt werden.

An einem Beispiel kann veranschaulicht werden, dass bei einer MeO Verbindung mit einem divalent positiv geladenen Metallkation und einem divalent negativ geladenen Sauerstoffanion eine effektive Ladung von Null vorherrscht. Fehlt eines der genannten Ionen im Oxidgitter kehrt sich die Ladung innerhalb des regulären Gitterplatzes um. Eine Anionenleerstelle ist zweifach positiv geladen. Eine Kationenleerstelle beziffert ihre Ladung zweifach negativ und kann beispielsweise durch das Vorhandensein von Defektelektronen (Elektronenlöcher) bis auf die effektive Ladung von Null kompensiert werden. Auch quasi-frei verfügbare Elektronen können Zwischengitterkationen oder Anionenleerstellen kompensieren. Die Elektroneutralität ist somit ein auf das gesamte Oxid bezogenes Phänomen.

Wie vielfältig durch Defektgleichungen unter Beweis gestellt, kann die Konzentration der Punktdefekte erheblich vom Sauerstoffpartialdruck abhängig sein. Nachfolgendes Kapitel 3 wird diesen Sachverhalt im Detail überprüfen. Mit Hilfe des Massewirkungsgesetzes kann die Bestimmung der Fehlstellenkonzentration und pO_2 -Abhängigkeit über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad 2.18$$

K repräsentiert dabei die Gleichgewichtskonstante. Die Gleichung gibt an, in welchem Verhältnis die Reaktanten der jeweiligen Defektgleichung stehen. Dabei wird das Produkt der Aktivitäten der Reaktionsprodukte ($a_C^c \cdot a_D^d$) ins Verhältnis der Edukte ($a_A^a \cdot a_B^b$) gesetzt. Die genannte Gleichung sollte als Hilfsmittel zur Bestimmung der Defektkonzentration betrachtet werden.

Bei Chromoxid geht man über einen weiten Sauerstoffpartialdruckbereich von intrinsischen Halbleitereigenschaften aus. Genaueres wird im Kapitel 3 dargelegt. Vorab reicht es jedoch aus, diese Halbleitereigenschaften wie folgt zu erläutern. Für die mengenmäßige Bestimmung einzelner Defekte soll die Anzahl der quasi-freien Elektronen mit der Anzahl der Defektelektronen gleichgesetzt werden, also: $[e'] = [h^\bullet]$. e' beschreibt dabei die Elektronen aus dem Leitungsband und h^\bullet die Elektronenlöcher (Defektelektronen) im Valenzband. Cr_2O_3 besitzt dabei eine sehr geringe Abweichung der Stöchiometrie.

Da es sich hier zumeist um ionische Festkörperverbindungen handelt, treten die hier behandelten Defekte aufgrund der Elektroneutralität stets paarweise auf. Insbesondere zwei Typen von Punktdefektpaaren spielen eine wichtige Rolle. Charakteristisch für **Schottky**-Defekte ist, dass die Anzahl von Leerstellen im Kationen- und im Anionenteilgitter gleich ist. Der Fehlordnung nach **Frenkel** liegt die Abwanderung eines Ions auf einen Zwischengitterplatz

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

zu Grunde. Somit ist auch in diesem Beispiel die Anzahl von Leerstellen äquivalent zu den Zwischengitterionen.

2.4.1. Thermodynamische Grundlagen von Punktdefekten

Die Konzentration von Punktdefekten ist ein entscheidender Faktor für den Schichtbildungsprozess von Chromoxid und somit für das Oxidationsverhalten von Chrom. Unter thermodynamischem Gesichtspunkt ist es von elementarer Bedeutung die Zustände zu kennen, die zu einer spontan ablaufenden Reaktion führen. Damit eine derartige Reaktion, also auch die Bildung von Fehlstellen funktioniert, muss die nach Gibbs definierte freie Enthalpie des reagierenden Systems abnehmen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht weisen reale Kristalle immer Defekte auf. Diese Gitterfehler treten vollkommen natürlich in einem Kristall auf, da sie einen Entropiegewinn durch Unordnung bedeuten. Die Anzahl ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Mittels thermodynamischer Zustandsgleichungen können die Änderung der freien Enthalpie infolge der Bildung und somit auch die Konzentrationen von Punktdefekten innerhalb eines Kristalls berechnet werden. Im weiteren Verlauf wird stellvertretend veranschaulicht, wie die Defektkonzentrationen aus thermodynamischen Zustandsgleichungen berechnet werden kann. Nachfolgende Herleitung berücksichtigt die Bildung von Leerstellen. Damit sich n_d Defekte bilden können, müssen Bindungen aufgebrochen werden. Dies macht sich in der Änderung der freien Enthalpie bemerkbar:

$$\Delta G = n_d \cdot \Delta H_f - T(S_v + S_K) \quad 2.19$$

wobei ΔH_f die erforderliche Enthalpie für die Bildung eines Defektes ist, S_v die Schwingungsentropie beschreibt und S_K die Konfigurationsentropie darstellt. Solange der Prozess der Bildung von Defekten spontan geschieht, gilt: $\Delta G < 0$, wobei bei diesem Vorgang immer eine bestimmte Menge an externer Energie dem System hinzugefügt werden muss: $H_f > 0$. Hieraus folgt, dass die Konfigurationsentropie mit der Bildung von Defekten positiv ist. Abbildung 3 demonstriert, dass die beteiligten Energien abhängig von der Defektkonzentration sind. Die Bildung eines Defektes führt zu einer Verringerung der freien Enthalpie im Kristall. Somit kostet der Einbau von Fehlstellen unweigerlich Reaktionsenergie. Im Detail sind in Abbildung 3 drei Kurven ersichtlich, anhand derer man die Defektbildungsenergie qualitativ abschätzen soll. Es handelt sich dabei um Kurven, denen eine sehr simple Berechnung zu Grunde gelegt wird und doch wird deutlich, dass bei geringen Defektkonzentrationen die Bildung bis zu einem kritischen Punkt durch die Entropie gesteuert wird. Sobald der kritische

Punkt der Defektkonzentration erreicht wird, erfolgt ein Übergang, bei dem die Entropie durch die Bildungsenthalpie kompensiert wird. Üblicherweise ist dieser Punkt charakteristisch, sodass das Minimum der Gibbs-Energie die Gleichgewichtskonzentration der Defekte definiert (gestrichelte Linie innerhalb der Grafik). Weiterhin kann angenommen werden, dass keine treibende thermodynamische Kraft für die Bildung von Defekten besteht, sofern die Bildungsenthalpie hoch genug ist (obere Kurve der Abbildung 3). Erfolgt eine Senkung der Bildungsenthalpie und eine Erhöhung der Temperatur folgt die Defektkonzentrationsabhängigkeit der unteren Kurve.

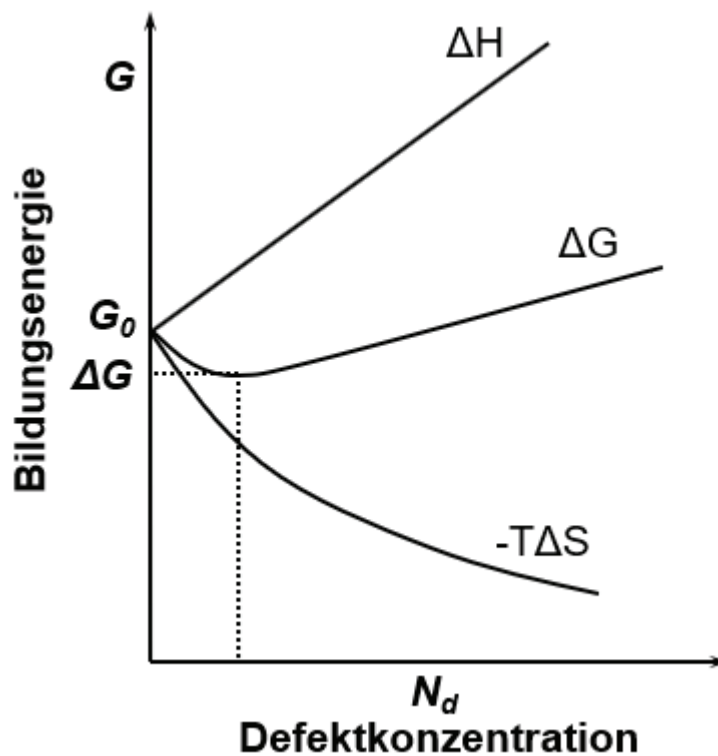


Abbildung 3: Defektkonzentrationsabhängigkeit auf das thermodynamische Potential eines Kristalls [Mro-1].

Grundlegend führt die Bildung von Defekten zur Zunahme der Konfigurationsentropie. Die Gleichgewichtskonzentration von Defekten ist dem Minimum des thermodynamischen Potentials eines Systems zugehörig und somit ein Resultat zweier gegensätzlicher Tendenzen. Über dem absoluten Nullpunkt verhält sich ein idealer Kristall thermodynamisch instabil. Nachfolgende Gleichung beschreibt den Gleichgewichtszustand ausgehend von Gl. 2.19:

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

$$\frac{d(\Delta G)}{dn_d} = H_f - TS_v - T \left(\frac{dS_K}{dn_d} \right) = 0 \quad 2.20$$

Weiterhin wird die Konfigurationsentropie nach n_d , der Anzahl von Defekten, abgeleitet, was zum folgenden Ausdruck führt:

$$\frac{dS_K}{dn_d} \approx -k_B \cdot \ln \frac{n_d}{N} = -k_B \cdot \ln(c_D) \quad 2.21$$

k_B beschreibt in der Gleichung die Boltzmann-Konstante, N die verfügbaren Gitterplätze und c_D die Defektkonzentration. Nach Umformen der Gleichung und Einsetzen von 2.20 und 2.21, die letztendlich den Gleichgewichtszustand ausdrücken, erhält man:

$$H_f - TS_v + T \cdot k_B \cdot \ln(c_D) = 0 \quad 2.22$$

Nach Umstellung und Auflösen nach der Defektkonzentration ergibt sich:

$$c_D = \exp\left(\frac{H_f - TS_v}{k_B \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-G}{k_B \cdot T}\right) \quad 2.23$$

Wie der Gleichung entnommen werden kann, ist die Konzentration der Defekte in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Hohe Temperaturen erhöhen die Defektkonzentration innerhalb eines Kristalls.

2.5. Spannungen in Oxiden

Durch den stetigen Aufbau einer Oxidschicht steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich Eigenspannungen innerhalb der Matrix erhöhen. Zunächst sollte von einer eigenspannungsfreien ersten Schicht ausgegangen werden, die lateral zusammenwächst. Ab dem Punkt, an dem sich ein gasdichter Film ausgebildet hat, kann laterales Wachstum zur Erhöhung der Druckeigenspannung innerhalb des Oxids und zu Zugspannungen im metallischen Substrat führen. Wie später gezeigt wird, hängt die Höhe der Spannungen von einigen Faktoren ab, die unter anderem im Zusammenhang mit dem Oxidationsverhalten stehen. Die weitere Beschreibung wird anhand von etablierten Modellen vorgenommen. Mit Fokus auf das Pilling-Bedworth-Verhältnis (engl. Pilling-Bedworth-Ratio / kurz PBR) sind die gängigsten Oxide bereits ausgiebig untersucht worden. Das PBR gibt das Verhältniss zwischen dem gebildeten Oxidvolumen und dem Metallvolumen an. Zugwachstumsspannungen sind ab einem Wert

kleiner als eins zu erwarten. Die Schutzfähigkeit eines Oxidfilms kann somit eingegrenzt werden. Dabei wird das Verhältnis mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$PBR_{Me_v_i O} = \frac{\tilde{V}_{Ox}}{\tilde{V}_{Me}} = \frac{M_{Ox} / v_i \rho_{Ox}}{M_{Me} / \rho_{Me}} \quad 2.24$$

\tilde{V}_{Ox} und \tilde{V}_{Me} entsprechen jeweils dem molaren Volumen des Oxids und des Metalls, das wie im rechten Bereich der Gleichung gezeigt, durch die molare Masse und die Dichte ersetzbar ist. Die Dichte des Oxids und des Metalls wird jeweils mit ρ beschrieben. v_i beschreibt einen stöchiometrischen Faktor. Sofern das Verhältnis zwischen 1 und 3 liegt kann davon ausgegangen werden, dass sich eine schützende Oxidschicht ausbilden kann, ohne dass Zugspannungen zu Rissen oder ein „Aufbuckeln“ der Oxidschicht zu Abplatzungen führt. Trivialerweise ist zwar das Pilling-Bedworth-Verhältnis [Koc-1] (für $Cr_2O_3 \approx 2,07$) ein erster Anhaltspunkt, dass die Oxidschicht dauerhaft schützend ist, ferner ist dies jedoch nur eine erste Näherung und kann nicht als allgemeingültig betrachtet werden.

Zusätzliche Faktoren, wie atmosphärische Bedingungen oder aber auch die Oberflächenbeschaffenheit des metallischen Substrates, sind wichtige Einflussparameter für eine schützende Oxidschicht und dürfen nicht vernachlässigt werden. Somit sind die PBR-Werte bloße Anhaltspunkte und dürfen nicht fälschlicherweise als alleiniges Kriterium zur Bewertung der Oxidschichtstabilität Verwendung finden. Weiterhin ist aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Metalls und des Oxids damit zu rechnen, dass sich bei Aufheiz- und Abkühlvorgängen zusätzliche Belastungen sowohl für das Substrat als auch für die Oxidmatrix in Form von Spannungen manifestieren. So konnte in der Vergangenheit oftmals das Phänomen der Abplatzung an vielerlei Legierungen während des Abkühlvorgangs nachgewiesen werden [Sto-1]. Wie sich weiterhin gezeigt hat, verursacht das Wachstum von Oxiden erhebliche Druckspannungen, die vom metallischen Substrat kompensiert werden müssen. Dies hat zur Folge, dass sich in der metallischen Matrix Zugspannungen bilden. Wie an einigen Beispielen hier veranschaulicht wird, können diese Spannungen sogar zu plastischer Deformation von dünnen Bauteilen führen.

Unter dem Aspekt elementarer Prozesse ist es sinnvoll, den Einfluss von Spannungen auf die Oxidmikrostruktur und deren Effekt auf die Oxidationskinetik zu betrachten. Wie aus dem vorangegangenen Kapitel ersichtlich, funktioniert das Schichtwachstum eines Oxids in Abhängigkeit von der dominierenden Defektart. Dabei erscheint es naheliegend, dass intrinsische Defekte wie Leerstellen oder Zwischengitterionen vom Spannungsniveau beeinflusst werden können. Spannungen haben empfindlichen Einfluss auf die Konzentration der Defekte. Der Theorie folgend, führen Zugspannungen demnach zu einer höheren

2. Theoretische Grundlagen der Hochtemperaturoxidation

Konzentration von Leerstellen, wohingegen Druckspannungen die Konzentration von Leerstellen verringern [Mro-1]. Der entgegengesetzte Einfluss kann bei der Betrachtung von interstitiellen Defekten beobachtet werden. Die Variation der Defektkonzentration macht sich unmittelbar im Oxidationsverhalten bemerkbar. Demnach ermöglicht eine höhere Konzentration von Leerstellen mehr Platzwechselfvorgänge und führt zu einer schnelleren Reaktionskinetik, wie es beispielhaft durch Hänsel et al. [Hän-1] anhand von Experimenten gezeigt werden konnte. Einige zusätzliche Details werden durch Pieraggi et al. [Pie-1] erläutert und systematisch in Verbindung zu den sich ausbreitenden Spannungszuständen gebracht. Speziell die Theorie zum Spannungseinfluss auf den Transport von Ionen, muss den hier im weiteren Verlauf dargelegten Erkenntnissen zu Grunde gelegt werden. Pieraggi et al. [Pie-1] zeigen, dass die Konzentration von Punktdefekten vom Spannungshorizont innerhalb der Oxidschicht beeinflusst wird. Diese bedingen wiederum die Diffusivität der Reaktanten. Somit ist folgerichtig, dass sich die Spannungen auf die Geschwindigkeit des Schichtaufbaus und das Oxidationsverhalten auswirken können. Anhand nachfolgender Gleichung, die die Defektkonzentration anhand des intrinsischen Molenbruchs (x_d) angibt, wird dieser Gesichtspunkt deutlich:

$$x_d(\sigma_{ox}) = \exp\left(-\frac{\Delta_f g_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_{ox}(\pm\Omega + \Delta v_r)}{RT}\right) \quad 2.25$$

Pieraggi et al. benutzen, wie oben ersichtlich, eine variierende Nomenklatur mit $\Delta_f g_d$ für die molare Gibbs-Energie, die die Bildung eines intrinsischen Defektes angibt, Ω das molare Volumen des Kristalls nach Bildung von Leerstellen (+) oder aber nach Bildung von interstitiellen Fehlstellen (-) angibt. Δv_r beschreibt das molare Relaxationsvolumen. Weiterhin in der Gleichung ersichtlich sind σ_{ox} , der Oxidspannungstensor, die ideale Gaskonstante R und die Temperatur T . Aus der Gleichung wird deutlich, dass eine Erhöhung von Druckspannungen innerhalb einer Oxidschicht zu einer Erhöhung der interstitiellen Fehlstellen führt. Die gegenläufige Tendenz zeigt sich bei der Konzentration von Leerstellen. Durch höhere Duktilität des metallischen Substrats kann dieser Mechanismus maskiert werden. Aufgrund von Relaxationsmechanismen infolge plastischer Deformation des Metalls sinkt die effektive Spannung innerhalb der Oxidschicht.

Noden, Rolls, Cleland, Cathcart und Liu [Nod-1, Rol-1, Cat-1] demonstrierten für unterschiedliche Werkstoffe, dass Wachstumsspannungen von Oxidschichten zu Kriechphänomenen während der Hochtemperaturoxidation führen. Kriechen ist die zeitabhängige plastische Verformung bei $T \geq 0,3T_s$. Zwar ist der Kriechvorgang theoretisch auch

bei Oxiden, also auch bei Cr_2O_3 , möglich, kann aber aufgrund der hohen Peierls-Spannung vernachlässigt werden [Bür-1].

Beim interstitiellen Transport von Ionen ist darüber hinaus zu beachten, dass Druckspannungen der Bewegung elementarer Teilchen entgegenwirken können. Zusätzlich zur Aktivierungsenergie für die Zwischengitterdiffusion muss die Kompressionskraft, die auf die Atome wirkt, überwunden werden. Der Diffusionsvorgang folgt einer temperaturabhängigen Arrhenius-Funktion.

3. Grundlegende Theorie zum Aufbau von Chromoxidschichten

Der Fokus nachfolgender Kapitel liegt in der Erläuterung der Bildung von Chromoxidschichten. Wie eingangs erwähnt, müssen dem Schichtaufbau einige grundlegende Mechanismen zugesprochen werden. Unter Berücksichtigung dessen, werden die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften, die einer näherer Betrachtungsweise bedürfen, sukzessiv aufgearbeitet. Im weiteren Verlauf werden daher grundlegende Theorien zum Aufbau von Chromoxid genannt und bilden die Basis für eine adäquate Beschreibung des Schichtwachstums von chromoxidbildenden Materialien.

3.1. Fehlordnung von Chromoxid

Ist die dominierende Defektart während eines Oxidschichtaufbauprozesses bekannt, kann erklärt werden welches Oxidationsverhalten zugrunde gelegt werden muss. Diese erste Einschätzung geht auf C. Wagner zurück (Kapitel 2.2.1) und soll als Leitlinie in dieser Arbeit fungieren. Von elementarer Bedeutung ist dabei die Kenntnis der Defektkonzentrationen, die mit Hilfe der Defektgleichungen berechnet werden können. Hierzu sind einige Regeln zu beachten. Im Falle von Cr_2O_3 gilt das Verhältnis 2:3, was bedeutet, dass neben der Bildung von drei regulären Plätzen für Anionen, zwei reguläre Plätze für die Kationen gebildet werden müssen. Weiterhin gilt das Prinzip der Massenerhaltung. So muss die Anzahl der Atome vor einer Reaktion der Anzahl der Atome nach der Reaktion entsprechen. Nach dem Prinzip der Elektroneutralitätsregel, sind stabile Verbindungen aus komplementären Partnern aufgebaut, wobei ein entsprechender Ladungsausgleich durch die einzelnen Spezies stattfindet.

Die Bildung bzw. der Einbau einer Kationenleerstelle in eine Oxidmatrix läuft bei ausreichend hohen Temperaturen ab. Dabei bilden sich die Leerstellen während der Oxidation an der Oberfläche des Kristalls. In reaktiven Atmosphären breiten sie sich von dort in Richtung Inneres aus. Die Ausbreitungs- bzw. Diffusionsrate ist dabei abhängig von dem thermodynamischen Gleichgewicht, das zwischen dem defizitären Kristall und seiner Umgebung erreicht werden soll. Sofern die Temperatur nicht hoch genug ist, geht man davon aus, dass die Diffusionsgeschwindigkeit zu niedrig ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Cr_2O_3 als einzige stabile Chrom-Sauerstoff-Verbindung im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000°C besitzt dabei eine nur schwache Abweichung von der Stöchiometrie. Diese äußert sich in der Störstellenleitung, die abhängig vom Sauerstoffpartialdruck positiv oder aber negativ in ihrer Ladung behaftet sein kann. Anhand von sogenannten Brouwer-Diagrammen wird versinnbildlicht, welche elementaren Teilchen dem Korrosionsprozess

zugrunde gelegt werden sollen. Die Diagramme gehen auf Berechnungen mittels Massenwirkungsgesetz zurück, die im weiteren Verlauf noch näher erläutert werden.

Wie in Abbildung 4 erkannt werden kann, macht sich eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks unmittelbar in der Konzentration von Defekten bemerkbar. Die vorwiegenden Defekte, nahe dem Zersetzungsdruck für Cr_2O_3 , sind dabei interstitielle Chromkationen. Mit zunehmendem $p\text{O}_2$ nimmt die Konzentration dieser Defekte ab. Nahe des Zersetzungsdrucks und in hohen Sauerstoffpartialdrücken verhält sich Cr_2O_3 , wie in der Abbildung ersichtlich, als Halbleiter, wohingegen intrinsische ($h^* = e'$) Elektronenleitereigenschaften im mittleren Sauerstoffpartialdruckbereich vorzufinden sind. p -Leiter Eigenschaften besitzt Cr_2O_3 in hohen Sauerstoffpartialdrücken (z.B. in Luft) [Kof-1, Kof-2, Kof-3, Kof-4, Mat-1]. n -Leiter Eigenschaften sind in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck nahe des Zersetzungsdrucks vorzufinden [Kof-3, Kof-4]. In einigen Fällen zeigen Experimente und Analysen zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten aber auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit derweilen Diskrepanzen, was die Vergleichbarkeit und eine Plausibilitätsprüfung der Leitereigenschaften enorm erschwert. Auch führen getroffene Annahmen bezüglich der Elektroneutralitätsbedingung zu sehr unterschiedlichen $p\text{O}_2$ Abhängigkeiten, deren Deutung bisweilen sehr schwierig ist.

Unter Einbezug von experimentell ermittelten Daten sowie Informationen aus der Literatur zu reinem Chrom und chromoxidbildenden binären Modelllegierung wurde von Kofstad und Lillerud [Kof-2, Kof-3, Kof-4, Kof-5, Kof-6] ein Modell der Defektstruktur erarbeitet. Durch die Bildung der Oxidschicht verändert sich der Sauerstoffpartialdruck nahe der Substrat/Oxid-Grenzfläche. Dies bedeutet, dass angenommen werden muss, dass sich dort der Zersetzungsdruck für Cr_2O_3 einstellen wird. Durch den Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks begründet sich die Triebkraft der Oxidation. Dies wiederum bedeutet, dass durch eine Senkung des Sauerstoffpartialdrucks der Diffusionsstrom von Chromkationen ansteigen muss. Somit wird angenommen, dass die Konzentration der interstitiellen Chromkationen, wie in Abbildung 4 ersichtlich, zum Sauerstoffpartialdruck abhängig ist ($p\text{O}_2^{-3/16}$). Die Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks (innerer Bereich) verringert die Konzentration der interstitiellen Chromkationen. Im äußeren Bereich kann nach Kofstad et al. Stöchiometrie angenommen werden, was sich in Eigenhalbleitereigenschaften manifestiert. Demzufolge scheint es keine Abhängigkeit mehr vom Sauerstoffpartialdruck in diesem Bereich zu geben. Wie die Autoren jedoch deutlich machen, ist es schwierig, in diesem Sauerstoffpartialdruckbereich adäquat das Gleichgewicht von Fehlstellen zu ermitteln. Viele experimentelle Daten, unter Einbezug der Versuchsdurchführung, können auf beispielsweise marginalste Unreinheiten innerhalb der Legierungen oder aber auf atmosphärische Einflüsse hindeuten. Auch sollte nicht außer Acht

3. Grundlegende Theorie zum Aufbau von Chromoxidschichten

gelassen werden, dass verstärkte Korngrenzdiffusion die Identifikation eines Fehlstellenmodells zusätzlich erschwert. Daher wurde im Bereich höherer Sauerstoffpartialdrücke die Gleichgewichtsbedingung jeweils mit einem Fragezeichen versehen [Atk-1, Hos-1].

In Abbildung 4 wurde der Versuch unternommen, die Oxidschicht qualitativ in einen äußeren und inneren Bereich zu unterteilen. Die Idee, dass im äußeren Bereich womöglich Defekte in Form von Frenkel-Paaren oder Schottky vorherrschen, scheint schlüssig. Die Autoren begründen ihre Annahme damit, dass es keineswegs offensichtlich sei, dass die Anzahl von Sauerstoffleerstellen derart von Chrom-Defekten in der gleichen Region abweichen soll.

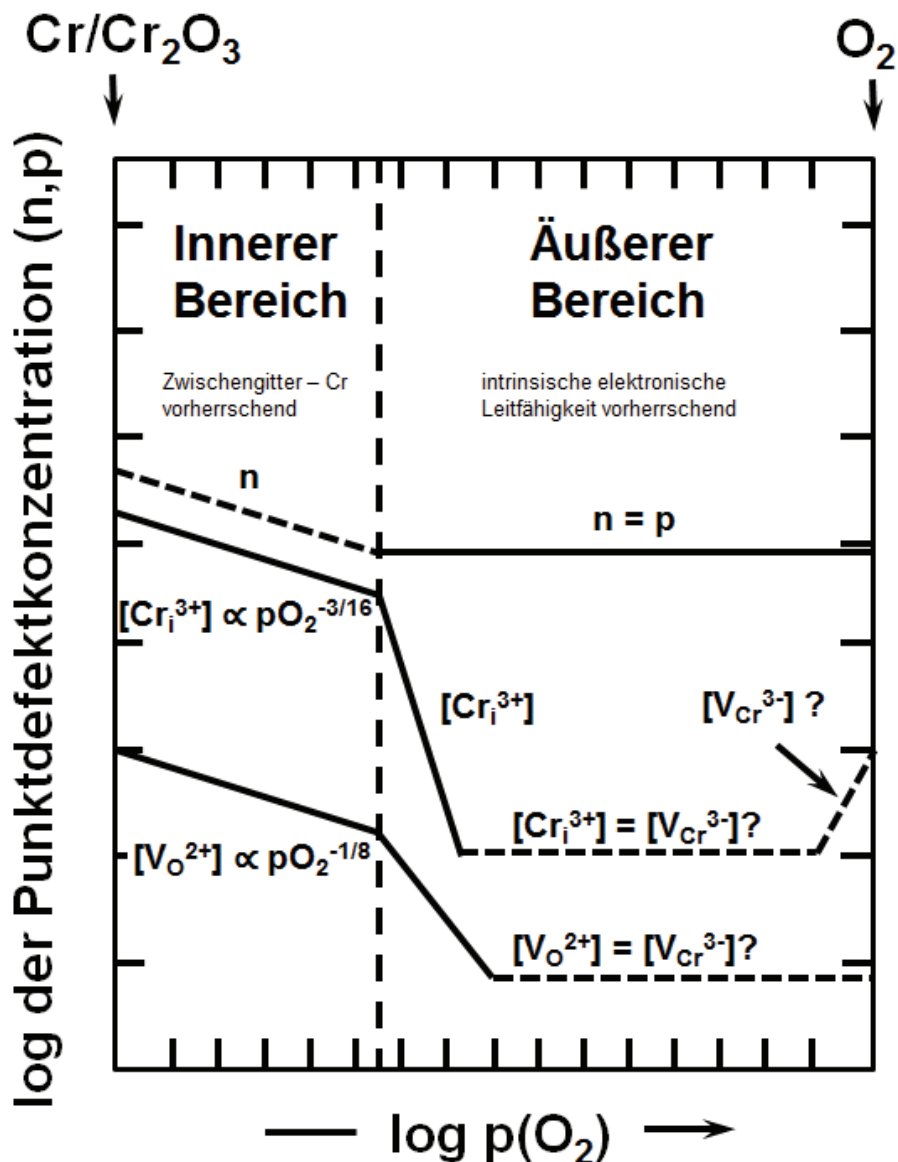


Abbildung 4: Kröger/Vink Diagramm. Defektstrukturmodell von Cr₂O₃ nach Kofstad et al. [Kof-2].

Die Bildung von Chromoxid (Gleichung 3.1) wird nachfolgend anhand von Abbildungen sowie Gleichungen näher erläutert. Dabei wird angenommen, dass der Kristall kaum intrinsische Leitereigenschaften besitzt und sich ein klarer Sauerstoffpartialdruck-abhängigkeitsbereich vom Dekompositionsdruck bis hin zum Atmosphärendruck erkennen lässt.



Nun gilt es, die verschiedenen Arten von Punktdefekten zu unterscheiden. So kann das Oxid neben einem Defizit von Metallkationen (vorrangige Defektart: Chromkationen-leerstellen) auch einen Überschuss von Metallkationen (vorrangige Defektart: interstitielle Chromkationen) aufweisen. Aufgrund der Korund-Struktur von Chromoxid und der vorherrschenden Ionenradien sind interstitielle Sauerstoffionen im Untergitter sehr unwahrscheinlich. Chrom nimmt innerhalb der Struktur 2/3 der Oktaederplätze ein. So ergibt sich unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung für Defekte in niedrigem Sauerstoffpartialdruck $[e'] = 3[Cr_i^{***}]$ und $[h^\bullet] = 3[V_{Cr}''']$ in hohem Sauerstoffpartialdruck:



Für die Bildung von Sauerstoffleerstellen (V_o'') gilt:



Für die jeweiligen Defekte wird nachfolgend mittels Massenwirkungsgesetz die pO_2 Abhängigkeit auf die Defektkonzentration dargestellt:

$$K_{Cr_i} = \frac{[Cr_i^{***}] \cdot [e']^3 \cdot pO_2^{\frac{3}{4}}}{[O_o]^{\frac{3}{2}} \cdot [Cr_{Cr}]} \quad 3.5$$

$$K_{V_{Cr}'''} = \frac{[V_{Cr}'''] \cdot [h^\bullet]^3 \cdot O_o^{\frac{3}{2}}}{pO_2^{\frac{3}{4}}} \quad 3.6$$

$$K_{V_o''} = \frac{[V_o''] \cdot [e']^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}}{O_o} \quad 3.7$$

3. Grundlegende Theorie zum Aufbau von Chromoxidschichten

Es folgt:

$$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_{Cr_i}}{27}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot pO_2^{-\frac{3}{16}} \quad 3.8$$

$$[V_{Cr}^{\prime\prime\prime}] = \left(\frac{K_{V_{Cr}}}{27}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot pO_2^{\frac{3}{16}} \quad 3.9$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_{V_o}}{9}\right) \cdot \left(\frac{K_{Cr_i}}{27}\right)^{\frac{1}{4}} pO_2^{\frac{1}{8}} \quad 3.10$$

Dieser Theorie folgend, macht sich eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks in einer erhöhten Anzahl von Kationenleerstellen innerhalb der Oxidmatrix bemerkbar. In Abbildung 5 ist die Kristallstruktur, berechnet aus Daten zugehörig zu Abbildung 6, in der Draufsicht (entspricht der [001] Orientierung) sowie im 3D-Modell dargestellt.

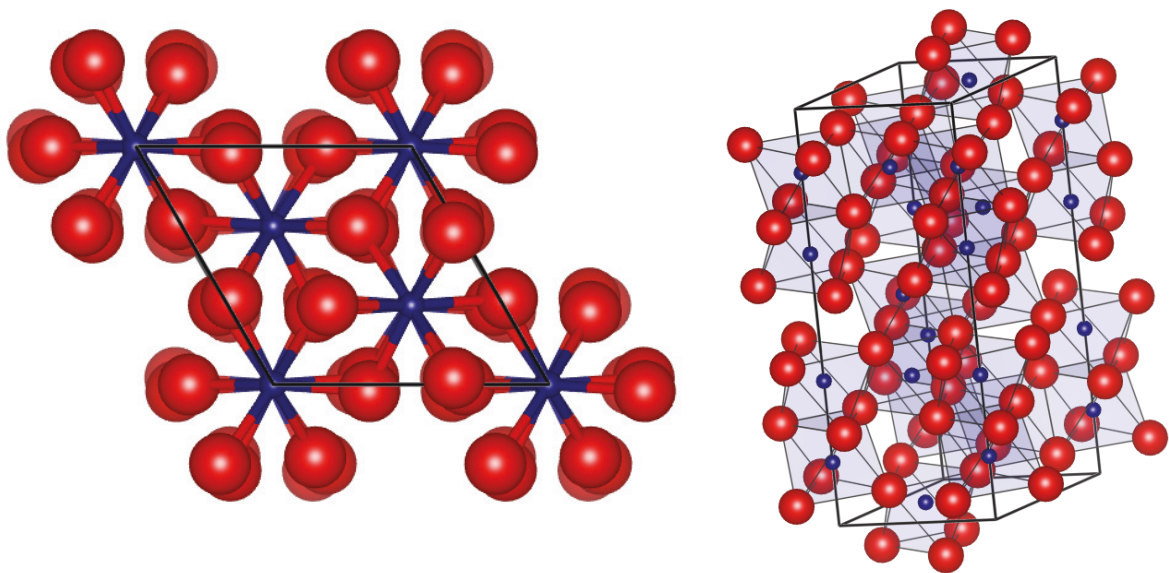


Abbildung 5: Simuliertes $R\bar{3}c$ Gitter von Cr_2O_3 (a) Draufsicht (b) 3D-Modell. Kationen in blau und Anionen in rot.

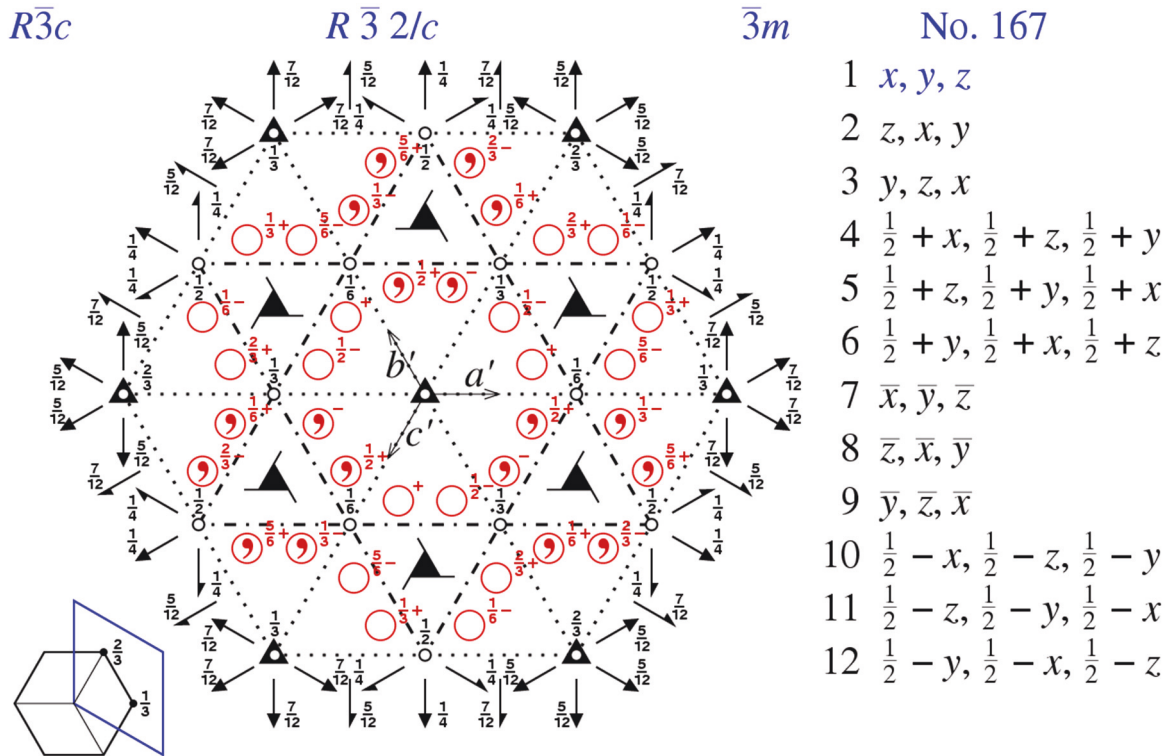


Abbildung 6: Gittermodell für die $R\bar{3}c$ Struktur.

Es handelt sich um das $R\bar{3}c$ Gitter, das der Korundstruktur von Chromoxid zugrunde gelegt wird. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur, die zur Darstellung des Modells benutzt wurden sind: $a = b = 4,9607 \text{ \AA}$, $c = 13,599 \text{ \AA}$ mit $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ [New-1]. Wie in der Darstellung zu erkennen ist, handelt es sich bei der Kristallstruktur um eine rhomboedrische Einheitszelle, die mit einer quasi hexagonalen Anordnung des Anionenuntergitters verbunden ist. In der ungestörten Einheitszelle besetzen 12 Chromkationen und 18 Sauerstoffanionen die Gitterplätze. Dabei ist in Abbildung 6 ersichtlich, dass das rhomboedrisch zu indizierende Kristallsystem eine Kombination aus einer dreifältigen Drehinversionsachse beschreibt, die an einer Ebene gespiegelt werden kann. Die Schraubenvektoren geben dabei an, um welchen xy Versatz die nächste Ebene in z Richtung gedreht werden muss. Der dargelegte Sachverhalt ist für die Indizierung während transmissionselektronischen Untersuchungen zu berücksichtigen und wird in späteren Kapiteln noch thematisiert.

3.2. Theorie zu Diffusionsvorgängen in Chromoxid

Nahe der Stöchiometrie besitzt Chromoxid eine relativ geringe Konzentration an Defekten. Dies macht sich unter anderem auch in der Geschwindigkeit des Oxidschichtaufbaus bemerkbar. Langsames Wachstum unter hohen Temperaturen ist das Resultat der Gitterstruktur

3. Grundlegende Theorie zum Aufbau von Chromoxidschichten

und den vorherrschenden eindimensionalen Gitterbaufehlern. In der Literatur sind einige Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von Chrom in Cr_2O_3 vorhanden. Die Werte variieren stark. Grund dafür sind alternierende Randbedingungen, wie beispielsweise die Oxidationstemperatur, die Probenherstellung etc. (vgl.: Abbildung 7).

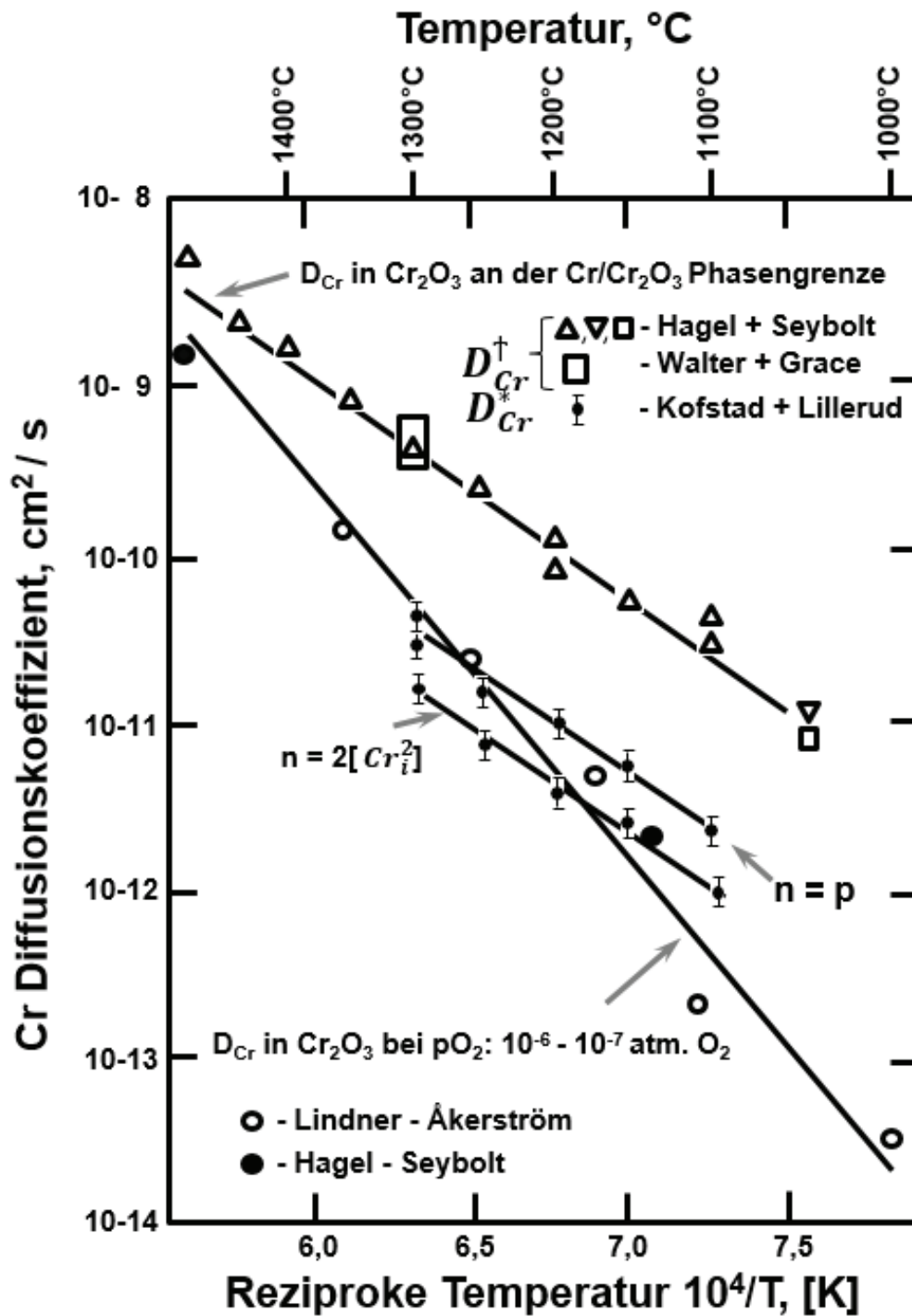


Abbildung 7: Literaturdaten für Selbstdiffusionskoeffizienten entnommen aus [Kof-4, Kof-7, Sch-1].

3.2. Theorie zu Diffusionsvorgängen in Chromoxid

Aus jahrzettelanger Forschung hat sich herauskristallisiert, dass intrinsische Faktoren den Schichtaufbau bei Hochtemperaturkorrosionsvorgängen beeinflussen. Hier macht es Sinn ein- und mehrdimensionale Gitterbaufehler miteinander zu vergleichen, um die Diffusionsvorgänge unterscheiden zu können. Da bei der Volumendiffusion Punktdefekt (nulldimensionale Gitterbaufehler) innerhalb des Kristalls existieren müssen, erfordert die Korngrenzdifffusion zusätzlichen Raum, der allgemein als Phasengrenze oder Korngrenze bezeichnet wird (zweidimensionale Gitterbaufehler). Denkbar sind jedoch weitere Defekte (dreidimensionale Gitterbaufehler) die über größere Areale innerhalb des Kristalls vorzufinden sein müssen (z.B. Poren, Einschlüsse etc.). Sofern es gilt, die Diffusionsmechanismen einzugrenzen, können die anzunehmenden Modelle recht komplizierte Ausmaße annehmen. Ein Hindernis besteht in der Betrachtung von Diffusionsvorgängen an Korngrenzen. Anders als bei den Punktdefekten sind diese Gitterbaufehler meist nicht thermodynamisch im Gleichgewicht, sodass durch die Betrachtung der Energie- und Entropiezustände kaum Aussagen über den Einfluss hergeleitet werden können.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird demonstriert, wie das Gleichgewicht für die Punktdefekte berechnet werden kann. Druckänderungen und/oder Temperaturänderungen während Oxidationsvorgängen werden in den Gleichungen einbezogen. Betrachtet man ein System, das aus einem Einkristall besteht, sind Voraussagen von Diffusionsvorgängen sowie die Geschwindigkeit von Chromkationen innerhalb des Oxids möglich. Doch überall dort, wo von polykristallinen Schichten ausgegangen werden muss, sind die anzunehmenden Transporteigenschaften innerhalb des Oxids dediziert zu betrachten. Wie sich gezeigt hat, können beispielsweise Tracer Versuche mit Chrom oder Isotopenmessungen spezieller Sauerstoffspezies viele Informationen liefern, um Fragen zu Diffusionsvorgängen zu beantworten. Dahingehend wurden durch Schwanke et al. [Sch-2] Diffusionskoeffizienten für den Transport in Cr_2O_3 experimentell ermittelt und mit anderen Literaturdaten sowie Daten zu Diffusion in Einkristallen gegenübergestellt. Neben den Diffusionskoeffizienten konnten bildgebende Analyseverfahren zeigen, dass bestimmte Spezies vorrangig an Korngrenzen gefunden werden können. Es ist bekannt, dass die Diffusion von Sauerstoff in Richtung Substrat/Oxid-Phasengrenzfläche vorrangig über Korngrenzen funktioniert. Weiter konnte nachgewiesen werden, dass unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen Kornwachstum angeregt wird und Volumendiffusion neben der Korngrenzdifffusion sehr markant in Erscheinung treten kann [Sim-1].

3.3. Wachstumsspannungen in Chromoxidschichten

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 sowie 2.5 dargelegt, führt laterales Wachstum des Oxids durch Materietransport infolge der Diffusion zu Druckeigenspannungen. Mikrostrukturell scheint es einen Zusammenhang zwischen der Gefügestruktur (fein oder grob körnig) und der Ausbildung von Spannungen zu geben. Die Ausbildung von Druckeigenspannungen innerhalb eines Oxids können mit nachfolgender Gleichung berechnet werden [You-1]:

$$\sigma_{Ox} = \frac{-E_{Ox}}{1-\nu_p} \cdot \varepsilon_{Ox} \quad 3.11$$

In der Gleichung sind E_{Ox} , der Elastizitätsmodul für das Oxid, sowie ν_p , das Poisson Verhältnis, wobei die mechanische Beanspruchung durch die Volumenänderung innerhalb eines Oxids mit ε_{Ox} berechnet wird:

$$\varepsilon_{Ox} = \left(\frac{\tilde{V}_{Ox}}{\tilde{V}_{Me}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \quad 3.12$$

Letztere Gleichung demonstriert, welche dimensionslose Größe bei der Berechnung der Spannung berücksichtigt werden muss, wenngleich bei Chromoxid ein im Vergleich zu anderen Oxiden relativ geringer Faktor zu erwarten ist. Die Spannungen bilden sich in lotrechter Richtung zum Wachstum des Oxids aus. Implizit kann also ein recht geringer Spannungswert durch die Ausbildung von Chromoxid erwartet werden. An einigen Stellen dieser Arbeit scheint diese Annahme jedoch nicht anwendbar zu sein. Abhängig von der Oxidationsatmosphäre führt die Bildung von Cr_2O_3 zu hohen Spannungen bis hin zu 5GPa.

Die Berechnung von Wachstumsspannungen von Chromoxid erweist sich in der Praxis als schwer. Die polykristalline Struktur mit zufällig verteilter Kornorientierung und die resultierenden Wachstumsmechanismen machen eine generell akzeptierte mechanismenbasierte Berechnung schwer, da die Entstehung solcher Spannungszustände bislang nicht eindeutig geklärt werden konnte. Zusätzlich erschwert die Überlagerung thermisch induzierter Spannungen mit Spannungen ausgehend vom Wachstum des Oxids die Entwicklung eines theoretischen Modells. Wie Stout et al. [Sto-1] schon 1989 postulieren, ist der Beitrag der Wachstumsspannung unter Berücksichtigung der gesamten Spannung innerhalb einer Oxidschicht immens. Phänomenologisch wurde bislang der Einfluss der Spannungen auf absplittende Schichten beschrieben ohne die Symptomatik in den Vorgängen zu verstehen. Wie gezeigt wird, sind jedoch Spannungen innerhalb von Oxidschichten ein enormer Einflussfaktor auf das Oxidationsverhalten.

3.3. Wachstumsspannungen in Chromoxidschichten

Wie in Arbeiten von Galerie, Hou und Stout [Gal-1, Hou-1, Sto-2] gezeigt werden konnte, können die Eigenspannungen innerhalb von Cr_2O_3 -Schichten recht hohe Werte, bis hin zu einigen tausend Megapascal annehmen. Die Spannungen, die durch den Abkühlprozess eingebracht werden, sind vergleichsweise gering (nahe 200 MPa). Des Weiteren erwiesen sich die korrespondierenden Eigenspannungen innerhalb des metallischen Substrats als um einiges geringer. Spannungen können mittels Röntgendiffraktometer oder durch Raman Spektroskopie nach der Oxidation oder aber in-situ gemessen werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Prozedur der $\sin^2(\psi)$ Messung an Oxidschichten näher erläutert [Noy-1].

4. Literaturkenntnisstand

4.1. Bildung von Chromoxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen

Mit einigen Ausnahmen reagieren fast alle Metalle mit Sauerstoff und formen ein Oxidationsprodukt, die sogenannte Oxidschicht. Aufgrund der Beständigkeit bei hohen Temperaturen werden zumeist aluminiumoxid- und chromoxidbildende Werkstoffe eingesetzt. Daher werden in technischen Legierungen Aluminium, Silizium und Chrom hinzulegiert. Durch ihre hohe Sauerstoffaffinität sorgen diese Legierungselemente dafür, dass sich eine schützende Oxidschicht während des Betriebs bei hohen Temperaturen bilden kann. Zahlreiche Studien mit Fokus auf technische Legierungen belegen, unter welchen atmosphärischen Bedingungen bzw. Temperaturen die jeweiligen Werkstoffe eingesetzt werden können. Als Basiselement für Hochtemperaturwerkstoffe werden meist Kobalt, Eisen und Nickel verwendet. Nachfolgend werden einige wenige Beispiele für Hochtemperaturwerkstoffe benannt und Bauteilen zugeordnet.

Nickelbasissuperlegierungen werden aufgrund ihrer hervorragenden Kriechbeständigkeit als Konstruktionswerkstoffe für den Einsatz in Flugzeugturbinen (Bsp.: MAR M 246) eingesetzt [Bür-1]. Neben diesen Hochleistungswerkstoffen werden Kobaltbasislegierungen in Form von Triebwerkschaufeln verbaut, wobei deren Einsatz zumeist auf die Verdichtereinheiten beschränkt sind. Nicht zuletzt ist ihre gute Schweißbarkeit ein besonderer Vorteil, wenn es darum geht, Bauteile kostengünstig wieder instand setzen zu können [Bet-1, Bro-1, Der-1, Sul-1].

Eisen-Basiswerkstoffe sind das „Standard-Repertoire“ der Industrie für den Einsatz von Konstruktionswerkstoffen in einem breiten Temperaturbereich bis 650°C. Eine nennenswerte Ausnahme bietet der Werkstoff Kanthal, der bis zu einer Temperatur von 1200°C eingesetzt werden kann.

Kraftwerke oder Anlagen der chemischen Industrie (Stichwort: Carbon Black), können über Jahrzehnte aufgrund der korrosionsbeständigen Eigenschaften der benannten Werkstoffe betrieben werden. Die allgemeine Erwartungshaltung, technologische Prozesse in ihrer Effizienz zu steigern und der damit verbundenen Forderung passende Energiequelle zu entwickeln, führt immer mehr zu dem Trend, massive Bauteile durch Leichtbaukonzepte zu substituieren [Buc-1 Lam-1]. Es konnte belegt werden, dass die Verringerung der Bauteildicken zusätzliche Effekte hervorruft, die sich im Oxidationsverhalten bemerkbar machen. Neben einer sich verändernden Oxidationskinetik manifestieren sich die Unterschiede auch im Abplatzverhalten der thermisch gewachsenen Schichten. Thermogravimetrische Messungen und Analysen der Oxidschicht zeigen, wie hoch die Passivierungsfähigkeit aufgrund der

Ausbildung einer Chromoxidschicht auf unterschiedlichen Legierungen ist [You-1] oder aber, unter Berücksichtigung einiger fundamentaler Berechnungen, sein kann. Dahingehend werden unterschiedliche Werkzeuge benutzt, das Oxidationsverhalten mit Berücksichtigung thermodynamischer Berechnungen, kinetischen Studien und Theorien zur Defektchemie vorherzusagen. Es bleibt anzumerken, dass die Randbedingungen die Stabilität einer Oxidschicht, also die Schutzwirkung für das Basismaterial, stark beeinflussen können. Daher scheint es unbedingt erforderlich alle Mechanismen in einer Gesamttheorie zu erfassen.

4.2. Chromoxidbildung auf reinem Chrom

Aufgrund der hohen Sprödigkeit besteht bislang kein generelles Interesse an reinem Chrom oder Chrom als Basiswerkstoff für industrielle Anwendungen. Die ausgeprägte Übergangstemperatur bedingt die Sprödbriechanfälligkeit von Chrom und kann mit -50°C bis 350°C angegeben werden. Und doch ist Chrom als Übergangsmetall innerhalb von Legierungen unverzichtbar, da es die chemische Beständigkeit von Basismaterialien wie beispielsweise von Eisen enorm verbessert. Seine Kristallstruktur ist kubisch raumzentriert (*krz*) und sein Schmelzpunkt beträgt 1907°C .

Der hohen Relevanz als Legierungselement ist es zu verdanken, dass Chrom als Werkstoff bezüglich seiner Eigenschaften recht gut erforscht ist. Seit dem Jahr 1923 wird das Oxidationsverhalten eingehend untersucht. Pilling und Bedworth [Pil-1] erkannten, dass dem Chromoxid hohe Aufmerksamkeit zugesprochen werden kann und unternahmen Hochtemperatur-oxidationsexperimente mit dem Ziel, die Schichtbildung nicht nur qualitativ zu erfassen, sondern auch quantitativ das Wachstum beschreibbar zu machen. In Arbeiten, die grundsätzlich die Oxidation vom Blickwinkel der Thermodynamik aus betrachten, spielen Faktoren wie der Sauerstoffpartialdruck und die Temperatur die wichtigste Rolle. Zwar bleiben vorerst weitere wichtige Einflussparameter sowie die Kinetik ablaufender Prozesse unberücksichtigt, trotzdem bilden die Theorien die nötige Grundlage, um grundlegend die Schichtbildungsmechanismen zu verstehen.

Literaturdaten [Kof-2] zeigen, dass variierende Versuchsrandparameter zu sehr unterschiedlichem Oxidationsverhalten führen können. Nachfolgend sollen einige Besonderheiten systematisch aufgegriffen werden.

In Experimenten von Kofstad und Lillerud konnte anhand morphologischer Bildaufnahmen veranschaulicht werden, dass sich die Plastizität der Oxidschicht durch unterschiedliche Oxidationsatmosphären verändern lässt. Wie sich nachweisen lässt, führen geringe Sauerstoffpartialdrücke tendenziell zu vergleichsweise schwach ausgeprägten Rissen innerhalb

4. Literaturkenntnisstand

der Oxidschicht. Grundsätzlich kann also davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung der Duktilität der Bildung von Mikrorissen entgegenwirkt. Die Erhöhung der Duktilität innerhalb der Oxidschicht ist dabei mit dem Sauerstoffpartialdruck verknüpft. So nimmt die Deformationsfähigkeit der Oxidschichten mit sinkendem Sauerstoffgehalt zu. Weiter wirkt sich die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks auch auf die Oxidationskinetik aus. Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, erhöht sich die Oxidationskinetik sobald der Sauerstoffpartialdruck der Testgasatmosphäre gesenkt wird. Wenngleich diese Erhöhung augenscheinlich nur gering ausfällt, sollte der Einfluss, den die atmosphärische Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten hat, nicht unberücksichtigt bleiben. Wie sich gezeigt hat, variiert nicht nur die Oxidationskinetik sobald der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden oxidativen Atmosphäre verändert wird. Kofstad und Lillerud [Kof-4] beschäftigten sich schon sehr früh mit den elementaren Transportprozessen, um grundlegend die Schutzwirkung von Chromoxid zu erklären. Es konnte demonstriert werden, dass die Oxidmikrostruktur abhängig vom Sauerstoffpartialdruck sein kann. Durch eine gezielte Variation der Versuchsbedingung (p_{O_2} , Testgaszusammensetzung sowie Temperatur) konnten Rückschlüsse auf unterschiedliche Diffusionsprozesse gezogen werden. Im Fokus der Autoren stand die Aufklärung der Diffusionswege während der Oxidation in unterschiedlichen Atmosphären. So war es zunächst sinnvoll, die Bedeutung der Volumendiffusion zu identifizieren und im weiteren Verlauf abzuschätzen, welchen Einfluss die Korngrenzdiffusion haben kann. Ausgehend von diesen Erkenntnissen war es möglich, die unterschiedlichen Diffusionspfade zu diskutieren. Zielführend konnten einige Schlussfolgerungen und Erkenntnisse in Theorien der Defektstruktur einbezogen werden. Unter Berücksichtigung der Hilfsmittel, die den damaligen Analysen zur Verfügung standen, war die Zuordnung der Oxidationsmechanismen detailgetreu und zeigte schon eine Tendenz, dass der Korngrenzdiffusion erhöhte Aufmerksamkeit zugesprochen werden muss.

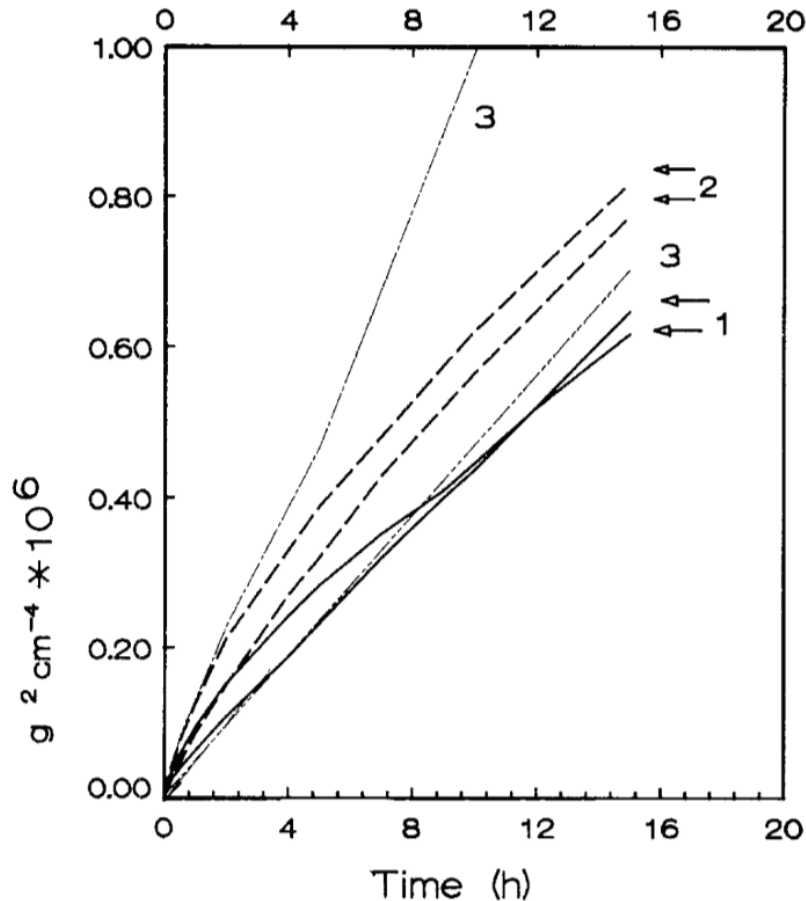


Abbildung 8: Oxidationskinetik von Chrom bei Oxidation bei 900°C in: 1 \triangleq 100% O₂, 2 \triangleq 1,5% H₂O/H₂ ($p_{\text{O}_2} \triangleq 9,8 \times 10^{-21}$ bar), 3 \triangleq CO/CO₂ ($p_{\text{O}_2} \triangleq 1 \times 10^{-2}$ bar) [Pol-1].

Ausgehend von den Theorien von Kofstad und Lillerud und den zugrunde liegenden gravimetrischen Oxidationsexperimenten, erfolgten weitere zahlreiche Untersuchungen, um das Oxidationsverhalten genauestens zu beschreiben. Experimente mit variierendem Sauerstoffpartialdruck wurden elektrische Leitfähigkeitsmessungen gegenübergestellt, um tiefgreifende Aussagen über die Defektstruktur und Halbleitereigenschaften treffen zu können [Par-1]. Über einen weiten Temperaturbereich von 577-1088°C konnten Halbleitereigenschaften vom Typ-*p* nachgewiesen werden. Der Sauerstoffpartialdruck wurde vom Niveau der Umgebungsluft bis hin zum Cr/Cr₂O₃-Gleichgewichtsdruck variiert. Die Autoren kamen zum Schluss, dass die Prognosen der Defektgleichungen nicht mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmen. Wie erwähnt geht man in der Theorie von einer p_{O_2} -Abhängigkeit der Defektkonzentration aus, die im Allgemeinen folgende Form annimmt:

$$[h^\bullet] = K_1 \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{16}} \quad 4.1$$

4. Literaturkenntnisstand

Analog dazu, kann mit der Elektroneutralitätsbedingung $3[\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [e']$ die Proportionalität der Elektronenkonzentration zum Sauerstoffpartialdruck ausgedrückt werden:

$$[e'] = K_2 \cdot pO_2^{-\frac{3}{16}} \quad 4.2$$

Wie der Gleichung 4.2 zu entnehmen ist, soll die Konzentration von Elektronen abhängig vom pO_2 sein. Dies wurde jedoch in den experimentell ermittelten Ergebnissen weitestgehend widerlegt. Als Ursache wird die Dominanz der intrinsischen Halbleitereigenschaften benannt. Demgegenüber stehen in hoher Anzahl vorhandene Berechnungen von Defektkonzentrationen, die angeben, dass durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks unterschiedliche Halbleitereigenschaften dem Oxid zu Grunde gelegt werden müssen. Derartige Berechnungen werden oftmals in schematischen Brouwer-Diagrammen verarbeitet, die abhängig vom Sauerstoffpartialdruck die Halbleitereigenschaften graphisch aufzeigen. So weiß man, dass die Senkung des pO_2 unweigerlich in einer Verschiebung der Leitereigenschaften resultiert und ausgehend vom stöchiometrischen Punkt die Halbleitereigenschaften sich in Richtung Typ- n verschieben sollten [Kof-1, Li-1, Par-1, Tsa-1].

Weiterführende Untersuchungen zum Sauerstoffpartialdruckeffekt zeigen, dass diverse zusätzliche Einflussfaktoren unbedingt mitberücksichtigt werden müssen. Stickstoff und Kohlenstoff verändern die Oxidation in nicht zu vernachlässigbarem Maße und können Mechanismen fördern oder hemmen, die in Verbindung mit Abdampfeffekten, Schichthftung, Geschwindigkeit der Oxidbildung sowie der Oxidmikrostruktur stehen. In stickstoffhaltiger Atmosphäre, so auch in Luft, sind beispielsweise Nitride nicht selten innerhalb der Grenzfläche zum Oxid vorzufinden. Doch nicht nur an der Oberfläche ist die Anreicherung von Stickstoff wahrscheinlich. Erkenntnisse, die auf Analysen von Michalik et al. [Mic-1] zurückgehen, zeigen, dass Stickstoff auch in tieferen Regionen vorzufinden ist. Der Einbau von Stickstoff in die Oxidmatrix spricht für eine hohe Diffusivität des Elements. Nitrierung und Karbidbildung während Hochtemperaturoxidationsvorgängen sind kaum vermeidbare weitverbreitete Phänomene, die zwar nicht unmittelbar die Oxidation bestimmen, trotzdem aber einen großen Einfluss auf die Schichtbildung sowie auf die Schichtmorphologie nehmen können. Setzt man der Oxidschicht ein annähernd ideales Kristallsystem zu Grunde, ist der Einbau anderswertiger Elemente immer mit der Störung des Defektgleichgewichtes behaftet.

Erste Indizien für den Zusammenhang zwischen der Defektchemie und morphologischen Gegebenheiten gewachsener Oxidschichten liefern dabei Untersuchungen von Henry et al. [Hen-1]. Anhand mikrostruktureller Aufnahmen der Oxidschicht sind einige Auffälligkeiten verzeichnet, die auf ein variierendes Oxidationsverhalten während der isothermen Oxidation

hindeuten [Hen-1]. So konnte die Bildung einer Duplexschicht von Chromoxid nachgewiesen werden. Nahe der Grenzfläche zum Substrat formen sich sphärische Oxidkörner gefolgt von einer säulenartigen Form, die als äußere Schicht deklariert wird. Die Autoren begründen die untenliegende Schicht anhand schneller Diffusion von Sauerstoffspezies in Richtung Werkstoff Inneres, die das Wachstum an der Grenzfläche zum Substrat/Oxid begünstigen. Der mikrostrukturellen Interpretation wird in nachfolgenden Untersuchungen weiterhin ein besonderes Augenmerk auferlegt, da auf Basis bislang anerkannter Theorien nicht alle Mechanismen vollends erklärt werden können. Wie sich jedoch gezeigt hat, deuten die Oxidationstests darauf hin, dass das Oxidationsverhalten zusätzlichen Faktoren unterliegen muss, wie beispielsweise Abdampfeffekte oder Einflüsse der Oxidmikrostruktur, die über die reine Zuhilfenahme von Defektgleichungen nicht bestimmt werden können.

Oxid-Abdampfung findet dabei abhängig von der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit und der Sauerstoffaktivität immer dann statt, wenn eine ausreichend hohe Temperatur die Bildung von flüchtigen Oxiden ermöglicht. Markant tritt sie schon ab 500°C in Erscheinung und kann als Funktion aus Sauerstoffpartialdruck sowie Temperatur angegeben werden. Kofstad und Lillerud [Kof-3] gaben für die lineare Abdampfgeschwindigkeit Werte von bis zu $2,1 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ bei 900° an. In nachfolgender Gleichung wird demonstriert, welche stabile flüchtige Substanz sich während der Oxidation bilden kann:



Hier zeigt das Massenwirkungsgesetz, dass der Prozess der Bildung solch flüchtiger Substanzen im hohen Maße vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Das Abdampfen von Oxiden führt zumeist zu linearem Masseverlust und wird beispielhaft durch Caplan und Cohen [Cap-1] dargelegt. Aufwendig wurden den sogenannten Sublimationsmechanismen einiger Oxide (Hagel) die Verdampfung der Massezunahme gegenübergestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Verdampfungsrate abhängig von der Temperatur mittels linearem Zeitgesetz beschrieben werden kann [Hag-1]. Kofstad et al. folgerten, dass die Dominanz des Chromauswärtstransports mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Als Beleg hierzu können die gemessenen Abdampfraten von Hagel herangezogen werden [Hag-1].

Wie der Abbildung 9 entnommen werden kann, sinkt der Dampfdruck p_{Cr}^* in Richtung Gas-Grenzfläche und ist abhängig von der Oxidschichtdicke.

Anhand der Ergebnisse von Kofstad und Lillerud ist erkennbar, dass anhand der unterschiedlichen Versuche ein Zusammenhang zwischen der Abdampfrate von Chromoxid und den atmosphärischen Bedingungen und der Temperatur hergestellt werden konnte (Tabelle

4. Literaturkenntnisstand

1). Der Tabelle 1 liegen Experimente an voroxidierten Chromproben zu Grunde. Anhand thermogravimetrischer Messreihen konnten die Abdampfraten bestimmt werden. Diese Daten führten zuletzt zu den Diffusionsgeschwindigkeiten wie sie in Tabelle 1 rechts ersichtlich sind (D_{Cr}^*). Interessant ist, dass sich durch die Erhöhung der Temperatur um 200°C der Dampfdruck für Chrom um bis zu einer Größenordnung erhöht.

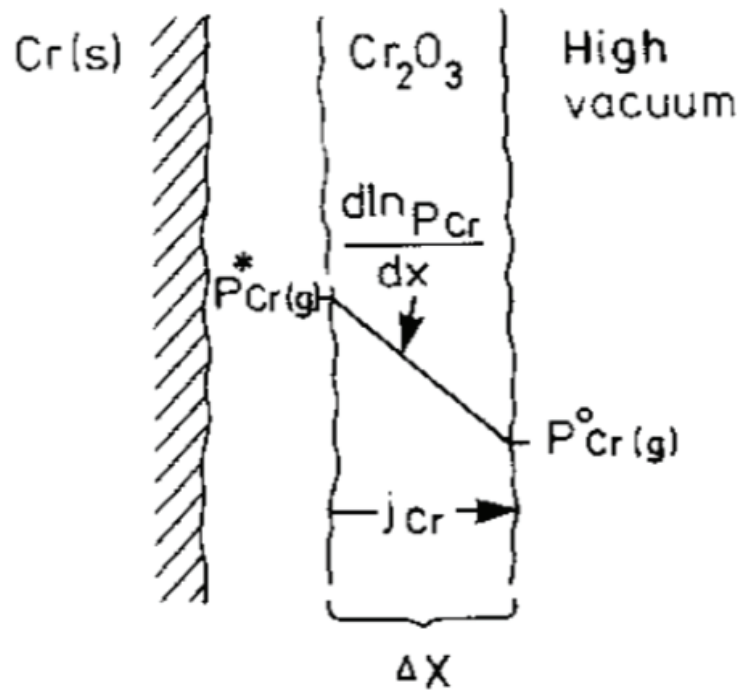


Abbildung 9: Schematische Illustration des Chromtransportprozesses sowie des Chrompotentialgradienten innerhalb einer Cr_2O_3 -Schicht [Kof-4].

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Tabelle 1: Versuchsp Parameter, Schichtdicke, Partialdruckangaben für p_{Cr}^* , p_{Cr}^0 , und Chromkationendiffusionskoeffizient D_{Cr}^* errechnet aus Daten der linearen Abdampfraten für Chrom während Oxidation in Hochvakuum voroxidiertes Proben bei 7×10^{-7} atm O₂ [Kof-4].

Oxidation temperature, °C	Temperature of high vacuum treatment, °C	Oxide thickness, μ	p_{Cr}^* , atm high vacuum treatment	p_{Cr}^0 , atm high vacuum treatment	D_{Cr}^* , cm ² /sec
1300	1300	22	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$8.55 \cdot 10^{-9}$	$4.25 \cdot 10^{-11}$
1300	1250	22	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.11 \cdot 10^{-9}$	$1.58 \cdot 10^{-11}$
1300	1200	22	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$1.88 \cdot 10^{-9}$	$9.76 \cdot 10^{-12}$
1300	1150	22	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-9}$	$6.04 \cdot 10^{-12}$
1300	1100	22	$3.54 \cdot 10^{-8}$	$4.38 \cdot 10^{-10}$	$2.33 \cdot 10^{-12}$
1200	1200	18	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$2.35 \cdot 10^{-9}$	$9.91 \cdot 10^{-12}$
1300	1300	7	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$2.24 \cdot 10^{-8}$	$3.53 \cdot 10^{-11}$
1300	1300	33	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$3.10 \cdot 10^{-11}$

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Eisenbasislegierungen finden aufgrund ihrer guten Beständigkeit bei Hochtemperaturanwendung vielfältigen Einsatz. Als kostengünstige Bauteile werden sie beispielsweise in Dampfkraftwerken und Interkonnektor-Bauteilen (SOFC für Solid Oxide Fuel Cell) eingesetzt. Die letztgenannten technischen Bauteile werden zur Konvertierung von Brennstoff und oxidativen Gasen zu elektrischem Strom eingesetzt. Der Mechanismus ist auf eine elektrochemische Reaktion zurückzuführen und steht im Fokus der Forschung, um auf besonders effiziente Art Energie bereitstellen zu können. Es stellte sich heraus, dass der chemisch beständige ferritische Stahl mit der Bezeichnung Crofer 22 APU besonders für den Einsatz in SOFC's geeignet ist. Die hohe elektrische Leitfähigkeit ist nur einer der vielen Vorteile dieses Stahls. Mit seinem recht hohen Anteil an Chrom kann sichergestellt werden, dass sich während des Betriebs eine schützende Oxidschicht ausbilden kann. Weiterhin wird durch Zusätze von weiteren Legierungselementen unter anderem die Kriechresistenz gesteigert.

Um auf das Oxidationsverhalten rückzuschließen, bedient sich die Forschung Modelllegierungen, an denen abhängig vom Chromgehalt die verschiedenen Einflüsse separiert beschrieben werden können. Zusätzliche Legierungselemente, wie z.B. Mangan oder Silizium, erschweren dabei eine genaue Identifikation der reinen Chromoxidbildung aufgrund ihrer Wechselwirkung.

4.3.1. Bildung von Cr₂O₃-Schichten auf Eisenbasis-Modellegierungen

Bei der Oxidation von chromoxidbildenden Eisenbasislegierungen kommt es abhängig von der Legierungszusammensetzung, Temperatur und des umgebenden Gases zur Bildung unterschiedlicher Oxide. Neben Chromoxid (Cr₂O₃) ist die Bildung verschiedener Eisenoxide (vom Typ: FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄) sowie eisenreiche Chromoxidschichten (Spinell / Fe (Fe, Cr)₂O₄) wahrscheinlich. Welche Oxide sich bei welcher Temperatur bilden, kann anhand von Phasendiagrammen bestimmt werden. Nachfolgende Oxidationskarte (Abbildung 10) für das Fe-Cr-O-System zeigt, ab wann der Aufbau einer schützenden Schicht von Cr₂O₃ stattfinden kann. Entscheidend für die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht ist hier die Höhe des Chromgehalts innerhalb der Legierung. Durch eine hohe Chromaktivität ist es möglich, die sehr rasch stattfindende Bildung von Eisenoxid weiter zu hemmen. Die Diffusivität von Fe-Ionen wird durch Chrom herabgesetzt. Hierdurch ergibt sich eine bessere Schutzwirkung auch während der Oxidation über lange Zeiträume. Extreme Randbedingungen, wie hohe Betriebstemperaturen, können jedoch eine Verschlechterung bewirken. Die Bildung von Spinellschichten ist dann durchaus möglich. Details hierzu sind unter anderem niedergeschrieben durch Ehlers et al. [Ehl-1].

Unter Berücksichtigung der elementaren Mechanismen, die für die Schichtbildung verantwortlich sind, geht man beim Schichtwachstum auf Eisenbasislegierungen von kationendominierter Diffusion aus. Auf Basis von Oxidationsraten stehen mannigfaltige Berechnungsergebnisse bezüglich der Chromdiffusion innerhalb von Cr₂O₃ zur Verfügung, die sich um einige Größenordnungen unterscheiden können.

Die Legierungszusammensetzung, die Oxidationstemperatur sowie die Atmosphäre gehören zu den wichtigsten Einflussparametern des Oxidationsverhaltens. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Legierungsvorbehandlung zusätzlich einen enorm wichtigen Effekt auf die Oxidationskinetik haben kann [Wri-1]. Orientiert man sich an den bereits dargelegten Ergebnissen zu den Modellegierungen, kommt man zum Schluss, dass neben der chemischen Zusammensetzung die Temperatur die Geschwindigkeit der Schichtbildung grundlegend bestimmt. Da der Ruf nach Effizienzsteigerung in vielen Fällen eine Erhöhung der Temperatur bedeutet, werden die meisten Legierungen auf deren maximal belastbare Temperatur hin untersucht. Das Einsatzgebiet von Eisenbasislegierungen sollte 1000°C nicht übersteigen. In höheren Temperaturen, können ternäre (Fe-Cr-Al)-Legierungssysteme eingesetzt werden. Weitläufig sind diese Legierungen unter dem Markennamen Kanthal bekannt. Weiterführende Untersuchungen an derartigen Legierungszusammensetzungen, mit unterschiedlich hohen

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Chrom- und Aluminiumanteilen, wurden mit dem Ziel, die maximale Einsatztemperatur zu ermitteln, unternommen. Hierunter fallen Werkstoffe wie Fe-20Cr-5Al und Fe-20Cr-5Al-0,01Y [Qua-1]. Die maximale Einsatztemperatur und verifizierte Langzeitbeständigkeit für Kanthal ist bei 1200°C erreicht. Diese Einschätzung resultiert aus der Annahme, dass für die Legierungen optimale Randbedingungen gelten und abhängig von der Oxidationsatmosphäre in einem real anzunehmenden Szenario die maximal ertragbare Temperatur geringer ausfallen würde. Analog zu reinem Chrom kommt es bei der Hochtemperaturoxidation von chromoxidbildenden Eisenbasislegierungen zu vielerlei Effekten, die abhängig vom Chromanteil unterschiedliche Formen annehmen können (z.B. innere Oxidation, Oxidation von Eisen etc.).

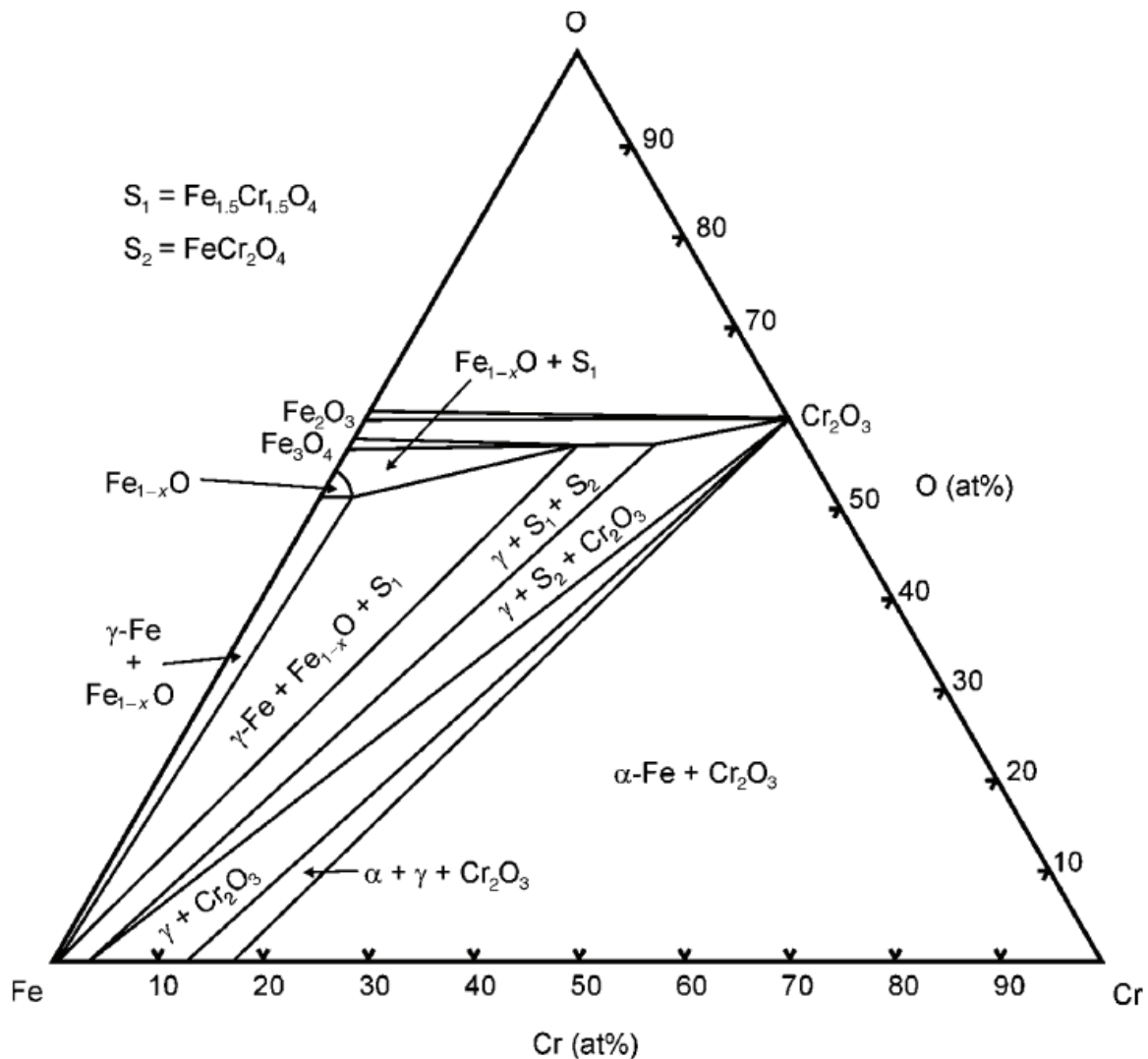


Abbildung 10: Oxidationskarte für das Fe-Cr-O System bei 1200°C [Bir-1].

4. Literaturkenntnisstand

Der übliche Anteil von Chrom innerhalb einer Eisenbasislegierung variiert und soll dem Einsatzgebiet entsprechend ausgewählt werden. Wie sich vielfältig unter Beweise gestellt hat, können schon relativ geringe Anteile an Chrom (~14%) die Oxidationsbeständigkeit technischer Legierungen immens erhöhen [Cro-1, Gig-1, Kof-1, Woo-1]. Analytische Untersuchungen unterstreichen, dass Chromanteile von bis zu 20% vorteilhaft sind, damit die Hochtemperaturbeständigkeit von binären Eisenbasislegierungen erhöht werden kann. Galerie et al. [Gal-2] zeigten dahingehend in ihren Untersuchungen, wie sich die Erhöhung des Chromgehalts von 15 auf 18% auf das Oxidationsverhalten auswirken kann. Unter anderem konnte nachgewiesen werden, dass sich mit steigendem Chromgehalt die Oxidationsraten verringerten, was für eine Verbesserung der Korrosionsresistenz spricht. Darüber hinaus wurde deutlich, dass eine zusätzliche Erhöhung der Cr-Anteile keinen weiteren Vorteil bewirken.

Wie vorangegangen bereits erläutert, ist die Bildung anderswertiger Oxidschichten während Hochtemperaturoxidationsvorgängen möglich. Aufgrund der vergleichbaren Kationenionenradien von Eisen sowie Chrom ist die Löslichkeit von Eisen im Chromoxidgitter relativ leicht möglich. Die Entstehung einer Spinellverbindung ist möglich, wenn es zur Durchmischung von Fe-Ionen innerhalb bereits gebildeter Cr_2O_3 -Schichten kommt. Die Schutzwirkung der Oxidschicht verschlechtert sich hierdurch. Um dieses Oxidationsverhalten einzudämmen bzw. so weit wie möglich zu unterbinden, werden den Modelllegierungen diverse Anteile von Aluminium hinzugefügt. Die Kombination von Eisen, Chrom und Aluminium bewirkt eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens sowie die Steigerung bis hin zur bereits erläuterten Betriebsmaximaltemperatur. Nachfolgend werden einige Details zu derartigen Verbindungen erläutert.

Dem Diagramm aus der Abbildung 11 liegt die Temperatur von 1000°C zu Grunde. Es zeigt sich, dass mindestens 10% Chrom in der Legierung vorhanden sein muss, damit sich eine äußere Chromoxidschicht bilden kann. Eine zusätzliche Hinzugabe von geringen Anteilen von Aluminium (< 4%) wirkt sich synergetisch aus, was dazu führt, dass geringere Anteile von Chrom hinzulegiert werden müssen.

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

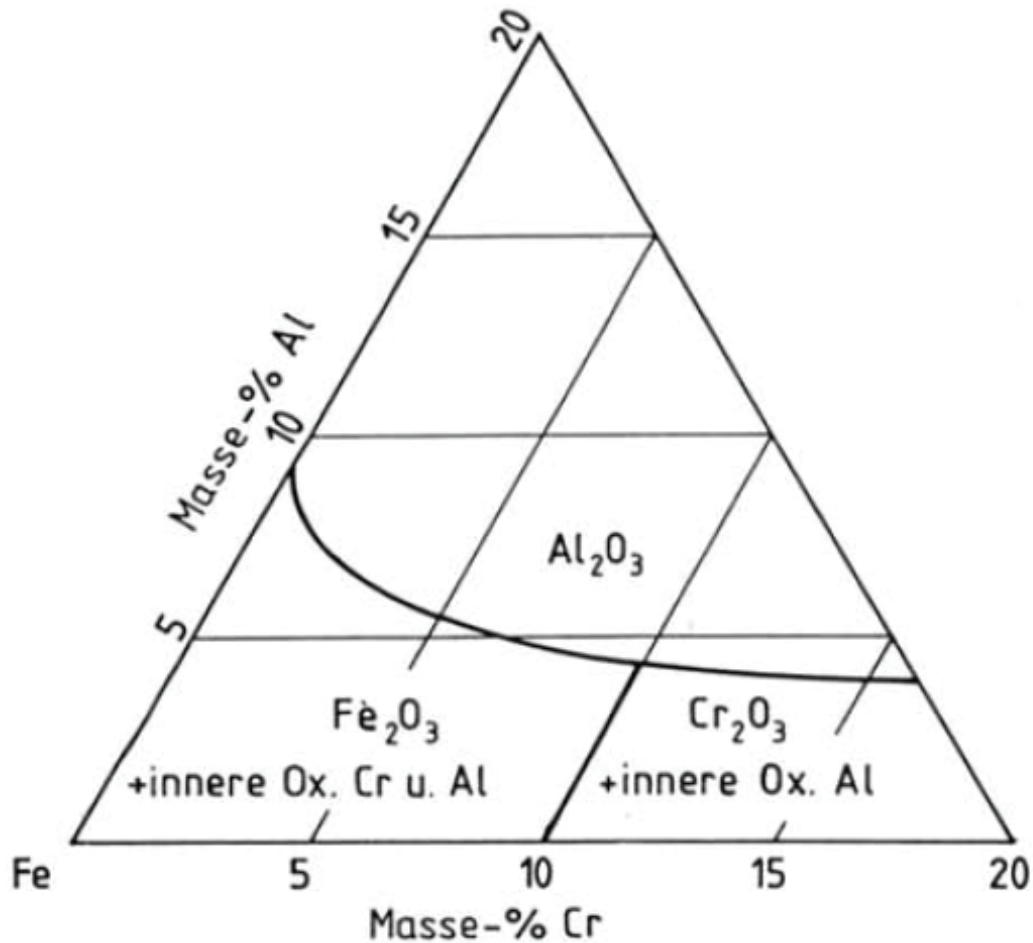


Abbildung 11: Oxidationskarte / Phasendiagramm für das Fe-Cr-Al-System bei 1000°C [Sch-4].

Mit der Absicht, die Legierungen auf ihre Korrosions- bzw. Oxidationsbeständigkeit hin zu untersuchen, wurden verschiedene Eisenbasislegierungen im Temperaturbereich von 650 und 818°C oxidiert. Es konnte belegt werden, dass Anteile an Silizium (~0,2%) oder Mangan (~2%) unerwünschte Mechanismen der Aufkohlung verhindern können [Ngu-1]. Sofern Silizium in der Legierung vorzufinden war, zeigen ausgewählte Querschliffaufnahmen eine gut erkennbare Zwischenschicht an der Substrat/Oxid-Grenzfläche. Im weiteren Verlauf der Analysen wurde diese Zwischenschicht als Siliziumoxid identifiziert. Man postulierte, dass diese Schicht als Barriere für die Einwärtsdiffusion von Kohlenstoff fungiert. Weiter konnte geschlussfolgert werden, dass Mangan zu einer für Kohlenstoff undurchlässigen Oxidschicht führen kann. Innerhalb der Fe-20Cr-2Mn-Legierung lösen sich Anteile von Mangan in der Duplex-Oxidschicht und verhindern somit die Einwärtsdiffusion von Kohlenstoff. Diese Schlussfolgerung entstammt Erkenntnissen von Untersuchungen an der gleichen Legierung.

Doch nicht nur die mengenmäßige Verteilung der Legierungsbestandteile wirkt sich auf die Oxidationsbeständigkeit aus. Oftmals besteht der Zusammenhang zwischen dem Oxidations-

4. Literaturkenntnisstand

verhalten und dem Vorhandensein von Ausscheidungen innerhalb des metallischen Substrats oben genannter Legierung vom Typ Fe-Cr-Mn [Ase-1]. Entwickeln sich bei hohen Temperaturen feine Ausscheidungen in der Form einer Laves-Phase $((\text{Fe,Cr,Si})_2(\text{Nb,W}))$, konnte in speziellen Oxidationsexperimenten nachgewiesen werden, dass die Oxidationsrate von der Größe der Ausscheidungen abhängen kann. Proben im überalterten Zustand, also mit größeren Ausscheidungen, führen demnach zu deutlich höheren Oxidationsraten.

Neben den erwähnten Legierungselementen, die unter anderem die Oxidationsbeständigkeit sowie die mechanische Belastbarkeit erhöhen sollen, verhalten sich Legierungen denen Yttrium hinzugefügt wird, gerade unter dem Aspekt der Hochtemperaturoxidation anders als bisher erläutert. Quadackers et al. [Qua-1] sprechen von einem subparabolischem Oxidationsverhalten, das durch Yttrium bzw. dem Einbau von feinverteiltem Yttriumoxid ausgelöst wird. Während der Oxidation minimierte sich der Kationentransport um ein Vielfaches. Resultat ist ein nahezu ausschließliches Wachstum durch Anionentransport über Korngrenzen, was sich scheinbar in einer verbesserten Oxidschichthaftung sowie in einer verminderten Porenverteilung in der Oxidmatrix manifestiert. Wie sich annehmen lässt, verändert Yttrium die Oxidmikrostruktur und wirkt sich zusätzlich auf die Schichtbildung bzw. auf die Oxidmorphologie aus.

Metallurgische Maßnahmen, um das Oxidationsverhalten dem Einsatzgebiet hin anzupassen, werden standardmäßig angewendet. Um das Oxidationsverhalten von Eisenbasislegierungen variieren zu können, werden jedoch auch weitere Verfahren benutzt, die auf mechanischer Deformation beruhen. Beispielsweise verhält sich eine vorverformte Probe während der Hochtemperaturoxidation anders als eine Probe die keinerlei Deformation erfahren hat. Piehl et al. [Pie-2] bewiesen mit ihren Untersuchungen, dass sich das Oxidschichtwachstum erhöht, sobald eine Probenoberfläche vor dem eigentlichen Oxidationsexperiment deformiert wird. Deutlich wurde, dass die Schichtbildungsgeschwindigkeit eine Funktion des Grades der Oberflächendeformation sein kann. Dabei ist die Rede von chromreichen Oxidschichten, die sich klar von Cr_2O_3 unterscheiden und sowohl auf ferritischen als auch auf austenitischen Stählen bei Temperaturen von 600°C wachsen. Mit Hilfe chemischer Analysen konnten die Autoren feststellen, dass es sich um eine viergeteilte Schicht handelt. Diese wächst am schnellsten, wenn die Proben durch Sandstrahlen vorbehandelt wurden. Weiterhin sollte angemerkt werden, dass durch das Sandstrahlen die Festigkeit von Oberflächen erhöht werden kann.

Eine Erhöhung der Festigkeitskennwerte kann jedoch auch durch feinverteilte Ausscheidungen innerhalb von randnahen Zonen bis tief in das metallische Substrat eingestellt werden. Welchen Anteil der Zugewinn an Festigkeit an der Variation des Oxidationsverhaltens

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

hat, bleibt zu klären. Erste Anhaltspunkte liefern Asensio-Jimenez et al. [Ase-1], die zeigen, dass die Verminderung der Kriechresistenz in Verbindung mit der Oxidationsrate stehen kann. Oxidationstests im Temperaturbereich von 800°C an Proben einer Eisenbasislegierung mit 22% Chrom sowie 0,47% Mangan bestätigen, dass verstärkte Oxidation eintritt, sobald die Festigkeit im Basismaterial abnimmt. Diese Erkenntnis wird untermauert durch Oxidationstests mit Proben unterschiedlicher Dicke. Vergleicht man das Oxidationsverhalten von Proben gleicher chemischer Zusammensetzung mit unterschiedlichen Kriechfestigkeiten, kann geschlussfolgert werden, dass Werkstoffe mit geringem Kriechwiderstand zu höheren Oxidationsraten neigen. Der Effekt ist bei sehr dünnen Proben am deutlichsten. Sofern die Spannungen in der Oxidschicht hoch genug sind, kann es zu Relaxationsphänomenen durch das Kriechen des metallischen Substrates kommen. In Folge dessen konnte geschlussfolgert werden, dass die Wachstumsspannungen in den Oxiddeckschichten durch Kriechprozesse im metallischen Substrat abgebaut werden können [Qua-2]. Weiterhin wurde festgestellt, dass verschiedene intrinsische Spannungszustände direkt mit den relevanten Diffusionskoeffizienten in Verbindung gebracht werden können [Qua-2].

Wie für reines Chrom bereits erläutert, spielt während der Hochtemperaturoxidation das Abdampfen von Chromoxid eine wesentliche Rolle. Die Langzeitstabilität hängt davon ab, ob sich eine schützende Deckschicht bilden kann, die es vermag, auf dem metallischen Substrat zu verbleiben. Zwar gehören spinellreiche Schichten zumeist nicht zu den am besten schützenden Oxiden, trotzdem konnte nachgewiesen werden, dass derartige Schichten die Abdampfung von Chrom weitestgehend bremsen oder sogar verhindern können [Ehl-1]. Zusätzlich hat die Bildung von Spinellschichten den Effekt, dass der Auswärtstransport von Eisenionen reduziert wird, was die Bildung einer chromreichen Oxidschicht fördert.

Wie auch schon im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist der Effekt der atmosphärischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten von Chromoxidbildnern sehr stark. Nguyen et al. [Ngu-1] zeigen beispielhaft, dass schnelles Wachstum von Chromoxid unmittelbar mit der umgebenden Atmosphäre verknüpft ist. Die Schutzwirkung einer sich bildenden äußeren Chromoxidschicht wird z.B., so beschreiben es die Autoren, durch CO₂-Gasmixturen vermindert. Zwar konnte nachgewiesen werden, dass sich eine dichte Chromoxidschicht bildet, eine Aufkohlung des Basismaterials findet jedoch simultan statt. Dieser Aspekt spielt eine wesentliche Rolle bei Komponenten die im Heißgasbereich, beispielsweise in Kohlekraftwerke, eingesetzt werden.

4. Literaturkenntnisstand

4.3.2. Besonderheiten von kommerziellen Legierungen

Kommerzielle Legierungen für Hochtemperaturanwendungen, so auch in Kraftwerksreaktoren, werden zumeist in einem Temperaturbereich von 600-900°C eingesetzt. Nicht unüblich sind im Kraftwerksbetrieb Dampfdrücke von bis zu 250 bar. Durch den hohen Druck erfahren die Komponenten zusätzlich zur Korrosionsbeanspruchung auch mechanische Belastungen.

Wie Yamauchi et al. [Yam-1] berichten, ist davon auszugehen, dass sich eine Chromoxidschicht sehr früh bei 1000°C im transienten Stadium der Oxidation bildet. Dies lässt im engeren Sinne auf stabiles Schichtwachstum schließen. Trotzdem kann an einigen Beispielen bewiesen werden, dass parabolisches Schichtwachstum nicht selbstverständlich für Fe-Cr-Legierungen ist. So zeigen einige Oxidationstests an Schnellarbeitsstählen schlechtes Oxidationsverhalten bei einer moderaten Temperatur von 650°C [Mon-1]. Wie schon im Modelllegierungskapitel beschrieben, entscheidet in vielen Fällen der Chromgehalt innerhalb der Legierung über die Langlebigkeit von Bauteilen bei hohen Temperaturen. So konnte im Falle der Schnellarbeitsstähle durch die Erhöhung des Chromgehalts eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens hervorgerufen werden. Einen ersten guten Überblick über den Einfluss des Chromgehalts, bieten Untersuchungen von Othman et al. [Oth-1]. Durch die Untersuchungen der Eisenbasislegierungen konnte bei einer Temperatur von 950°C nachgewiesen werden, dass „Breakaway“ Oxidation abhängig vom Chromgehalt und somit von der Chromverarmung im metallischen Substrat ist. In den Oxidationstests variierte der Chromgehalt zwischen 9 und 25%. Analog zu den Modelllegierungen und bis zu einem Chromgehalt von 12% wachsen eisenreiche Chromoxidschichten auf dem metallischen Substrat auf. In der Regel ist die Bildung derartiger Schichten mit schlechter Oxidationsresistenz verknüpft. Ab einem Chromgehalt von 20% wurde kein „Breakaway“ Verhalten mehr festgestellt. Zudem verlangsamte sich bei steigendem Chromgehalt die Oxidationskinetik.

Das Mittel der Wahl, um technische Legierungen zu optimieren, liegt meist in metallurgischen Maßnahmen. Elemente wie Vanadium, Molybdän und Wolfram werden immer dann hinzulegiert, wenn die Festigkeit derartiger Legierungen verbessert werden soll. Eine Erhöhung der Oxidationsresistenz kann durch das Hinzulegieren dieser Elemente nicht erwartet werden. Es war nun bekannt, dass die Erhöhung des Vanadiumanteils in einer Verschlechterung der Oxidschichthaftung resultiert. Darüberhinaus können sich während Hochtemperaturkorrosionsvorgängen sogenannte Vanadate bilden. Im eigentlichen Sinne bezeichnet man die gebildeten Phasen als Vanadiumsalz. Wie man weiß, ist der Effekt von Vanadium vergleichbar mit Molybdänoxid (MoO_3) oder Wolframoxid (WO_3). Alle drei Oxide bilden während der

4.3. Chromoxidbildung auf Eisenbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Korrosion komplizierte Verbindungen mit binären Schichten und senken den Schmelzpunkt beträchtlich [You-1]. Mehr noch, verändern sich Eigenschaften wie die elektrolytische Leitfähigkeit, die, wie anzunehmen ist, einen direkten Effekt auf den Ionentransport haben kann. Sofern Vanadium innerhalb des reaktiven Gases Bestandteil ist, erhöht sich der nachteilige Effekt nach Aussagen einiger Autoren [You-1]. Auch in Bezug auf eine gebildete Chromoxidschicht, muss also von nachteiligen Effekten auszugehen sein.

Sofern die Oxidationsbeständigkeit erhöht werden soll, können Mangan, Nickel und Silizium einer technischen Legierung hinzugefügt werden. Positiven Effekt haben diese Elemente zudem auf die Zähigkeit sowie die Durchhärbarkeit von Bauteilen. Der Edelstahl vom Typ 310 beispielsweise, enthält mit 24,6% einen recht hohen Chromanteil, der ihn auch in höheren Temperaturen sehr resistent gegen oxidative Angriffe macht. Der austenitbildner Nickel wirkt zudem mit 19,2% kornverfeinernd und verbessert wie auch die anderen Legierungselemente zusätzlich die Korrosionsbeständigkeit. Zwar können verschiedene Legierungszusammensetzungen in vielerlei Fällen die gewünschte Langzeitstabilität garantieren, trotzdem ist es in jedem Fall nötig alle Parameter für den Einsatz derartiger Werkstoffe zu kennen. Tang et al. [Tan-1] kommen in ihren Arbeiten zum Schluss, dass niedrige Betriebstemperaturen (<600°C) oftmals eine hohe Herausforderung für moderne Legierungszusammensetzungen bergen. Kommt es im transienten Bereich der Oxidation nicht zur Bildung einer schützenden Oxidschicht, sind Ausfälle von Bauteilen wahrscheinlich.

Wie erwähnt nimmt die Bedeutung von Eisenbasislegierungen aufgrund ihrer elektrischen Leiteigenschaften immer mehr zu, wenn es darum geht geeignete Materialien für neuartige technische Bauteile zu finden (z.B.: SOFC's). Hierzu eignen sich der Crofer 22APU oder der Crofer 22 H als Interkonnektorstähle. Aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung können sie im Temperaturbereich von 800°C dem Hochtemperaturprozess, der während des Betriebs eines SOFC stattfindet, über einen langen Zeitraum standhalten [Kod-1]. Dahingehend konnten Huczowski et al. [Huc-1] herausfinden, dass neben der Legierungszusammensetzung, Temperatur und Versuchsdurchführung (isotherm, zyklisch etc.) die Materialdicke einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Lebensdauer kommerzieller Legierungen hat. Relaxierende Spannungen innerhalb der Oxidschicht durch die Deformation von dünnen Proben gelten als Einflussfaktor für die Oxidationskinetik. In Arbeiten von Li et al. [Li-2] wurden die Spannungen derartiger Schichten untersucht. Von der Oxidationstemperatur abhängig, etablierten sich Spannungen von bis zu 1450 MPa. Bei den Oxidschichten handelt es sich um Cr_2O_3 und um spinellreiche Schichten, die die Autoren mit $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ angeben. Sich ausbildende Wachstumsspannungen scheinen, wie oben bereits angemerkt, weitaus höheren Einfluss auf das Oxidationsverhalten zu haben als bislang gedacht. Wie sich zeigt, sind

4. Literaturkenntnisstand

durchaus empirische Daten für die Wachstumsspannungen vorhanden. Eine systematische Verknüpfung mit Oxidationsraten ist bislang jedoch nicht unternommen worden. Zusätzliche Belastungen, die unweigerlich zu Spannungszuständen in Oxidschichten führen, sind Größen wie ein sich erhöhender Umgebungsdruck.

Stähle für Druckkessel, z.B. der Edelstahl 316, werden dann eingesetzt, wenn Dampfdrücke bis hin zu 200 bar erreicht werden müssen [Die-1]. Aufgrund der heißen Umgebungstemperatur in Reaktoren wird die Bildung von $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 sowie Fe_2O_3 begünstigt. Je nach Testgaszusammensetzung variieren die sich bildenden Oxidschichten bzw. deren Stöchiometrie. So ist es nicht unüblich, dass zwei oder sogar drei unterschiedliche Schichten auf einer Legierung aufwachsen. Anhand mikrostruktureller Aufnahmen des Edelstahls 316 konnte nachgewiesen werden, dass sich durch die Erhöhung der Oxidationstemperatur drei unterschiedliche äußere Oxidschichten bilden können [Jep-1]. Dabei handelt es sich um Spinellschichten die in ihrer Zusammensetzung und ihrer Mikrostruktur sehr unterschiedlich sind. Innerhalb der Schichten variiert der Chromgehalt deutlich von hohen Werten, an der Substrat/Oxid-Grenzfläche (vorwiegend Chrom-Eisen-Oxid) zu geringeren Chromeinlagerungen in der mittleren Schicht (Nickel-Eisen-Oxid) sowie der Schicht an der Grenzfläche zum Gas (Hämatit). Weiterhin wurden auch Zonen innerer Oxidation aus Chromoxid beobachtet.

Berücksichtigt man, dass zur Bereitstellung von elektrischer und mechanischer Energie meist fossile Energieträger verbrannt werden müssen, wird deutlich, dass technische Legierungen oftmals extremen korrosiven Atmosphären ausgesetzt werden. Durch den Verbrennungsprozess werden teilweise gewollt große Kohlenstoffanteile in der Gasphase erzeugt. Chemische Verbindungen in Form von CO oder CO₂ sind demnach während des Betriebs allgegenwärtig [Hän-2]. Dabei weiß man, dass sich Kohlenstoff unmittelbar auf die Schichtbildung auswirken kann. Die Oxidation in derartigen Atmosphären funktioniert über die Dissoziation von CO₂. Es sei jedoch angemerkt, dass abhängig vom CO/CO₂-Verhältnis neben der Oxidation auch Aufkohlung des Basismaterials stattfinden kann [Col-1, Mcc-1, Mei-1, Pet-1, Zhe-1]. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass innere Oxidation simultan mit innerer Aufkohlung stattfindet [Per-1, You-2, Zhe-1]. Dies deutet auf die sehr schnelle Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff hin. Durch zyklische Versuchsdurchführungen in CO₂-Atmosphären konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass Chromverarmung im Temperaturbereich von 650, 700 und 750°C bei den Legierungen 800H, SS304 und Nicrofer-HT stattfindet und zu einer verstärkten inneren Oxidation und Aufkohlung führt, wenngleich eine schützende Oxidschicht sich unter diesen Bedingungen bilden sollte [Hän-2].

4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Da gerade in niedriglegierten Stählen Kohlenstoff hinzulegiert wird, ist die Kenntnis des Kohlenstoffeinflusses auf das Oxidationsverhalten unerlässlich. Ist der Kohlenstoff als Legierungselement im Material enthalten, führen Diffusionsprozesse bei hohen Temperaturen unter Umständen zu einer Abreicherung von Kohlenstoff. An niedriglegierten Stählen ist ein Gradient der Kohlenstoffkonzentration ein oft auftretendes Phänomen. Auswärtsdiffusion von Kohlenstoff, sogar durch die Oxidschicht, führt zu erheblicher Kohlenstoffverarmung in oberflächlichen Arealen [Wri-1]. Eine etwaige strukturelle Schwächung des Bauteils in der Verarmungszone kann so nicht vermieden werden. Resultat ist ein unerwünschter Festigkeitsverlust, der zusätzlich das Bauteil schwächt. Diese strukturelle Schwächung kann mit martensitischen Stählen umgangen werden [Kut-1]. Derartige Stähle werden immer dann eingesetzt, wenn Bauteile in hohen Temperaturen mechanische Belastungen erfahren. Die Lebensdauer der Bauteile ist dann oftmals nur beschränkt durch die Stabilität der gebildeten Oxidschichten. Abhängig von der Temperatur und der Atmosphäre müssen die Abdampfraten von Chrom berücksichtigt werden [Yam-1]. Im ungünstigsten Fall führen hohe Abdampfraten zum Verlust der Langzeitstabilität. Reduziert sich der Chromgehalt an der Substrat/Oxid-Grenzfläche auf einen kritischen Wert, ist die Oxidation des Basismaterials unausweichlich [Tan-1]. Dementsprechend verringerte sich die Passivierungsfähigkeit der Oxidschicht, sodass keine hinreichende Schutzwirkung mehr gewährleistet werden kann.

4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Aufgrund ihrer Oxidationsbeständigkeit sowie ihrem Vermögen mechanische Beanspruchungen ertragen zu können, bilden die Nickelbasislegierungen den wohl wichtigsten Werkstoff für den universellen Einsatz bei hohen Temperaturen wie beispielweise im Turbinenbau als Turbinenschaufel oder in der chemischen Industrie als Kesselwerkstoff. Der besondere Vorteil des austenitbildners Nickel, als Basiselement für Hochtemperaturwerkstoffe, ist seine Fähigkeit Konstruktionsbauteile bis hin zur maximal ertragbaren Betriebstemperatur resistent(er) gegen Kriechbeanspruchung zu machen. Synergieeffekte durch Titan und/oder Aluminium begünstigen dabei die Verbesserung der Kriechresistenz. Da die Mischbarkeit von Chrom aber auch Aluminium hoch ist, können relativ hohe Anteile dieser Legierungselemente hinzulegiert werden, ohne dass sich die sehr spröde Sigma-Phase oder aber Aluminide bilden können. Dies beinhaltet den Vorteil, dass sich auch in sehr hohen homologen Temperaturen eine schützende Oxidschicht bilden kann. Eine kritische Abreicherung von Chrom bzw. Aluminium findet nicht statt.

4.4.1 Verhalten von Modellegierungen

Das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Nickelbasislegierungen variiert mit seinen Legierungsbestandteilen. Setzt man voraus, dass es sich um eine binäre Ni-Cr-Legierung handelt, ist die Bildung von Cr_2O_3 , NiO und dem Spinell NiCr_2O_4 möglich. Langzeitstabil verhält sich eine Nickelbasislegierung sobald Chrom zwischen 10% - 20% hinzulegiert wird [Cro-1, Enn-1, Gig-1, Kof-1, Woo-1].

Je mehr Legierungselemente dem Nickel hinzugefügt werden, desto vielschichtiger die gegenseitigen Einflüsse, die die unterschiedlichen Effekte während der Hochtemperaturoxidation bestimmen. Phänomenologische Betrachtungen aus der Vergangenheit zeigten, dass das Hinzufügen unterschiedlicher Elemente weiterhin das Oxidationsverhalten verbessern können, sodass die Betriebstemperatur von technischen Bauteilen immer mehr in Richtung Schmelztemperatur der Legierung verschoben werden konnte. Durch systematische Untersuchungen der Schichtmorphologie unterschiedlicher Oxidschichten konnte festgestellt und auch verstanden werden, dass beispielsweise in einer Ni-Al Legierung Chrom zusätzlich die Bildung einer Al_2O_3 -Deckschicht unterstützt.

Ennis und Quadackers [Enn-1] fanden heraus, dass eine Ni-10Cr-Legierung bei 950°C in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (50 Vol.% H_2O , 35 Vol.% H_2 sowie jeweils 5 Vol.% CO , CO_2 und CH_4) exzellente oxidative Eigenschaften besitzt und auch nach 2000 Stunden Oxidation eine messbar sehr geringe Massezunahme verzeichnet. Doch nicht allein der Chromanteil innerhalb der Legierung ist für die Stabilität während der Hochtemperaturoxidation verantwortlich. Wie bereits den vorangegangenen Kapiteln zu entnehmen ist, birgt das Basismaterial hohes Potential, entscheidend den Oxidationsprozess zu beeinflussen. Mu et al. [Mu-1] berichten, dass die Ausbildung einer schützenden Chromoxidschicht durch Nickel beeinflusst wird. Löst sich in Nickelbasislegierungen Nickel innerhalb der Oxidschicht, verändert sich nachhaltig das Oxidwachstum. Wenngleich der Anteil von Nickel innerhalb der Oxidschicht sehr gering ist (<1%), zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass dessen Einbau und sein Einfluss auf die Schichtbildungsmechanismen stets berücksichtigt werden muss. Erste Ansätze zur Beschreibung des Nিকেeffektes in Chromoxidschichten liegen lange zurück und sind beispielhaft in Arbeiten von Hänsel et al. [Hän-3] niedergeschrieben. Geht man davon aus, dass sich während der transienten Phase der Oxidation Nickeloxid aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdrucks bilden kann, so ist es nur wahrscheinlich, dass sich im weiteren Verlauf der Oxidation ein etwaiges Spinell in Form von NiCr_2O_4 bildet oder aber die Schicht mit den Nickelkationen dotiert wird. Es konnte belegt werden, dass bis zu 0,6 Gew.-% Nickel in

4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Chromoxidschichten gefunden werden können [Hän-3]. Nur selten wird von Duplexschichten aus Spinell und Chromoxid berichtet. Da das Chromoxidwachstum in hohem Maße durch dessen Defektchemie gesteuert wird, muss der elementare Einbau des Nickels auch bei der Aufstellung eines Defektmodells berücksichtigt werden. So ist anzunehmen, dass Nickel innerhalb der Chromoxidschicht die Defektkonzentration des Kristallgitters beeinflusst. Ausschlaggebend ist die geringere Elektronegativität der Nickelkationen im Vergleich zu Chromkationen. Substituiert ein zweifach positiv geladenes Nickelkation ein Chromkation, wirkt sich dies unmittelbar auf die Leerstellenkonzentration im Anionenuntergitter aus und kann diese erhöhen und/oder die Konzentration von interstitiellen Chromkationen erhöhen [Hän-3].

Unter Berücksichtigung des Chromgehalts innerhalb der Legierung und dem Sauerstoffanteil in der Gasphase zeigt die Oxidationskarte (Abbildung 12), welche Oxide sich während isothermer Oxidation bei 1000°C bilden können. Die jeweiligen Eckpunkte stehen für 100 Gew.-% des beschrifteten Elements.

Interessant sind weiterführende Untersuchungen von Zurek et al. [Zur-1], die an ähnlichen Legierungen (bspw. Ni-25Cr) Oxidationstest durchführten. Stets beobachtete man zwar parabolisches Schichtwachstum, das schützenden Charakter aufwies, exemplarisch konnte jedoch gezeigt werden, dass bei relativ hohen Temperaturen (1000 und 1050°C) eine Verminderung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Erhöhung von Oxidationsraten führte. Man kam zum Schluss, dass verstärkte Einwärtsdiffusion von Anionen über Korngrenzen der bestimmende Faktor für die hohe Oxidationskinetik sein muss, vernachlässigte jedoch die mikrostrukturellen Gegebenheiten der Oxidschicht. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass die Probendicke einen zusätzlichen Effekt auf die Oxidationsrate haben kann. Interessant ist, dass sich während der Oxidation der dünnen Proben schon sehr früh höhere Oxidationsraten zeigen. Aufgrund der geringen Probendicke ist eine plastische Deformation des Substrats und somit eine Relaxation der Oxidschicht wahrscheinlich. Dies führt wiederum zum Schluss, dass sich unterschiedliche Spannungsniveaus innerhalb der Oxidschicht unmittelbar auf den Transport und die Geschwindigkeit der diffundierenden Elemente auswirkt. Man verknüpfte die Höhe der Spannung innerhalb der Oxidschicht mit der Konzentration von Punktdefekten sowie der Diffusivität der Elemente, die durch Spannungsgradienten beeinflusst werden.

Wie auch bei der Eisenbasislegierung kann das Oxidationsverhalten durch das Hinzufügen bestimmter Legierungselemente verbessert werden. Hou und Stringer [Hou-2] zeigten wie sich reaktive Elemente (Y, Hf und Zr) bei der Oxidation von chromoxidbildenden Legierungen auswirken können. Man konnte nachweisen, dass die Hinzugabe der reaktiven Elemente eine Verbesserung der Oxidschichthaftung herbeiführen. Dabei scheint es unerheblich, wie schnell

4. Literaturkenntnisstand

das Wachstum der Oxidschicht während der Oxidation voranschreitet. So kann eine schneller wachsende, mit reaktiven Elementen implantierte Chromoxidschicht unter Umständen besser haftend sein und somit passivierende Eigenschaften zeigen.

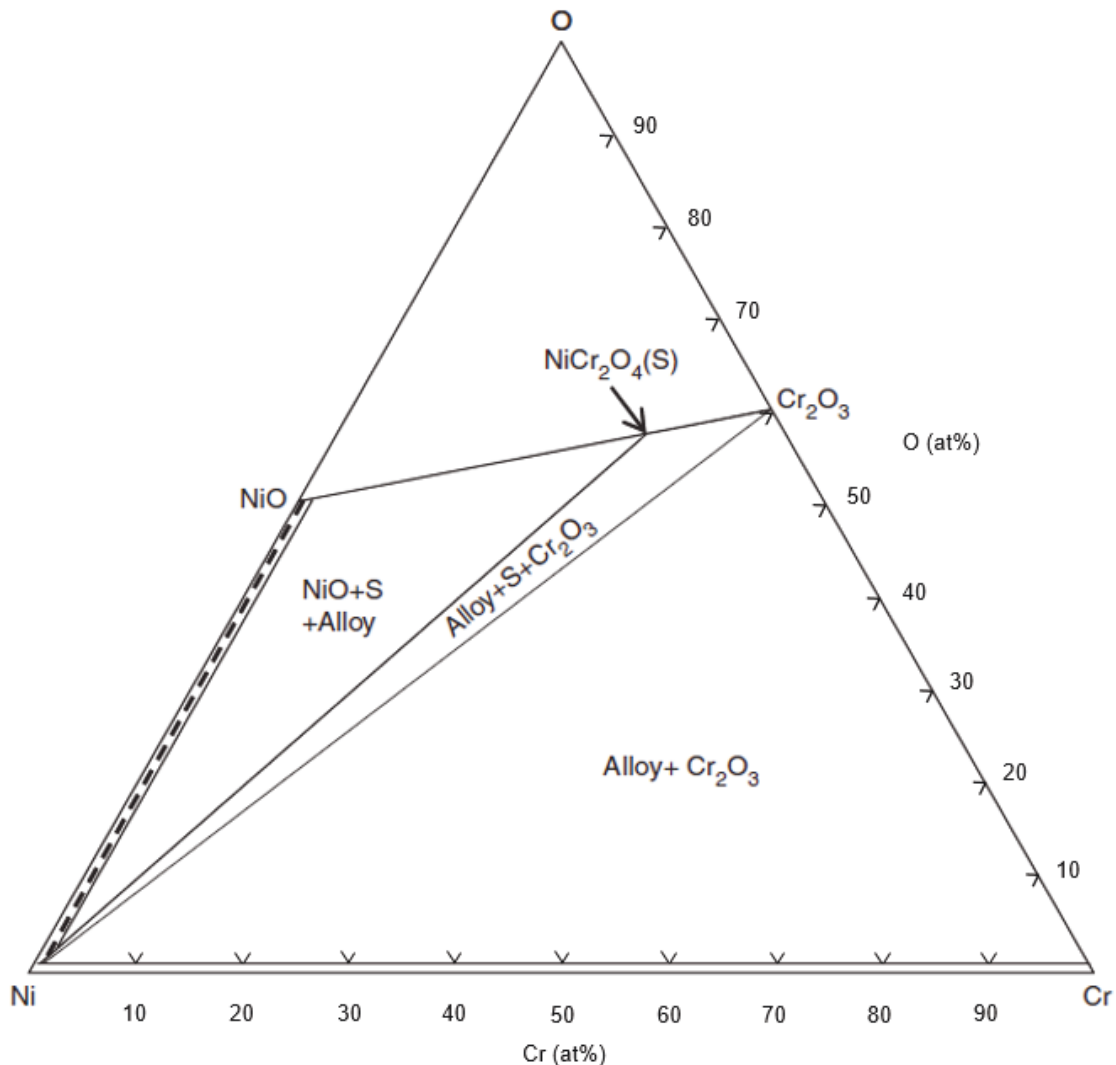


Abbildung 12: Ni-Cr-O Oxidationskarte / Phasendiagramm bei 1000°C [nach Dal-1].

4.4.2 Besonderheiten von kommerziellen Legierungen

Nachfolgend werden einige zusätzliche Details genannt, die über die Beschreibung der Modelllegierungen hinausgehen. Die bereits erläuterten Oxidationsmechanismen der Modelllegierungen stimmen meist mit dem Verhalten kommerzieller Legierungen überein. Einige Vertreter der kommerziellen Legierungen können nahe der Schmelztemperatur eingesetzt werden. Dabei beinhalten sie unterschiedliche und abhängig vom Einsatzgebiet in verschiedenen Anteilen hinzulegierte Elemente wie: *Mo*, *W*, *Mn*, *Si*, *Nb*, *Co*, *Al*, *Cr* und *Ti*.

4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen

Doch nicht nur positive Effekte der genannten Legierungselemente können verzeichnet werden. Titan beispielsweise verbessert zwar die Festigkeit auch bei hohen Temperaturen, kann jedoch unter Umständen zu einer Erhöhung der Oxidationsrate führen. Nagai und Okabayashi [Nag-1] wiesen dementsprechend nach, dass ein Hinzufügen von Titan die Oxidationsrate um den Faktor vier erhöht. Erklärt wurde die Verschlechterung des Oxidationsverhaltens mit dem Wagner-Hauffe Dotierungseffekt. Um einen derartig schädlichen Einfluss zu umgehen oder zu kompensieren, stehen weitere Elemente zur Verfügung, die der technischen Legierung hinzugefügt werden können. Die meisten kommerziellen Nickelbasislegierungen enthalten daher neben einem Chromanteil von ca. 6-20% unter anderem auch Anteile von Aluminium, die abhängig vom Einsatzgebiet bei 3-6% liegen. Sofern sich die mengenmäßigen Anteile dieser beiden Legierungselemente auf dem gleichen Niveau befinden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um aluminiumoxidbildende, andernfalls um chromoxidbildende Legierungen handelt. Doch auch mehrphasige Oxidschichten sind möglich. In Oxidationsexperimenten im Bereich von 950°C zeigen Juez-Lorenzo et al. [Jue-1] beispielhaft, dass sich abhängig von der Atmosphäre komplexe Oxidschichten bilden können. Die verwendeten chromoxidbildenden Legierungen IN792 sowie SCA425 finden oftmals in der Kraftwerkstechnik Anwendung und werden dementsprechend eingehend auf ihre Zuverlässigkeit überprüft. So konnte nachgewiesen werden, dass sich eine viergeteilte schützende Oxidschicht während der Hochtemperaturoxidation der IN792-Legierung bildet [Jue-1]. In Blickrichtung von der Oberfläche zur Substrat/Oxid-Grenzfläche betrachtet, bilden sich in der Reihenfolge eine Schicht Cr_2O_3 , eine TiO_2 -Schicht, eine TaO_2 -Schicht und eine Aluminiumoxidschicht. Die Grenzfläche zum Gas zeigt Spinell in der Form von NiAl_2O_4 . Wenngleich bei dieser Legierung von einer Chromoxidbildung auszugehen ist, konnte nicht in allen Experimenten und den darauffolgenden Nachuntersuchungen dessen Chromoxid auch nachgewiesen werden. Weitere Schliffbilder der SCA425 Legierung zeigen analog zur IN792-Legierung, das Chromoxid nicht detektiert werden konnte. Wie in der Studie resümiert wird, werden unterschiedliche Legierungselemente und deren Einfluss auf das Oxidationsverhalten für den ungewöhnlichen Schichtaufbau verantwortlich gemacht. Demnach sollen Titan, Kobalt, Molybdän sowie Hafnium die Bildung von Chromoxid stark beeinflussen können. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, dass die Legierungen in verschiedenen atmosphärischen Bedingungen oxidiert wurden. Demnach sind überlagernde Einflüsse sehr wahrscheinlich. Gulsoy und Was [Gul-1] konnten zum Beispiel zeigen, dass die Bildung einer Oxidschicht unter Umständen vom Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre abhängig sein kann. Anhand der Legierung Alloy 617 (neu: Nicrofer 5520) sowie ähnlichen Legierungssystemen konnte in vergleichenden Oxidationsexperimenten nachgewiesen werden, dass das Oxidationsverhalten der Legierungen

4. Literaturkenntnisstand

abhängig von der Atmosphäre dem Typ- n -Verhalten von Cr_2O_3 entsprechen muss. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidschicht in He-CO-CO₂-Atmosphären überwiegend durch Kationentransport wächst. Schlussfolgernd wurde deutlich, dass interstitielle Chromkationen den vorherrschenden Defekttyp beschreiben. Dieser einschlägige Einfluss der Atmosphäre auf das Oxidationsverhalten, der simultan mit dem Einfluss der Legierungselemente betrachtet werden muss, konnte in weiteren Untersuchungen von Chavaloff et al. [Cha-1] verifiziert werden. Darüber hinaus war es möglich den Kohlenstoffeffekt einzugliedern und die Höhe des Sauerstoffpartialdrucks zu identifizieren, der nötig ist, um eine Reaktion des metallischen Substrats mit seiner Umgebung stattfinden zu lassen. Ist der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Gasatmosphäre gering, muss mehr Kohlenstoffmonoxid vorhanden sein. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit das Kohlenstoff während des Schichtaufbaus beteiligt ist. So ist die Karbidbildung in derartigen Atmosphären zu berücksichtigen. Sind Karbide in der Legierung enthalten, ist ein zusätzlicher Einfluss auf das Schichtbildungsverhalten von Chromoxid sehr wahrscheinlich. Oxidationsexperimente von Pillai et al. [Pil-2] konnten nachweisen, dass die Chromverarmung in randnahen Zonen, hervorgerufen durch das Oxidschichtwachstum, geringer ausfällt, sofern Karbide in der Legierung gefunden werden können. Anhand der Legierungen Alloy 601 und 602CA wurde demonstriert, dass die Schichtbildungsgeschwindigkeit zum Teil von dem Vorhandensein der Karbide abhängt. Dies erklärt, warum die Autoren Unterschiede innerhalb der Chromverarmungsprofile feststellen konnten. So kann geschlussfolgert werden, dass der Kohlenstoffanteil in der Atmosphäre sowie im metallischen Substrat hohen Einfluss auf Diffusionsmechanismen hat und sogar den Schichtaufbauprozess während der Hochtemperaturoxidation hemmen kann. So kann es vorkommen, dass die Ausbildung einer äußeren Oxidschicht entweder komplett oder teilweise unterdrückt wird, sodass innere Oxidation von Bauteilen in Erscheinung treten kann. Am Beispiel der Legierung IN718 konnte gezeigt werden, dass innere Oxidation von Aluminium während der Oxidation bei 850°C in Luft stattfindet [Tri-1]. Anhand Querschliffaufnahmen wiesen die Autoren nach, dass diese Form der Oxidation vermehrt an Korngrenzen zu finden ist. Dieses Phänomen kann durch Korngrenzdifffusion erklärt werden, die als besonders schnell gilt. Gulsoy und Was [Gul-1] vertreten die Meinung, dass die verstärkte Oxidationskinetik während der inneren Oxidation ein erstes Indiz ist, das belegt, dass die Oxidationskinetik nur mittels Korngrenzdifffusion beschrieben werden sollte. Empirische Daten, in Bezug auf Diffusionskoeffizienten der Volumen- und Korngrenzdifffusion, stützen diese Theorie. Beschleunigte Oxidationsraten werden mit innerer Oxidation in Verbindung gebracht. In Anbetracht dessen und unter Berücksichtigung der morphologischen Gegebenheiten der Oxidschichten können weitere Annahmen getroffen werden. Durch Trindade et al. [Tri-1] konnte nachgewiesen werden, dass

4.4. Chromoxidbildung auf Nickelbasislegierungen bei hohen Temperaturen

die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff über Korngrenzen zu einer Verästelung der Oxide im Inneren des metallischen Substrats führt. Aufgrund der Form der inneren Oxidation verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften des Bauteils zunehmend. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass durch die Verschlechterung des Oxidationsverhaltens und der erhöhten inneren Oxidation eine Schwächung der Struktur stattfindet.

Doch nicht nur innere Oxidationsvorgänge erhöhen die Raten der Schichtbildung. Werden während der Oxidbildung Legierungsbestandteile verbraucht, ist eine kritische Abreicherung möglich. Dieser Abreicherung, kann ihrem Einfluss auf die Kinetik entsprechend einen ähnlichen Effekt auf die Oxidationsmechanismen zugesprochen werden. Dünne Bauteile (0,2 mm zum Beispiel), neigen dazu, schneller und mit einer höheren Oxidationsrate eine äußere Oxidschicht aufzubauen. Führt das schnelle Schichtwachstum zu einer Abreicherung von Chrom in randnahen Arealen, ist es möglich, dass der erforderliche Chromkationenfluss unterbrochen wird. Die Oxidation des Basismaterials würde somit in Erscheinung treten und bedeutet im Umkehrschluss den Verlust der schützenden Oxidschicht. Warum dünne Bauteile derartig schnell oxidieren wird unter anderem mit der Kriechfähigkeit des metallischen Substrats in Verbindung gebracht. Verformt sich ein Bauteil während der Oxidation, bauen sich Spannungen innerhalb der Oxidschicht ab. Geringere Wachstumsspannungen in der Oxidschicht sollen, wie in der Literatur beschrieben, zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit von Chrom führen [Qua-2, Zur-1]. Gerade bei großflächig dünnen Bauteilen kann es zu ungewollter plastischer Deformation kommen. In Langzeituntersuchungen (bis 3000 Stunden) von Jalowicka et al. [Jal-1] konnte dahingehend die befürchtete Abreicherung von Chrom nachgewiesen werden. Die Abreicherung von Chrom bedingt weiterhin eine Entfestigung des Basismaterials und schwächt neben der plastischen Deformation durch das Kriechen zusätzlich die Struktur von Bauteilen. Die Charakteristika von Kriechphänomenen in Nickelbasislegierungen für Hochtemperaturreaktoren können beispielhaft den Untersuchungen von Ennis und Quadackers [Enn-1] entnommen werden. Es bleibt anzumerken, dass Komponenten für Hochtemperaturreaktoren bzw. deren Auskleidung oftmals geschmiedet sind und aus dem Material Alloy 230 bestehen [Maz-1]. Der Vorteil dieser Legierung ist, dass ihre mechanischen Eigenschaften auch unter sehr hohen Temperaturen weitestgehend erhalten bleiben. Auch bei den geschmiedeten Bauteilen ist das Phänomen der Entfestigung allgegenwärtig und muss unbedingt berücksichtigt werden.

4.5. Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid

Wie dem vorangegangenen Teil dieser Arbeit bereits zu entnehmen ist, führen die unterschiedlichsten Randbedingungen zur Bildung von Oxiden. In erster Linie hängt die Oxidation von der Legierungszusammensetzung und von der umgebenden Atmosphäre ab. Die bislang dargelegten Erkenntnisse deuten darauf hin, dass der Chromanteil innerhalb der Eisenbasislegierungen im direkten Vergleich zu Nickelbasislegierungen vergleichsweise hoch sein muss (höher als 20%), damit sich eine schützende Oxidschicht während der Hochtemperaturoxidation bilden kann [Sau-1]. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels veranschaulicht wird, führen Wasserdampfanteile zu zusätzlichen Effekten die den „Chromverbrauch“ während der Hochtemperaturoxidation beeinflussen. Douglass et al. [Dou-1] stellten dahingehend fest, dass der größte Effekt, ausgelöst durch Wasserdampf, bei Eisenbasislegierungen zu erwarten ist. Bei den Chromoxidbildnern erhöht sich durch die Präsenz von Wasserdampf die Hämatitbildung zunehmend [Gal-2]. In niedrigen pO_2 Atmosphären postulierten Ehlers et al. [Ehl-2], dass sich $Fe(OH)_2$ im Inneren der Chromoxidschicht bildet und sich im weiteren Verlauf der Oxidation zu Hämatit oder Magnetit wandelt. Die zeitgleiche Erhöhung der Oxidationsrate scheint triftig begründet.

Zwar stellten Douglass et al. [Dou-1] in ihrem Beitrag aus dem Jahr 2005 fest, dass es nur wenig grundlegendes Wissen bezüglich der Rolle von Wasserdampf in Oxiden bzw. beim Aufbau von Oxiden gibt, spätestens nach den Untersuchungen von Guillou et al. [Gui-1] ist jedoch bekannt, dass sich Wasserstoff innerhalb einer Oxidschicht einlagern kann. Mittels Deuterium (2H) konnte lokal der elementare Einbau in die Oxidschicht nachgewiesen werden. Des Weiteren erklärten die Autoren, dass das Wachstum nicht von dem Sauerstoffpartialdruck abhängig sei, man jedoch Einflüsse des Verhältnisses von Wasserstoff und Wasserdampf nicht unberücksichtigt lassen darf. Durch den Einfluss von Wasserstoff und/oder Wasserdampf steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich neben Chromoxid auch Spinellschichten bilden können. Je nach Legierungszusammensetzung ist der Aufbau einer schützenden Schicht möglich.

Die Legierung OY44C, formt aufgrund ihrer Zusammensetzung eine Spinellschicht in Form von $MnCr_2O_4$, die auf einer Chromoxidschicht aufwächst [Han-1]. Man fand heraus, dass das Wachstum der Schicht durch den kombinierten Transport von Kationen sowie Anionen beschrieben werden kann, sofern das Wachstum in wasserdampfhaltiger Luft stattfindet. Durch die Oxidation der Proben in einer definierten Atmosphäre mit Wasserstoff und Wasserdampf, wobei der Sauerstoffpartialdruck gering gehalten wird, veränderte sich das Oxidationsverhalten, sodass die Autoren zum Schluss kamen, dass die Schicht durch alleinigen Kationentransport aufwächst. Auch das Wachstum von Whisker sowie die Bildung von SiO_2 Partikel innerhalb der Oxidmatrix konnten nachgewiesen werden. Weiterführende Ergebnisse

4.5. Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid

experimenteller Untersuchungen an einer Nickelbasislegierung mit selbigem Chromgehalt zeigen hingegen, dass stets eine einphasige Schicht auf Proben aufwächst. Oxidiert in Luft sowie in wasserdampfhaltigen Atmosphären (Ar-30%H₂O und Ar-30%H₂O-3%O₂), bildet die Ni-22Cr-Legierung kontinuierliches und schützendes Chromoxid. Spinellschichten konnten während analytischen Nachuntersuchungen nicht gefunden werden [Mu-1]. Die Massezunahme während der Oxidationszeit von 96 Stunden bei 650°C wurde als moderat interpretiert. Oft findet man in der Literatur den Hinweis, dass Nickelbasislegierungen ihre Schutzwirkung in feuchten Atmosphären bei 900°C zunehmend verlieren [Ona-1]. Diese Aussage bleibt abschließend zu überprüfen und muss für jeden Anwendungsfall explizit überprüft werden. Aufgrund der sehr guten oxidativen Eigenschaften im Vergleich zu Eisenbasislegierungen gaben die Autoren an, dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um herauszufinden, warum Nickel als Basiselement im Vergleich zu Eisen die Resistenz gegenüber Korrosion derartig erhöht.

Des Weiteren ist davon auszugehen, dass anders zusammengesetzte Atmosphären zusätzliche Oxidationseffekte erzeugen. Wie oftmals demonstriert wurde, variiert die Oxidationskinetik beträchtlich, sobald Parameter wie die atmosphärische Zusammensetzung oder die Temperatur verändert werden [Cap-1, Hän-4, Yan-1]. Früh zeigten Polman und Fransen [Pol-1], dass nach isothermen Oxidationsexperimenten die parabolischen Oxidationskonstanten (k_p) mit $1,1 \times 10^{-11}$ bis $2,1 \times 10^{-11} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ bei 900°C beziffert werden, wobei der p_{O_2} zwischen $1,0 \times 10^{-2}$ und $9,8 \times 10^{-21}$ bar variiert wurde. Zum Einsatz kamen hierbei CO/CO₂- und H₂O/H₂-Gasmixturen (Abbildung 8). Allgemein kann geschlussfolgert werden, dass die Passivierungsfähigkeit einer sich bildenden Schicht von atmosphärischen Bedingungen grundlegend beeinflusst wird. Welche elementaren Vorgänge dem Wasserdampfeinfluss zu Grunde gelegt werden müssen, kann anhand weiterer Untersuchungen und analytischen Betrachtungen abgeleitet werden.

Tomlinson und Cory [Tom-1] zeigten beispielhaft, dass die Beteiligung von Wasserdampf bei der Einwärtsdiffusion während des Oxidationsprozesses nicht negiert werden kann. Dabei wird angenommen, dass die Moleküle entlang feiner Poren durch die Oxidschicht hindurchdiffundieren. Weitere Studien vertreten die Annahme, dass Ionen bzw. ionische Verbindungen beim Schichtaufbau eine wichtige Rolle spielen und Transport von der Oxid/Gas-Grenzfläche in Richtung Substrat stattfindet, wobei freigesetzter Wasserstoff weiter in die metallische Matrix wandert [Bam-1]. Die Beteiligung von molekularen Verbindungen in Form von H₂O während des Oxidationsprozesses ist sehr wahrscheinlich. Durch Dissoziation von adsorbiertem Wasserdampf an der Oxid/Gas-Grenzfläche können sich verschiedene Ionen

4. Literaturkenntnisstand

bilden und in die Oxidmatrix eingebaut werden. Unter diesem Aspekt sind einige Reaktionsgleichungen von Interesse:



Der Einbau von Hydroxidionen findet auf regulären Sauerstoffplätzen innerhalb der Oxidmatrix statt. Einfach geladene Protonen in der Form H^{\bullet} sind aufgrund ihrer geringen Größe im Vergleich zu anderen Ionen womöglich im Zwischengitter vorzufinden. Unter Beachtung des Massenwirkungsgesetzts folgt, dass die molekulare Konzentration von Wasser proportional zu dessen Aktivität ist.

In der Literatur finden sich verschiedene Indizien für die Beteiligung der unterschiedlichen Ionenarten [Cor-1, Cor-2, Tom-1]. Effekte, wie die Entstehung von Poren und das Schichthaftungsvermögen, können genannt werden [Fuj-1]. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien der Sauerstoffionen und der Hydroxidionen kann nicht ohne weiteres von einer Favorisierung einer Spezies ausgegangen werden [Sha-1]. Protonen (H^{\bullet}) dagegen sind um einiges kleiner als die beiden oben genannten Spezies. Aufgrund ihrer Größe und Mobilität ist davon auszugehen, dass diese Elementarteilchen fast ungehindert in der Oxidmatrix transportiert werden können. Das Wasserstoff sich in Form von H^{\bullet} und/oder OH' in die Oxidmatrix einbauen kann ist anhand von theoretischen Ansätzen in hoher Anzahl niedergeschrieben [Gal-3]. Aufgrund der elektrischen Ladung kann das Oxidationsverhalten mehr oder weniger beeinflusst werden. Wie groß der Einfluss ist, soll im weiteren Verlauf geklärt werden.

Elementarer Transport von Wasserdampf kann im Grunde also auf zwei unterschiedliche Vorgänge zurückgeführt werden. Der Transport kann über Ionen stattfinden, wobei das Proton von einem Ion zum nächsten springt [Die-1]. Diese Form wird oft als Grotthuss-Mechanismus bezeichnet [Kre-1]. Ein weiterer Transport von Wasserdampf kann über die Diffusion von ganzen Wasserstoffspezies stattfinden, ohne dass sich die Protonen vom Wirtsmolekül lösen.

Konzeptionell ist es zwar möglich Wasserstoffspezies auch im Hinblick auf ein mögliches Defektkonzentrationsmodell zu berücksichtigen [Kof-1, Kof-2, Krö-1], bislang ist es jedoch nicht gelungen, den kompletten Wirkungskreis vollends zu erklären.

Folgende zwei Gleichungen demonstrieren welche Unterschiede sich einstellen können. Wenn der Schichtaufbau über den Leerstellenmechanismus (k_{pL}) abläuft, gilt:

4.5. Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid

$$k_{p_l} = \text{const.} \left[(pO_2^{(a)})^{\frac{3}{16}} - (pO_2^{(i)})^{\frac{3}{16}} \right] \quad 4.7$$

Gleichungen 4.7 besagt, dass mit steigendem pO_2 die Oxidationsrate steigen muss. Die experimentellen Ergebnisse, die dieser Arbeit zugrunde liegen, veranschaulichen, dass die theoretisch berechneten Oxidationsraten um einige Größenordnungen zu moderat ausfallen und die Gesetzmäßigkeit, die der Gleichung 4.7 zugrunde liegt, nicht zutrifft. Läuft die Schichtbildung überwiegend durch interstitiellen Kationentransport ab, folgt eine inverse Abhängigkeit der Oxidationsrate zum Sauerstoffpartialdruck und führt zur parabolischen Zunderkonstante k_{pl} (I für interstitiell):

$$k_{p_l} = \text{const.} \left[(pO_2^{(a)})^{-\frac{3}{16}} - (pO_2^{(i)})^{-\frac{3}{16}} \right] \quad 4.8$$

$pO_2^{(a)}$ und $pO_2^{(i)}$ beschreiben die Sauerstoffpartialdrücke an der Oxid/Gas- sowie an der Substrat/Oxid-Grenzfläche.

Man konnte an Ni-Cr-Legierungen nachweisen, dass Wasserdampf mit Korngrenzen interagiert [Nor-1] bzw. dort segregiert und dort molekularen Transport von weiteren Reaktanten verhindert [Zur-2]. Resultierend in einer vergleichsweise feinen Oxidmorphologie verhindert laut Zurek et al. [Zur-2] der angelagerte Wasserdampf weiteren Transport, was weiterhin Kornwachstum unterdrückt. Dieser Theorie folgend wird aus den Untersuchungsergebnissen nicht ganz ersichtlich, welcher Transport nun unterdrückt wird und somit zu einer schnelleren Nukleationsrate von Oxidkörnern führt. Kontrovers ist, ob, anders als durch Zurek et al. beschrieben, der Beitrag von Wasserdampfspezies an der Nukleationsrate ausschlaggebend für die Unterschiede sein kann. Während Korngrenzen durch Seigerungen geblockt werden, sollte Kornwachstum im Inneren des Oxids stattfinden, was gegen die feinkörnige Struktur spricht. An dieser Stelle bedarf es an Aufklärung, welcher Mechanismus genau für eine etwaige Kornverfeinerung verantwortlich ist. Auch der Umstand, dass die Autoren von einer verminderten Fähigkeit der Korngrenzdifffusion ausgehen, aber weiteres Wachstum dadurch erklären, dass an der Substrat/Oxid-Grenzfläche verstärkte Nukleation von Oxidkörnern stattfindet, scheint unstimmg. Das Wachstum der Oxidschicht sollte durch Einwärtsdiffusion an Bedeutung zunehmen. Wie schon früh durch Polman und Young [Pol-1, You-3] erläutert und allgemein anerkannt wurde, geht man beim Wachstum von Chromoxid von dominierender Korngrenzdifffusion aus. Dieser Sachverhalt sollte für die getesteten atmosphärischen Bedingungen gleichermaßen gelten, was auch für die erhöhte Anzahl von Korngrenzen spricht, die sich während der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären

4. Literaturkenntnisstand

ausbilden. Trivialerweise ist dort der korngrenzdifusionsdominierte Mechanismus am drastischsten zu erkennen, da es genau in dieser Oxidmatrix viele Pfade (Oxidkorngrenzen) für den Transport gibt.

Durch diverse Forschungsarbeiten belegt wird im ersten Ansatz von einer Beschleunigung der Oxidationsrate gesprochen, die durch Wasserstoff initiiert wird [Che-2, Ehl-2, Fuj-1, Gal-2, Lar-1, Pen-1, Mik-1, Yan-1, Zur-3]. Deutlich drastischer deuten Onal et al. [Ona-1] den Einfluss von Wasserdampf, die davon ausgehen, dass die Oxidation von Legierungen in feuchten Atmosphären stets mit nachteiligen Effekten behaftet ist.

Seit langem führen die noch nicht vollends beschreibbaren Einflüsse des Wasserdampfs auch bei Fe-Cr-Legierungen zu Diskussionen [Enn-2, Gal-2, You-1, You-3]. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei martensitischen Stählen (Galerie et al. benutzten beispielsweise Modelllegierungen mit 15-18% Cr Anteilen) der Wasserdampf die Ausbildung einer schützenden Deckschicht hemmen kann [Enn-2]. Nachteilige Auswirkungen sind demzufolge bei der Langlebigkeit technischer Bauteile, wie sie beispielsweise in Verbrennungskraftwerken vorkommen, zu erwarten [Enn-1].

Dahingehend demonstrierten unterschiedliche analytische Abhandlungen, warum eine wasserdampfhaltige Atmosphäre unweigerlich zu einer nicht-schützenden Oxidschicht führt [Qua-3] oder darüber hinaus, sich im Temperaturbereich von 800-1000°C „breakaway“ Oxidation in Ar-H₂O-Atmosphären bei Eisenbasislegierungen einstellt [Gal-2]. Weiter wird von innerer Oxidation berichtet, die vorrangig in feuchten Atmosphären stattfindet. Im Temperaturbereich von 900°C wurden Modelllegierungen (Fe-10Cr und Fe-20Cr) in unterschiedlichen Atmosphären oxidiert. Es konnte geschlussfolgert werden, dass die Diffusion von Wasserstoffspezies in das Material zu schneller innerer Oxidation führt. Lange wurde verallgemeinert, dass die Oxidationsrate von Chromoxid, gewachsen auf reinem Chrom, Eisenbasislegierungen sowie Nickelbasislegierungen, in Wasserdampf und H₂/H₂O-Gasgemischen höher ist als in trockenen sauerstoffhaltigen Atmosphären [Hul-1, Hen-1, Mic-2, You-3, Zur-4]. Young erklärte in seiner Arbeit aus dem Jahr 2008, dass eine sehr feine Oxidschicht und die hohe effektive Diffusionsrate von Hydroxidionen oder H₂O den größten Effekt haben, sofern das pH₂O/pO₂-Verhältnis hoch genug für eine selektive Adsorption ist [You-3]. Hierdurch scheint sich wohl auch die Permeabilitätseigenschaften der Oxidschicht zu ändern, was Einwärtsdiffusion von anderen Spezies verhindert. Demnach blockieren H₂O-Moleküle die Transportwege für die Diffusion und verändern das Oxidationsverhalten nachhaltig. Dieser Auffassung folgend postulierten Zurek et al. [Zur-2] im Jahr 2008, dass die erhöhte Kinetik während der Oxidation einem erhöhten Anteil von Einwärtsdiffusion über Korngrenzen geschuldet ist. Wie sich zeigte, konnten die Ergebnisse nicht mit der klassischen

4.5. Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid

Oxidationstheorie, die auf C. Wagner zurückgeht, erklärt werden. Man geht davon aus, dass Wasserdampf im Gegensatz zu molekularem Sauerstoff schneller dissoziieren kann und somit insgesamt zu einem beschleunigten Wachstum der Oxidschicht führt.

Wie oben bereits erläutert, ist unter thermodynamischen Gesichtspunkten die Bildung von Hydroxiden bzw. Oxihydroxiden möglich. Unter diesem Aspekt kommt man in der Literatur zum Schluss, dass Oxidschichten, die unter den besagten Atmosphären gebildet werden, vermindert schutzfähig sind, da die gebildeten chemischen Verbindung eine höhere Abdampfwahrscheinlichkeit besitzen als Oxide ohne die Einlagerung von Wasserstoffspezies [Sau-1]. Näheres zur Abdampfung von Oxiden wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels dargelegt.

Wenngleich der Effekt von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten augenscheinlich negativ zu bewerten ist, kann nicht unter allen Umständen nachgewiesen werden, dass feuchte Atmosphären zur Steigerung der Oxidationskinetik führen. Einen Spezialfall bildet die Ni-25Cr-Legierung. Neue Erkenntnisse zeigen, dass das Hinzufügen von Wasserdampf zu einer trockenen Atmosphäre, wobei der Sauerstoffpartialdruck annähernd gleich gehalten wird, zu einer Verminderung der Oxidationskinetik führen kann [Hän-3]. Der positive Effekt von Wasserdampf während der Oxidation von Ni-Cr-Legierungen kann bis zur Temperatur von 1300°C nachgewiesen werden. Zusätzlich berichten Aranda et al. [Ara-1] von besserer Oxidhaftung. Das Oxidwachstum scheint in Wasserdampf die Porosität der Oxidschicht zu reduzieren [Rah-1]. Rahmel und Tobolski erklären, dass Wasserdampf schnellen Gasphasentransport von Sauerstoff innerhalb von Poren unterstützt und so das Wachstum von Zwischenräumen gebremst werden kann.

Hänsel et al. [Hän-3] testeten die Ni-25Cr-Legierung im Temperaturbereich von 1000°C, wobei der Wasserdampfgehalt innerhalb der N₂-1%O₂-Atmosphäre schrittweise erhöht wurde. Man fand heraus, dass eine Erhöhung des Wasserdampfanteils immer weiter zur Reduktion der Oxidationskinetik führte, wobei die geringste Oxidationsrate in N₂-1%O₂-7%H₂O festgestellt werden konnte. Eine triftige Begründung für die Abnahme der Oxidationsrate während der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären findet sich in einer Veränderung der Defektstruktur. Unter diesem Aspekt gehen die Autoren von interstitiellen Chromkationen als vorwiegende Defektart aus, die in ihrer Konzentration durch die Wasserdampfspezies im Inneren der Oxidschicht unterdrückt werden. Darüber hinaus ist die Rede von H₂O/H₂-Brücken innerhalb von Poren der Oxidschicht, die eine etwaige Leerstellenkondensation verhindern, was dazu führt, dass weiteres Wachstum von Poren unterdrückt wird [Rah-1].

Betrachtet man rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von in feuchten Atmosphären oxidierten Proben, wird zunehmend bewusst, welchen übergeordneten Einfluss der Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten haben kann. Die Bildung von Whiskern ist verknüpft mit

4. Literaturkenntnisstand

der Hochtemperaturoxidation von einigen der oben genannten Legierungssysteme [Hän-5, Kof-1, Pol-1, Sau-1, Pie-3, Zhe-2]. Diese Whisker wachsen auf der Oxidoberfläche und variieren in Größe (meist < 300 nm) und Form. Der Wachstumsmechanismus wird vielfältig diskutiert und reicht von der Idee eines beschleunigten Wachstums durch Versetzungen im Substrat bis hin zu verstärkter Oberflächendiffusion an der Oberfläche der Probe. Der zugrundeliegende Mechanismus hinter der Bildung der Einkristalle wurde bereits von Tallmann und Gulbransen postuliert und weiterhin von Raynaud und Rapp diskutiert [Ray-1]. Weitestgehend einig ist man sich, dass die Bildung von Whisker auf Oberflächendifusions-mechanismen innerhalb von Hohlräumen zurückzuführen ist [Tal-1]. Diese Hohlräume gehen auf Versetzungsstrukturen innerhalb des Oxids zurück [Ray-1, Tal-1].

Während des Schichtaufbaus kommt es naturgemäß oftmals zur Bildung von Poren, die unmittelbar die Schichthaftung der gebildeten Oxide beeinflussen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Ablösung einer Oxidschicht abhängig von der Wasserdampfsättigung des oxidativen Gases ist [Ona-1]. Wenngleich die Porenbildung das Haftungsvermögen beeinflusst, liegt der Hauptgrund für das Abplatzen von Oxiden jedoch im Vorhandensein von Mikrorissen begründet. Durch Mikrorisse, die zum Beispiel durch Zugspannungen im Oxid hervorgerufen werden, gelangt Wasserdampf bis zum metallischen Substrat vor und führt oftmals zu schneller Oxidbildung des Basismaterials. Schnelles Wachstum von Eisenoxiden führt zu hohen Spannungen, die ein Abplatzen der spröden äußeren Schicht hervorrufen. Die Autoren postulieren, dass die katalytische Wirkung der Oberfläche der bestimmende Faktor für die Oxidationsrate sein muss. Die katalytischen Eigenschaften sind wiederum abhängig vom PH-Wert der Oberfläche. Je saurer die Grenzfläche zum Gas ist, desto schneller funktioniert die Zersetzung von H_2O . Dies würde die höhere Kinetik während der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären erklären. Galerie et al. [Gal-2] schätzten die von der Zersetzung abhängige Wachstumsrate k eines Oxids bei $800^\circ C$ wie folgt ab:

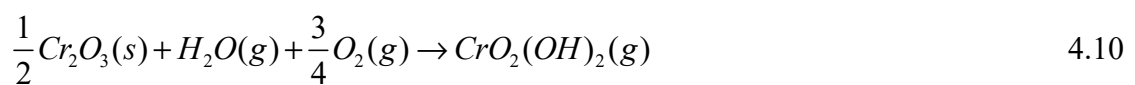
$$\log k(mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}) = -10^3 \Delta H_{hyd} (kJ \cdot mol^{-1}) \quad 4.9$$

ΔH_{hyd} steht für die Kationen Hydrationsenthalpie. Untersuchungen an dem Legierungssystem 1.4016 bei einer Temperatur von $900^\circ C$ demonstrierten, wie sich die elektrischen Eigenschaften verändern, sobald Versuchsparameter geändert werden [Li-2]. Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen variierte man den Sauerstoffpartialdruck durch verschiedene Ar-O₂- und Ar-H₂O-Gasmixturen. Durch photoelektrochemische Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Wasserdampf das Oxidationsverhalten bestimmt und intrinsische Halbleitereigenschaften vom Typ- n vorherrschen. Aufgrund der Schichtabplatzungen konnte geschlussfolgert werden,

4.5. Einfluss von Wasserdampf auf die Bildung von Chromoxid

dass Wasserdampf die Relaxationsfähigkeit sowie die Schichthftung verbessert. Die zusätzlich durchgeföhrt Ramanmessungen unterstrichen dieses Ergebnis. Eine Begründung lieferten die Autoren in der Annahme, dass feuchte Atmosphären zu geringeren Wachstumsspannungen föhren oder aber die Kriechfähigkeit des Oxides aufgrund von Hydroxiddefekten, die die Mobilität von Sauerstoff erhöhen, höher sein muss. Darüber hinaus wurde angenommen, dass die Veränderung der *p*- und *n*-Leitung zu einer porenfreieren Substrat/Oxid-Grenzfläche föhrt und somit die Haftungsenergie steigt.

Ein weiterer Aspekt während der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären findet sich in dem Mechanismus der Re-Oxidation in Form von:



Die Gleichung 4.10 beschreibt die Bildung eines gasförmigen Reaktionsprodukts. Es sei angemerkt, dass die Relevanz mit Erhöhung der Temperatur zunimmt [You-1]. Ab einer Temperatur von 600°C zeigen binäre Modelllegierungen (z.B. Fe-10Cr) sowie technische Legierungen (z.B. der WNR 1.4301) die Tendenz zur Bildung von flüchtigen Oxiden in Form von $CrO_2(OH)_2$ [Hal-1, Jon-1]. Abdampfung von $CrO_2(OH)_2$ bei 600°C läuft dabei extrem schnell ab und verursacht katastrophale Oxidation [Gal-2]. Man diagnostizierte, dass die schlecht schützenden Oxidschichten in vielen Fällen der Bildung von flüchtigen Verbindungen in Form von $CrO_2(OH)_2$ und $Cr(OH)_3$ geschuldet ist, wenngleich auch hier genau zwischen Atmosphären mit hohem und niedrigem Sauerstoffpartialdruck unterschieden werden muss [Ast-1, Ast-2, Ast-3, Hal-1, Opi-1, Pen-1, Sch-5, Seg-1, Yam-1]. Weiterführend wird beschrieben, dass sich das Abdampfverhalten von Chromoxid verändert, sobald der umgebenden Atmosphäre auch nur geringe Menge an Wasserdampf hinzugefügt wird [Cap-1, Ona-1]. Demnach erhöht sich der Masseverlust, wenn die Menge an Wasserdampf im Testgas erhöht wird. Durch das Hinzufügen von Wasserdampf erhöht sich unweigerlich die Oxidationsrate. Infolgedessen steigt der Chromfluss in Richtung Gasgrenzfläche. Hierdurch tritt das Abdampfen unterschiedlicher Spezies immer mehr in Erscheinung. In feuchten Atmosphären dampft $CrO_2(OH)_2$ in beträchtlichem Ausmaß ab und erhöht den Materialverbrauch während der Oxidation.

5. Werkstoffe und experimentelle Methoden

5.1. Werkstoffe und Systematik der Probengeometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe entstammen dem Probensortiment des Forschungszentrum Jülich. Die vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH schmelzmetallurgisch hergestellten Materialien wurden zu unterschiedlich dicken Platten gegossen, um mittels Drahterosion die Proben herauszuschneiden. Vor Beginn der experimentellen Durchführung standen Probenwerkstoffe in fünf verschiedenen Dicken zur Verfügung. Die chemische Sollzusammensetzungen lauteten (Angaben in Masse-%):

- Cr (reines Chrom)
- Fe-10Cr sowie Fe-18Cr
- Ni-25Cr sowie Ni-25Cr-0,5Mn

Stichprobenartig wurden an den Proben Messungen bezüglich ihrer Istzusammensetzung bzw. des Grades von Verunreinigungen durchgeführt. Dieser war bei allen getesteten Proben sehr gering. Stellvertretend zeigt die Tabelle 2 den atomaren Anteil der detektierten Elemente in Masse-%. Alle Probenwerkstoffe befanden sich in einem einphasig normalisierten Zustand. Der Versuchswerkstoff Fe-10Cr mit der kubisch-raumzentrierten Mikrostruktur zeigt eine mittlere Korngröße von 5µm und kleiner (Abbildung 13). Anhand weiterer morphologischer Untersuchungen kann angenommen werden, dass Chrom und die Fe18-Cr-Legierung eine zur Fe-10Cr vergleichbaren Substratkornstruktur sowie Korngrößen aufweisen.

Im Ausgangszustand liegt der polykristalline Werkstoff Ni-25Cr einphasig (*kfz*) mit einer mittleren Korngröße von 195 µm vor (vgl.: Abbildung 14). Das in Abbildung 14 ersichtliche Gefüge kann bezüglich der Korngröße als heterogen mit Großwinkelkorn Grenzen beschrieben werden. Bestimmt wurde die Korngröße mittels statistischer Auswertung mehrerer Einzelkörner, wobei jeweils die fünf größten sowie die fünf kleinsten Körner in einem bestimmten Areal ausgewählt wurden. Mit diesem Verfahren wurde sichergestellt, dass sowohl erst kürzlich nukleiierte als auch noch wachsende Oxidkörner in der statistischen Auswertung berücksichtigt werden.

Tabelle 2: Verunreinigungsgrad (Masse-%) für Cr.

C	Si	Mo	Fe	W	Nb	Ta	Ti	Mg
0,006	0,225	0,071	0,029	0,053	0,09	0,126	0,011	0,019

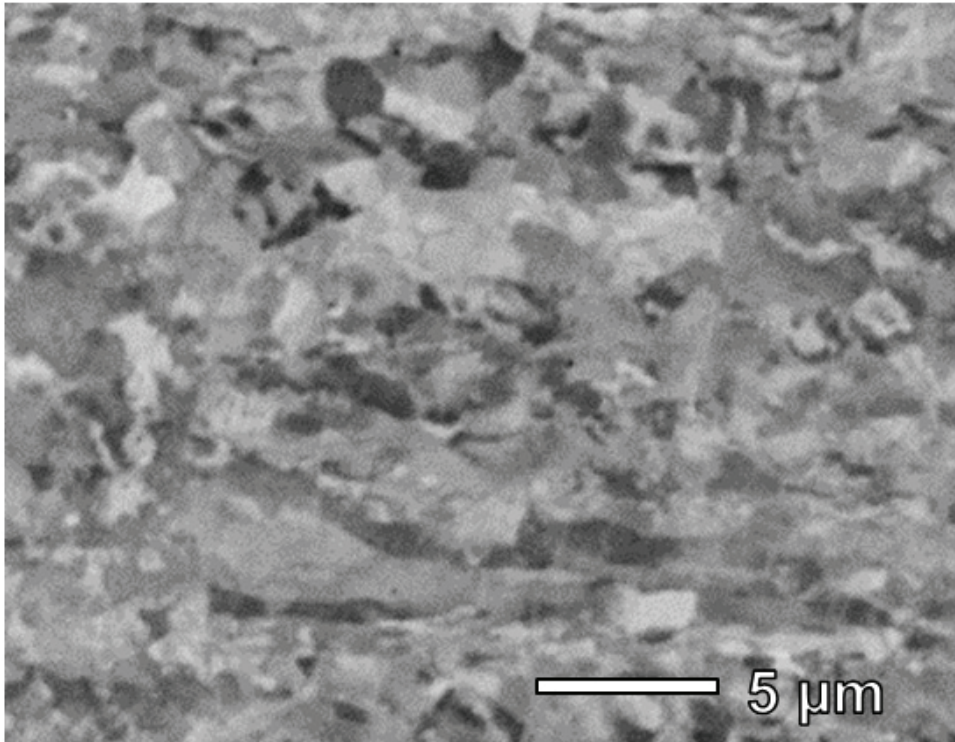


Abbildung 13: REM Aufnahme des Gefüges bzw. der Kornstruktur einer Fe-10Cr-Probe vor den Oxidationsexperimenten.

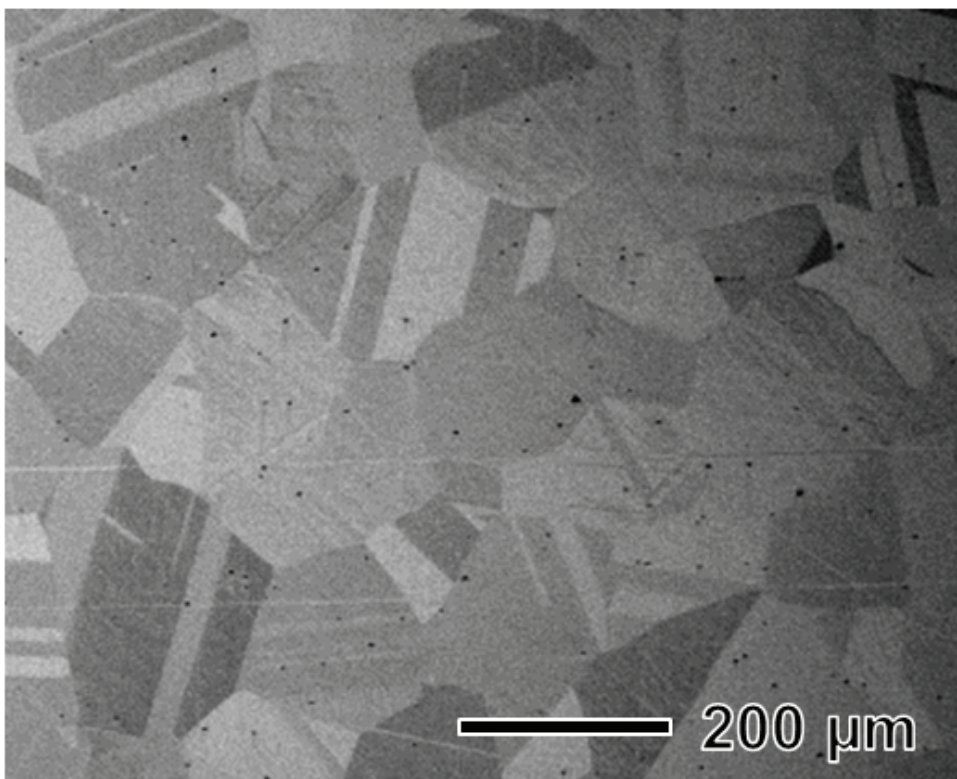


Abbildung 14: REM Aufnahme des Gefüges bzw. der Kornstruktur einer Ni-25Cr-Probe vor den Oxidationsexperimenten.

5. Werkstoffe und experimentelle Methoden

Die Probenaußenmaße sind 10 mm x 20 mm. Um eine unproblematische Probenaufhängung zu gewährleisten, sind die Proben mit einer 1,5 mm großen Bohrung versehen (siehe Abbildung 15). Die Proben standen in verschiedenen Dicken zur Verfügung. Jeweils konnte auf ein Sortiment von 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm und 2 mm dicken Proben zurückgegriffen werden. Es war erforderlich, die Proben möglichst nach gleichem Prozedere für die Oxidationstests vorzubereiten, um die Reproduzierbarkeit der Oxidationstests zu gewährleisten. Dahingehend wurde jede Probe mit Schleifpapier auf ein genaues Außenmaß bis zu einer Körnung von 1200 manuell geschliffen. Um nachteilige Oxidation durch die sogenannten Kanteneffekte zu unterbinden, wurden die Proben in einem Winkel von 45° jeweils „gebrochen“. Des Weiteren galt es, die Kontamination von Proben oder der Versuchsanordnung mit anderen Substanzen auf ein Minimum zu reduzieren. Dementsprechend wurde vor den Oxidationsexperimenten jede Probe in einem Aceton Ultraschallbad von Reststoffen befreit.

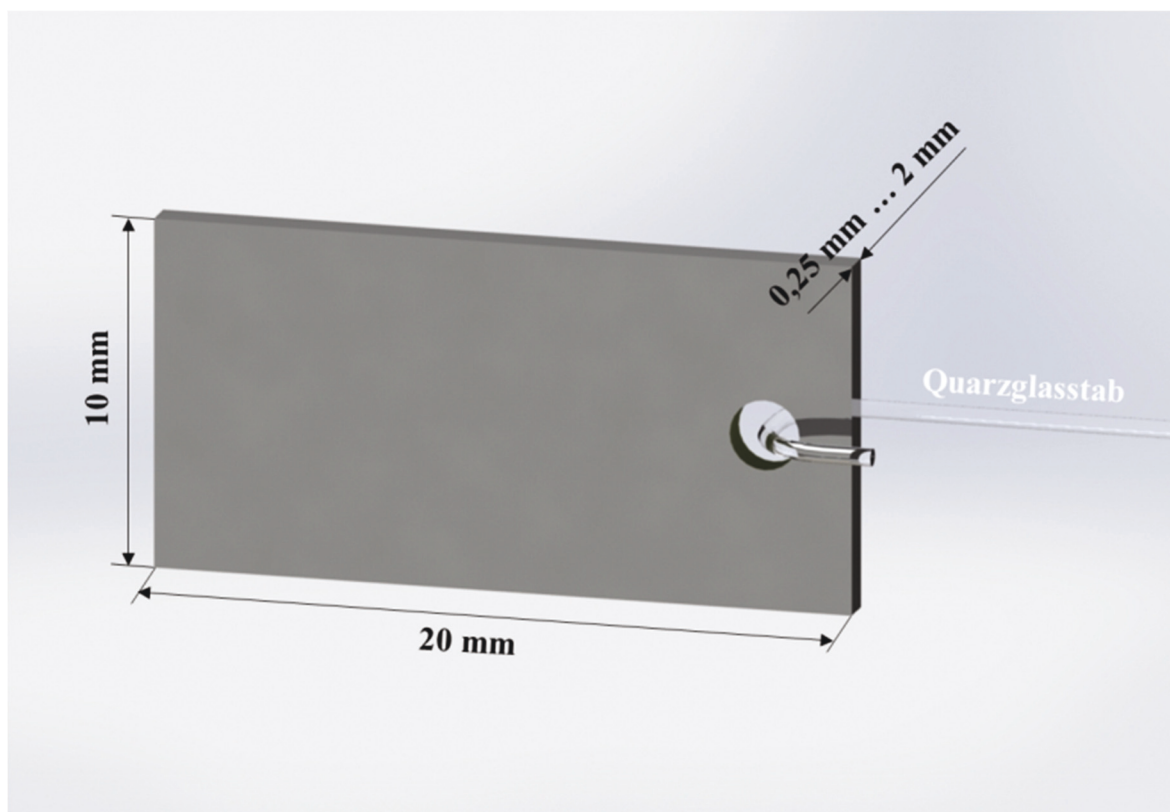


Abbildung 15: Probengeometrie der verwendeten Versuchswerkstoffe.

5.2. Experimentelle Randbedingungen

Die vorliegenden Oxidationstests sind nachfolgend in drei Teilbereiche untergliedert. Effekte der Atmosphäre, der Effekt der Temperatur und der Effekt der zyklischen Versuchsdurchführung konnten anhand von Oxidationsexperimenten überprüft und analysiert werden. Bis auf einige Ausnahmen, die im Verlauf der Arbeit detailliert beschrieben werden, betrug die Oxidationszeit der Proben 24 Stunden.

Um einige aus der Literatur stammende Thesen bezüglich des Wasserdampfeffekts systematisch zu überprüfen, sollten verschiedene Sauerstoffpartialdrücke wie auch Wasserdampfgehalte dazu verwendet werden, um die mehr oder weniger schwach ausgeprägten Einflüsse anhand von Tendenzen festzustellen. Demzufolge war es sinnvoll, Versuchsreihen in trockenen Gasen zu unternehmen, um im späteren Verlauf den Einfluss auf die Oxidation durch die Hinzugabe von Wasserdampf genauer beschreiben zu können. Die Atmosphären wurden so gewählt, dass etwaige Einflüsse gut miteinander verglichen werden konnten. Hierzu wurden neben den bereits erwähnten trockenen Gasmixturen unterschiedliche O_2/H_2O - und H_2/H_2O -Verhältnisse in den Testgasen eingestellt. Um weiterhin den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Oxidationsverhalten zu studieren, wurde in einer Versuchsreihe das Oxidationsgas substituiert, wobei der Sauerstoffpartialdruck den zu vergleichenden Atmosphären angepasst wurde und denen weitestgehend entsprach. Als Gasgemisch wurde CO/CO_2 verwendet, um H_2/H_2O zu substituieren. In Tabelle 3 können die verwendeten Gase mit dem errechneten Sauerstoffpartialdruck abgelesen werden. Der resultierende Sauerstoffpartialdruck wurde mittels FactSage 6.4 berechnet und mittels pO_2 - Messsonde während der Experimente überprüft. Dabei konnte sichergestellt werden, dass die im Experiment gemessenen Sauerstoffpartialdrücke den errechneten Werten weitestgehend entsprachen. Nicht berücksichtigt sind die Reaktivitäten der einzelnen Gasbestandteile, die unter anderem wichtig für die katalytische Wirkung sowie für die elektrischen Eigenschaften sind. Die sich der Tabelle 3 anschließende Auflistung zeigt die wichtigsten Eigenschaften der Atmosphären, die Teil der Testgasatmosphären waren [Sau-1].

Tabelle 3: Gasmixturen mit berechneten Sauerstoffpartialdrücken bei 1000°C.

Gas Nr.	Zusammensetzung der Testgase [in Vol.%]						pO ₂ [bar]
	Ar	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	
1	80	20					0,2
2	73	20	7				0,2
3	76	20	4				0,2
4	89	1	10				0,01
5	92	1	7				0,01
6	91	1	8				0,01
7	95	1	4				0,01
8	97	1	2				0,01
9	99	1					0,01
10	95,99	0,01	4				1 x 10 ⁻⁴
11	97,99	0,01	2				1 x 10 ⁻⁴
12	99,99	0,01					1 x 10 ⁻⁴
13	95,9	0,1	4				1 x 10 ⁻³
14	99,9	0,1					1 x 10 ⁻³
15	99		1				3,97 10 ⁻⁷
16	98		2				6,3 10 ⁻⁷
17	96		4				1 x 10 ⁻⁶
18	93		7				1,45 x 10 ⁻⁶
19	90		10				1,84 x 10 ⁻⁶
20	97		1	2			7 x 10 ⁻¹⁶
21	94		2	4			7 x 10 ⁻¹⁶
22	90		2	8			1,75 x 10 ⁻¹⁶
23	95		4	1			4,48 x 10 ⁻¹⁴
24	94		4	2			1,12 x 10 ⁻¹⁴
25	92		4	4			2,8 x 10 ⁻¹⁵
26	88		4	8			7 x 10 ⁻¹⁶
27	90		8	2			4,48 x 10 ⁻¹⁴
28	88		8	4			1,12 x 10 ⁻¹⁴
29	97				1	2	3,08 x 10 ⁻¹⁴
30	96				3	1	8,57 x 10 ⁻¹⁶

- Sauerstoff: Starke Akzeptanz der Elektronenaufnahme. Eine etwaige Rückreduktion ist vielfältig möglich.
- Wasserstoff: Ein relativ neutral polares Molekül mit eingeschränkter Polarisierbarkeit. Schwache Affinität zur Abgabe oder Aufnahme von Elektronen.

- H₂O / Wasserdampf: Molekül mit Dipoleigenschaften mit freiem Valenzelektronenpaar. Leichte Abgabe von Elektronen möglich. Die Adsorption findet über einen Säure-Base-Mechanismus statt, bei dem Metallionen beteiligt sind.
- Kohlenstoffmonoxid: Molekül mit schwacher Dipoleigenschaft. Die Affinität zur Abgabe von Elektronen ist gering.
- Kohlenstoffdioxid: Schwache Affinität zur Abgabe oder Aufnahme von Elektronen.
- Argon: Generell als inertes Gas bekannt.

Um möglichst genaue Aussagen über das Oxidationsverhalten treffen zu können, war es nötig, die experimentellen Randbedingungen so einfach wie möglich zu gestalten. Dies bedeutet, dass die verwendeten Gase möglichst rein in ihrer Zusammensetzung sein sollen, damit nachteilige Effekte ausgeschlossen werden können. Dementsprechend wurden nur Gasmixturen mit der Güteklasse 5.0 verwendet.

Um umfassend Kenntnis über das Oxidationsverhalten zu erlangen, lag der Fokus der Oxidationsexperimente am Limit der Oxidationstemperatur (1000°C) für die jeweiligen Legierungen. In diesem Temperaturbereich laufen die Oxidationsprozesse schnell ab, was eine genaue Identifikation der Schichtaufbaumechanismen durch analytische Nachuntersuchungen erheblich erleichtert. In weiteren Versuchsreihen wurde die Oxidationstemperatur in 100°C Schritten auf bis zu 700°C abgesenkt, damit auch der Temperatureinfluss auf das Oxidationsverhalten adäquat abgebildet werden konnte.

Abschließend wurden zyklische Testreihen durchgeführt, um die Effekte einer Temperaturänderung auf die Oxidschichthaftung beobachten zu können. Einige qualitative Aussagen zu Eigenspannungen in den Oxidschichten sind so möglich. Auch hier betrug die effektive Oxidationszeit der Versuche 24 Stunden. Im Zyklus von zwei Stunden wurden die Proben jeweils immer für 15 Minuten auf eine Temperatur unterhalb 50°C abgekühlt. Die Oxidationstemperatur wurde konstant auf 1000°C gehalten.

5.3. Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel soll einen Überblick geben, welche experimentellen und analytischen Methoden eingesetzt wurden, um den Oxidationsprozess sowie die Einflüsse darauf detailliert beschreiben zu können. Hierzu wurden neben verschiedenen Untersuchungen der Oxidschicht bzw. des Substrats mehrere bildgebende Verfahren angewendet, um die Mikrostruktur analysieren zu können.

5.3.1. Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie werden schon jahrzehntelang Messdaten zur Charakterisierung von Korrosionsvorgängen aufgenommen. Sie ist ein wichtiges Hilfsmittel der Hochtemperaturkorrosionsforschung, um die Kinetik von Korrosionsvorgängen anhand von Massezu- bzw. Masseabnahmen zu bestimmen. Speziell für dieses Projekt standen zwei Anlagen, die sich vom Messprinzip ähneln jedoch im Aufbau unterscheiden, zur Verfügung. Details zum Aufbau sind in der Arbeit von Burk et al. [Bur-1] enthalten. Zur Durchführung der kontinuierlich isothermen Versuche wurde die mit mehreren Gaseingängen ausgestattete Thermogravimetrie-Anlage (kurz: TGA) benutzt (Abbildung 16).

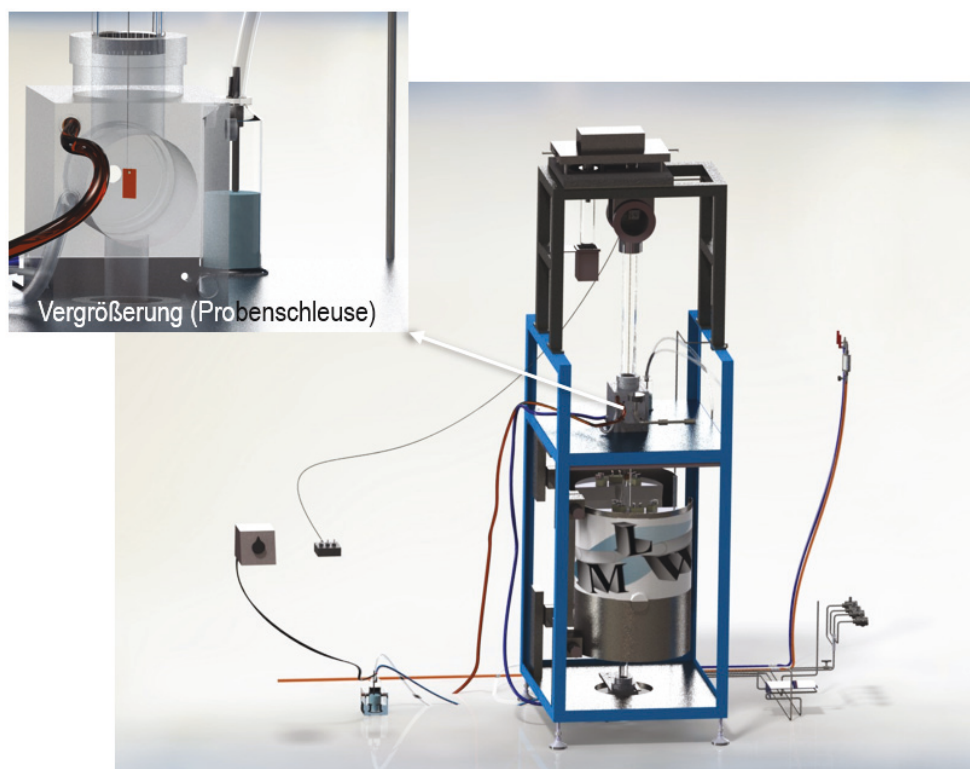


Abbildung 16: 3D-Modell der Thermogravimetrieanlage zur Bestimmung der Oxidationskinetik. Peripherie: Kühlsystem, Wasserdampferzeuger und diverse Gaszuführungen.

Das Messprinzip der Anlage beruht auf dem einer Balkenwaage. Befestigt werden die Proben mit Hilfe von Quarzglashaken. Die Aufnahme der Temperatur findet in direkter Umgebung der Probe statt. Verwendung findet dort ein Thermoelement (Pt/Pt-Rh), das zudem als pO_2 -Sonde kontinuierlich den Sauerstoffpartialdruck misst. Um Kontaminationen während der Oxidationsexperimente im Reaktorraum zu vermeiden, wird ein leichter Überdruck von 0,1 bar oberhalb des Atmosphärendrucks eingestellt. Durch vorheriges Evakuieren der Anlage mit

Hilfe einer Turbomolekularpumpe und mehrmaligem Spülen mit Argon-Gas (Reinheit: 5.0) wird zudem sichergestellt, dass vor Beginn einer jeden Messung im Innenraum eine vordefinierte, und somit reproduzierbare, Atmosphäre vorherrscht. Nach erneutem evakuieren und anschließendem Fluten des Innenraumes mit dem jeweiligen Reaktivgas sind die wichtigsten Voraussetzungen vor Beginn der Oxidationsexperimente erfüllt. Die Wasserdampfsättigung der Testgase wird durch eine Gaswaschflasche hergestellt. Diese ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Der entsprechende Gasstrom wird direkt in die TGA eingespeist. Die Temperatur des Umgebungsbades für die Gaswaschflasche ist stufenlos von -10 bis $+100^{\circ}\text{C}$ einstellbar. Um sicherzustellen, dass sich innerhalb der Rohrleitungen kein Kondenswasser absetzt, sind ab der Gaswaschflasche die Leitungen beheizbar.

Die zyklischen Messungen wurden an einer Messeinrichtung der Firma Rubotherm durchgeführt. Es handelt sich bei diesem System um eine Magnetschwebewaage. Aufgrund der elektromagnetisch entkoppelten Messzelle ist es möglich, Proben in kurzer Zeit in Temperaturbereiche, die der Umgebungstemperatur entsprechen, zu liften und zeitgleich Messdaten über Gewichtsänderungen aufzunehmen. Darüber hinaus können zyklische Messreihen über ein einfach zu bedienendes User-Interface softwaregesteuert einprogrammiert werden, um automatisiert Oxidationsexperimente durchzuführen. Die Befestigung der Probe an der Messzelle wird mittels Platinhaken hergestellt. Die Einstellung der Atmosphäre erfolgt analog zur TGA.

Sowohl bei Messungen an der TGA als auch bei Messungen an der Thermowaage der Firma Rubotherm wurde vor Beginn der Oxidation die entsprechende Temperatur des Ofens eingestellt. Der Absenkvorgang der Probe in den heißen Bereich des Ofens dauert nur wenige Sekunden. Die Messdatenaufnahme startete unmittelbar nach dem Absenken der Probe in den heißen Bereich. Bei der anschließenden Datenverarbeitung wurden etwaige Auftriebseffekte, die sich beim Wechseln der Gasmixtur einstellen, berücksichtigt bzw. um den jeweiligen Faktor korrigiert. Genauer ist in der Arbeit von Simon et al. [Sim-2] beschrieben.

5.3.2. Bildgebende Analysemethoden und Untersuchungen an Oxiden | Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie

Anhand verschiedener Analysemethoden werden die Porendistribution sowie Oxidkornstruktur abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und vom Wasserdampfgehalt beschrieben. Durch den Einsatz von Rasterelektronenmikroskopen (kurz **REM**) ist es möglich, detailliert die gewachsenen Oxidschichten und das metallische Substrat anhand von Querschliff- und Oberflächenaufnahmen zu betrachten. Dabei wurden neben der kostenintensiven und zeitaufwendigen Anfertigung von transmissionselektronisch durchstrahlbare

5. Werkstoffe und experimentelle Methoden

Lamellen (kurz **TEM-Lamellen**) die Proben konventionell für Querschliff-untersuchungen vorbereitet. Vor dem Beginn der Schleifarbeiten und zum Schutz der Oxidschicht wurde elektrogalvanisch Kupfer auf der Oberfläche abgeschieden. Nachfolgende Bearbeitungsschritte beinhalteten das Schleifen der in Epoxidharz eingebetteten Proben bis zu einer 4000er Körnung. Anschließend fand der Arbeitsschritt Polieren mit speziell ausgewählter Tonerde (0,05 μm Körnung) statt. Während der Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop wurden unterschiedliche Spannungen sowie Stromstärken benutzt, um die Oxidmikrostruktur bestmöglich abbilden zu können. Kontrastreiche Querschliffuntersuchungen wurden bei 1 und 2 kV sowie einer maximalen Stromstärke von 0,69 nA durchgeführt. Der Abstand zur Immersionslinse und somit zum Detektor war kleiner als 2 mm.

Aufgrund der Vielzahl von Proben bildete die Analyse der Oxidmikrostruktur einen Schwerpunkt der Untersuchungen. Zum Einsatz kamen vorrangig das Rasterelektronenmikroskop Helios Nanonlab 600 der Firma FEI und das Transmissionselektronenmikroskop (kurz **TEM**) Talos F200X (FEI). Beim genannten REM handelt es sich um ein Zweistrahlgerät, das zusätzlich zur Elektronen- eine Ionensäule bereithält, mit der Oberflächenpräparationen möglich sind. Die sogenannte FIB-Technik (engl. für Focused Ion Beam) gehört mittlerweile zum Standard bei der Präparation von Proben. Lokal können kleinste durchstrahlbare Proben der Oberfläche entnommen werden, um sie mittels TEM zu analysieren. Wie sich bei der Probenpräparation herausgestellt hat, neigen die intrinsisch verspannten Oxidschichten während des Ionenbeschusses zum Abplatzen. Nur durch eine iterativ entwickelte Routine gelang die Entnahme der spröden Oxide. Durch vorherige Fixierung der Oxidschicht durch Aufbringung einer 30 x 6 μm Platinschicht (1 μm hoch) und nachfolgender Relaxierung dieser Fläche durch 10 μm tiefe Schnitte (rote Pattern in Abbildung 17 a) entlang der Außenseite, konnte sichergestellt werden, dass geeignete TEM-Lamellen mit einer Größe von 10 μm x 10 μm , aus dem Material herauspräpariert werden konnten. Abbildung 18 b) zeigt die Draufsicht der Präparationsfläche mit Hilfe des Ionenstrahls. Die mit dem Ionstrahl eingebrachten Markierungen (X-Pattern) dienen dem System als Orientierungspunkte.

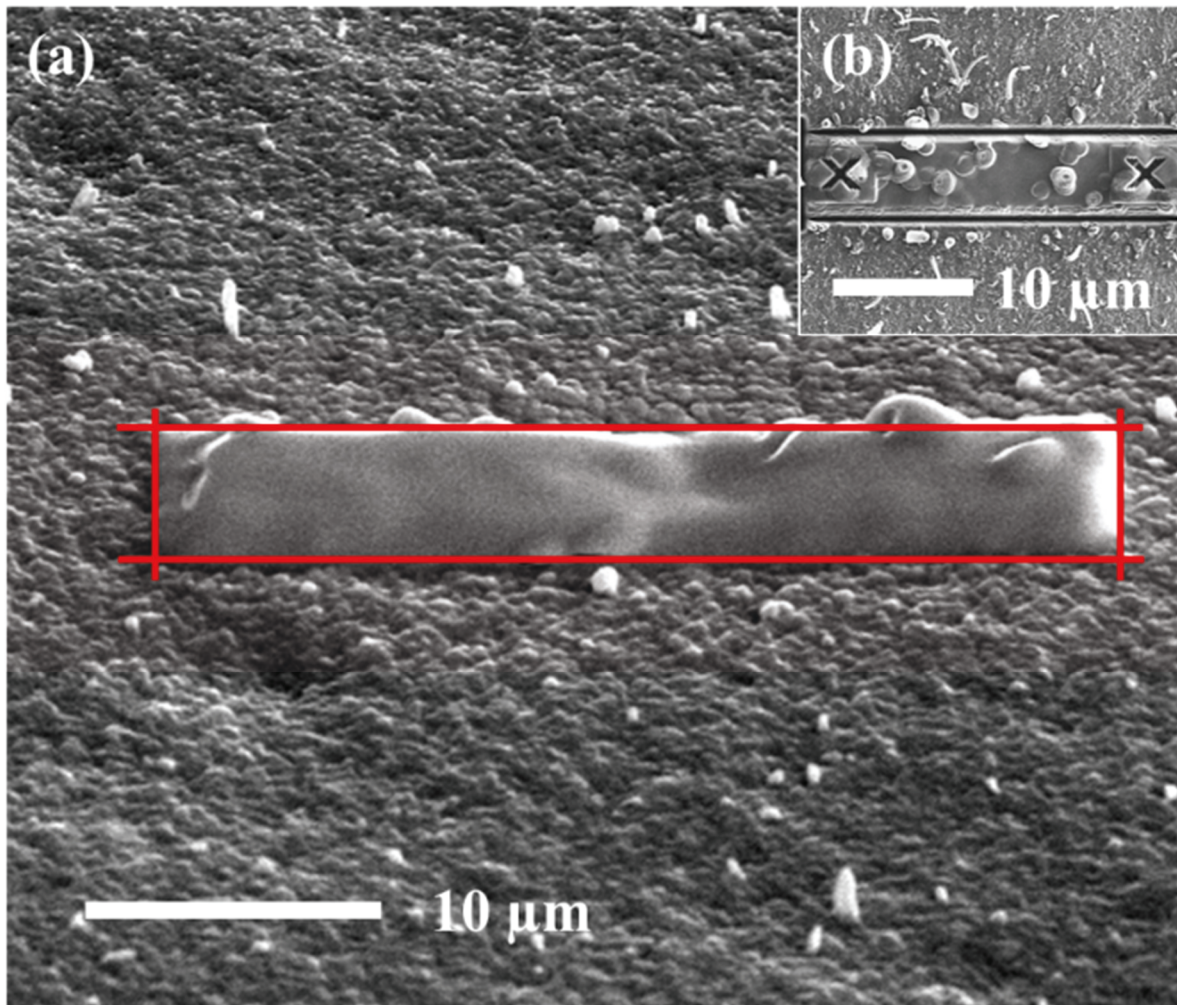


Abbildung 17: (a) REM-Aufnahme der Platinschutzschicht auf dem Oxid, (b) Draufsicht der Schutzschicht nach Präparation der Relaxierungsschnitte.

Neben der Anfertigung von TEM-Lamellen wurde zu jeder oxidierten Probe ein Querschliff durch konventionelle metallographische Arbeiten (Trennen, Schleifen und Polieren) durchgeführt. Trotz Akribie während der manuellen Schleifarbeiten, war es zu Beginn in vielen Fällen kaum möglich, die sehr feine Oxidschicht qualitativ hochwertig abzubilden. Dies liegt unter anderem daran, dass die Oxidschichten eine höhere Härte aufweisen als das metallische Substrat und sich kaum eine ebene Fläche durch die Schleifarbeiten herstellen lässt. Abschattungseffekte sowie Kontrastunterschiede sind das Resultat des schlechten Schliffbilds. Um die Querschliffaufnahmen lokal zu verbessern, wurde die FIB-Technik benutzt, um die bereits vorgepolierten Proben weiter zu präparieren und so eine hohe Qualität der Schliffe sicherzustellen. Hierzu war es erforderlich, die Probenquerschliffseite näherungsweise parallel zum Ionenstrahl auszurichten. Aufgrund der Zweistrahltechnik ist es relativ einfach möglich, ein optimales Areal für die Präparation mit Hilfe des Ionenstrahls zu finden. Ortsgenau kann die Fläche, die für eine Analyse geeignet erscheint, angefahren werden, um dann mit dem

5. Werkstoffe und experimentelle Methoden

Ionenstrahl am Querschlifftrand entlang zu polieren. Abbildung 18 illustriert die Probenorientierung zum Ionenstrahl. Mit einer Spannung von 30 kV und einer Stromstärke von 0.028 pA wird während der Probenbearbeitung eine Fläche (Querschnittfläche, die zum Abtragen in die Tiefe benutzt wird) von $10\ \mu\text{m} \times 0,02\ \mu\text{m}$ rasterförmig mit dem Ionenstrahl abgefahren. Zusätzlich konnte bei einigen Proben auf ein Ionenpoliergerät der Firma Jeol (IB-19500) zurückgegriffen werden, was die weiteren Querschliffaufnahmen zusätzlich verbessern konnte.

Wie bei morphologischen Untersuchungen an polykristallinen Materialien üblich, wurde zur Erzeugung der Abbildungen ein Rückstreuelektronendetektor eingesetzt. Im Falle des FEI Geräts ist dies der vC-Detektor (Low-kV, High-contrast Detector), der unterschiedliche Kornorientierungen anhand von Kontrastunterschieden abbilden kann. Die elastische Streuung der aus dem Primärstrahl stammenden Elektronen findet abhängig von ihrer Energie in oberflächennahen Arealen statt. Es bewährte sich eine möglichst geringe Beschleunigungsspannung sowie eine niedrige Stromstärke zur Analyse der Oxidmorphologie.



Abbildung 18: Schematische Darstellung der Querschliffpräparation mittels FIB-Technologie.

Durch den Einsatz der Immersionslinse ist es möglich, kontrastreiche hochauflösende Aufnahmen kleinster Bereiche (bis zu 2 nm) herzustellen. Ein weiterer Detektor, der sich für mikrostrukturelle Untersuchungen als wichtig erwiesen hat, ermittelt anhand von Beugungsmustern bzw. Kikuchi-Linien jeweils die Orientierung der Kristalle in einem polykristallinen Werkstoff. Die Elektronenrückstreubeugung oder auch **EBSD**-Technik (engl. für Electron Back-Scatter Diffraction) wird unter anderem angewendet, um unterschiedliche Phasen innerhalb eines Werkstoffes lateral aufgelöst analysieren zu können. Durch Elektronenbeschuss der Probe, kommt es im richtigen Winkel zur konstruktiven Interferenz der Wellen. Nachfolgende Gleichung beschreibt die besagte Bedingung für konstruktive Interferenz:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad 5.1$$

Mittels Phosphorschirm und einer vorgeschalteten CCD-Kamera findet die Registrierung des gebeugten Elektronenstrahls statt. In Gleichung 5.1 ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Abstand paralleler Gitterebenen und θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. Anhand unterschiedlicher Farben und einer zu den Farben gehörenden inversen Polfigur kann jedes Korn innerhalb der Oxidschicht mittels der Millerschen Indizes indiziert werden. So kann ein relativ großes Areal bezüglich seiner Kristallorientierung aber auch Texturierung untersucht werden. An ausgewählten Proben wurde darüber hinaus eine 3D-Rekonstruktion der EBSD Daten über die Software Avizio durchgeführt.

Die Geräteausstattung des Helios Nanolab 600 Systems erlaubt die Analyse durchstrahlbarer Proben mittels STEM (engl. für Scanning Transmission Electron Microscope) Detektor im Hellfeld-, Dunkelfeld- sowie im HAADF-Modus (engl. High-Angle Annular Dark Field). Durch den Einbau vorpräparierter Proben in den dafür vorgesehenen Mehrfachhalter ist eine effiziente und komfortable Analyse der Oxidschichten mit dem REM zwar möglich, das Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops kann jedoch nicht erreicht werden. Dem Aufbau des REM ist es zudem geschuldet, dass Beugungsphänomene an den Proben nicht studierbar sind. Trotzdem eignet sich der STEM-Mode am Helios Nanolab sehr gut, hochauflösende Mikrostrukturaufnahmen der durchstrahlbaren Proben zu erzeugen, sofern die Feinkörnigkeit des Gefüges nicht unterhalb von 2 nm liegt.

Eine weitere Technik der mikrostrukturellen Untersuchung erforderte die Konstruktion eines speziellen Probenhalters damit EBSD ähnliche Untersuchungen auch an TEM-Lamellen durchgeführt werden können. Bei der sogenannten **TKD**-Technik (Transmission Kikuchi Diffraction), manchmal auch **t-EBSD** (transmission-EBSD) genannt, werden ähnlich wie bei

5. Werkstoffe und experimentelle Methoden

der konventionellen EBSD-Analyse gebeugte Elektronenstrahlen dazu verwendet, Informationen über die kristallographische Orientierung zu erlangen. Dabei wird die Probe so positioniert, dass der Elektronenstrahl in einem Winkel von 40° durch die zu analysierende Struktur hindurchstrahlt. Abhängig vom Volumen der Probe erzeugt der geweitete Strahl im unteren Bereich der Probe das Beugungsmuster und wird in Richtung Phosphorschirm abgelenkt. Der Abstand der Probe zum Polschuh sollte nicht mehr als 4 mm betragen. Es sei erwähnt, dass die Software auf die neuen Bedingungen kalibriert werden muss. Mit Hilfe einer durchstrahlbaren Silizium-Probe ist dies ohne große Mühe möglich. In Abbildung 19 sind der schematische Aufbau des vom **LMW** (Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung) speziell konstruierten Probenhalters und die Anordnung zum Polschuh bzw. zum Phosphorschirm ersichtlich. Abhängig von der Beschleunigungsspannung, der Stromstärke und des Einzugsfensters vom Phosphorschirm ist die Generierung hochauflösender EBSD-Muster möglich. Da die Bandbreite der Kikuchilinen proportional zum inversen interplanaren Abstand der kristallographischen Ebenen ist, können so schon vor den TEM-Analysen wichtige Informationen zur Charakterisierung der Kristallstruktur und dem Aufbau des Kristalls gesammelt werden. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Vorteil liegt in einer verbesserten räumlichen Auflösung, die weit über der konventionellen EBSD-Technik liegt. Des Weiteren wurde das TEM Talos F200X verwendet, um hochauflösende und bis zu einer atomaren Auflösung vergrößerte Analysen durchzuführen. Bereiche wie Korngrenzen sowie Substrat/Oxid- und Oxid/Gas-Grenzflächen konnten so detailgetreu untersucht werden. Anhand von Beugungsbildern sowie der **CBED**-Technik (Convergent Beam Electron Diffraction) sind Informationen über die Kristallstruktur sowie Rückschlüsse auf Spannungszustände möglich. Den Literaturempfehlungen entsprechend wurden ein kühlbarer Halter (Cryo-Holder) und verhältnismäßig dicke TEM-Lamellen (150 nm ... 170 nm) benutzt, um Beugungsbilder mittels konvergenter Strahlung zu generieren. Beugungsmuster, hervorgerufen durch konvergente Strahlen, beinhaltet eine Fülle von Informationen. Beispielsweise sind Aussagen über Art und Höhe von Verspannungen möglich. Dünnere Lamellen (75 nm ... 150 nm), die sich nicht gut für die CBED Technik eignen, werden dagegen für das Studium atomarer Strukturen herangezogen.

Bei der Arbeit am TEM wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und analyseartabhängig mit unterschiedlichen Apertur- sowie Objektiv-Linsen gearbeitet. Zur Kontraststeigerung sollte darauf geachtet werden, die Objektivlinse möglichst klein ($<70\mu\text{m}$) einzustellen.

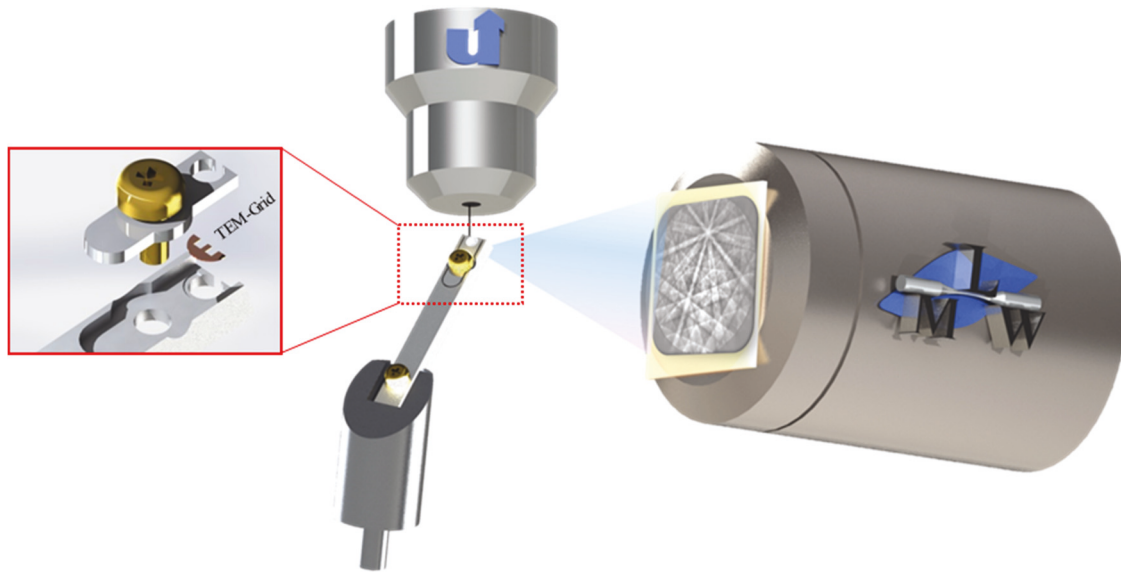


Abbildung 19: Schematische Darstellung des TKD-Probenhalters für den Einsatz im Rasterelektronenmikroskop. Links: vergrößerte Ansicht des Grid Befestigungsmechanismus.

5.3.3. Analytische Untersuchungen der Oxidschichten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der analytischen Röntgendiffraktometrie werden zur Charakterisierung kristalliner Materialien monochromatische Röntgenstrahlen eingesetzt, die mit dem zu analysierenden Probenmaterial wechselwirken. Zur Charakterisierung der Eigenspannungen sowie zur Phasenanalyse steht dem Institut für Werkstofftechnik an der Universität Siegen ein Diffraktometer mit der Bezeichnung Panalytical X-Pert zur Verfügung.

Der Informationsgehalt der Analyse ist beträchtlich und variiert nach Art und Untersuchungsmethode. So können Kristallstrukturen und Gitterparameter bestimmt oder röntgenographische Spannungsmessungen durchgeführt werden. Dies schließt eine qualitative und quantitative Phasenanalyse oder Bestimmung von Texturen ein. Meist wird hierzu eine Cu- $K\alpha$ Röntgenquelle eingesetzt. Ähnlich wie bei der EBSD-Technik, jedoch unter Verwendung von Röntgenstrahlen, kommt es beim Messen der Proben unter bestimmten Bedingungen zur konstruktiven Interferenz. Abhängig vom einstrahlenden Winkel, der Orientierung zum Detektor und der Orientierung der einzelnen Netzebenen können sich die Wellen der gebeugten Röntgenstrahlen überlagern, sofern die Bedingung aus der Gleichung 5.1 erfüllt ist. Ist die Bedingung erfüllt, registriert der Detektor ein Maximum der einfallenden Strahlung. Ein Vergleich der gewonnenen Daten mit einer Datenbank liefert bei der Phasenanalyse die gewünschten Ergebnisse zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung kristalliner

Phasen, abhängig von der Winkelstellung des Detektors und der Röntgenröhre im Goniometerkreis.

Eine weitere, für diese Arbeit sehr nützliche, Analysemethode beinhaltet die Bestimmung der Eigenspannungen. Unter Verwendung einer Cr-K α -Röntgenquelle wurden an unterschiedlichen Proben Eigenspannungsmessungen durchgeführt. Bei der Messung spannungsfreier Proben sollte sich der Abstand der Netzebenen auch nach Neigung der Probe nicht verändern. Ist der Kristall gestört, macht sich dies in einer Verschiebung der Netzebenenabstände bemerkbar. Der Verspannungsgrad ist demnach abhängig von dem Ausmaß der Stauchung bzw. der Streckung der Netzebenen zueinander und kann durch die oben erklärte Verfahrensweise gemessen werden. Indem eine Ausgleichsgerade durch Messpunkte vordefinierter Winkelstellungen ($\sin^2\psi$) gelegt wird, kann die Verschiebung (*d-spacing*) quantitativ ermittelt werden. Anhand der Steigung dieser Geraden und Kenntnis über die röntgenographischen Elastizitätskonstanten (s_1 und s_2) ist es möglich, die Absolutwerte für die Eigenspannungen zu ermitteln, indem die ungestörte Matrix mit der verzerrten Matrix verglichen wird. Als Berechnungsgrundlage für s_1 und s_2 ($s_1=-837,5 \text{ GPa}^{-1}$ und $s_2=3937 \text{ GPa}^{-1}$) wurden Literaturdaten der Elastizitätskonstanten herangezogen [Wan-1]. Es sei erwähnt, dass es sich bei den Messungen der Eigenspannungen um Spannungen der 1. Art handelt, also über mehrere Kristalle ein gemittelter Wert den Messungen zugrunde gelegt wird.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung des Wasserstoff- und Wasserdampfeinflusses auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten chromoxidbildender Materialien. Kinetische Untersuchungen sind unerlässlich, um das Oxidationsverhalten eingehend zu beschreiben. Die verschiedenen Versuchsatmosphären bilden dabei die Grundlage für die Charakterisierung der verschiedenen Einflüsse. In den nächsten Unterkapiteln werden die Versuchsergebnisse systematisch dargestellt. Die wichtigsten Versuchsrandparameter werden einzeln betrachtet. Die Systematik der Ergebnisdarstellung sieht vor, den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks sowie des Wasserdampfes für jeden Werkstoff anhand geeigneter Experimente zu beschreiben. Hierzu wird in trockener Atmosphäre stufenweise der Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar bis nahe zum Zersetzungsdruck von Cr_2O_3 gesenkt. In weiteren Oxidationsexperimenten wird die Wasserdampfsättigung gesteigert, um dessen Einfluss sichtbar zu machen. Darauf folgende Kapitel beinhalten Einflüsse komplexerer Natur, wobei der Anteil des Sauerstoffs weiterhin verändert wird. CO/CO_2 -Gasmixturen werden eingesetzt, um den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks sowie des Wasserdampfes anhand von Vergleichsversuchen unterscheidbar zu machen. Diese Experimente formen so die Voraussetzung für eine detaillierte Beschreibung der Mechanismen. Diese Vorgehensweise wird auch bei allen Versuchswerkstoffen beibehalten, um mögliche Unterschiede abschließend systematisch diskutieren zu können.

Vor der eigentlichen Beschreibung der Versuchsergebnisse sollen noch einige Annahmen speziell für die hier unternommenen Untersuchungen getroffen werden, die die spätere Interpretation erleichtern. Wie sich zeigen wird, kann die resultierende Abdampfung von Chromoxid innerhalb der kurzen Oxidationszeit bei den unterschiedlichen Oxidationsexperimenten als sehr gering angenommen werden. Weiter soll vorausgesetzt werden, dass bei allen Versuchen mit gleicher Temperatur die Abdampfung mit näherungsweise gleicher Rate stattfindet. Da alle untersuchten Werkstoffe Cr_2O_3 -Schichten ausbilden, kann die Abdampftrate, die bei den hier relevanten Temperaturen vernachlässigbar gering ist, als näherungsweise konstant für die getesteten Legierungen angenommen werden. Der direkte Vergleich der Oxidationskurven und Oxidschichten ist somit plausibel. Dies zeigt sich auch in der theoretischen Berechnung der Oxidschichtdicke. Eine Berechnung der Oxidschichtdicke, als erste Abschätzung, ist durch Einbezug der molaren Masse für Cr_2O_3 (151,9904 g/mol) möglich. Der prozentuale massebezogene Anteil von Sauerstoff innerhalb der stöchiometrischen Verbindung kann mit 31,58% angegeben werden. Ergibt sich eine Masseänderung, kann durch Kenntnis der Probenoberfläche die resultierende Oxidschichtdicke aus der Dichte für

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Chromoxid ($5,22 \text{ g/cm}^3$) und der gesamten Masse des Oxids berechnet werden. Es hat sich gezeigt, dass die theoretische Oxidschichtdicke mit der analytisch bestimmten Schichtdicke vergleichbar ist. Sofern Angaben zur Oxidschichtdicke getätigt werden, handelt es sich stets um einen Mittelwert, der anhand von mehreren Messungen über den gesamten Probenquerschnitt ermittelt worden ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt liegt in der Variation der Probengeometrie. Wie sich nachfolgend zeigen wird, bestimmen vielerlei Mechanismen das Oxidationsverhalten oder beeinflussen dieses zumindest. Durch die Variation der Probendicke kann der geometrische Einfluss systematisch studiert werden. Hier gilt es, die einzelnen Effekte separiert zu betrachten, um ein Gesamtbild über die bestimmenden Faktoren zu erlangen.

Durch die Probennachuntersuchung mittels REM, TEM sowie XRD, können die Effekte genauestens studiert werden, da die Mikrostruktur sowie die Oxidkornmorphologie, als Resultat der Oxidation, das sich verändernde Oxidationsverhalten widerspiegelt. Durch die analytische Arbeit an den Versuchswerkstoffen konnten tiefgreifende Aussagen zum Oxidationsverhalten abhängig von den Einflussparametern geschlussfolgert werden. Hierzu war es notwendig, die Versuchsergebnisse systematisch in Kapitel aufzuteilen, wobei bildgebende Analysetechniken sowie die Charakterisierung durch thermogravimetrische Messdaten in allen Unterkapiteln einbezogen wurden. Den gedanklichen Abschluss bilden, für jeden Werkstoff einzeln vorgestellt, die röntgendiffraktometrische Ergebnisse. Dabei soll ein kurzes Resümee am Ende eines jeden Unterkapitels die unterschiedlichen Effekte illustrieren. Die Erklärungen der Effekte werden mit einer laufenden Nummer versehen damit eine schnelle Zuordnung möglich ist. Dies soll sicherstellen, dass kapitelübergreifende Effekte schnell miteinander verglichen werden können.

Zu Beginn der Darstellung experimenteller Ergebnisse werden einige Aspekte des Werkstoffs (Chrom) veranschaulicht. Die Ergebnisse können als Grundlage für die Beschreibung der Oxidationsvorgänge betrachtet werden. Weiter werden Ergebnisse zu Nickel- und Eisenbasislegierung dargelegt. Somit kann die Bildung von Cr_2O_3 -Schichten mit reinem Chrom verglichen werden.

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

6.1.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Chromoxidbildung

Die Oxidationsexperimente an reinem Chrom wurden bei 1000°C durchgeführt. Wie in Abbildung 20 erkennbar ist, hat die Variation des Sauerstoffpartialdrucks schon im transienten Bereich der Oxidation erheblichen Einfluss auf die Oxidationskinetik. Bei hoher Sauerstoffaktivität innerhalb der Atmosphäre Ar – 20 % O₂ lässt sich im Vergleich zur mäßigen Sauerstoffaktivität bei Ar – 0,01 % O₂ eine deutlich höhere Oxidationsrate erkennen. Dabei führen alle drei Testatmosphären zu einer parabolischen Oxidationskinetik. Die höchste Massezunahme findet während der Oxidation in Ar – 20 % O₂ gefolgt von der Probe in Ar – 1 % O₂ statt. Im Vergleich zur höchst gemessenen Massezunahme nach 24 h erreicht die Probe, oxidiert in Ar – 0,01 % O₂, mit knapp der Hälfte der Masseänderung nur 0,7 mg/cm² Zuwachs an Gewicht. Kleine Ausschläge innerhalb der Messkurve, sind mit hoher Wahrscheinlichkeit das Resultat einiger Aplatzvorgänge der Oxidschicht. Es muss davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Oxidschichten in hohem Maße spröde sind und zum Abplatzen neigen.

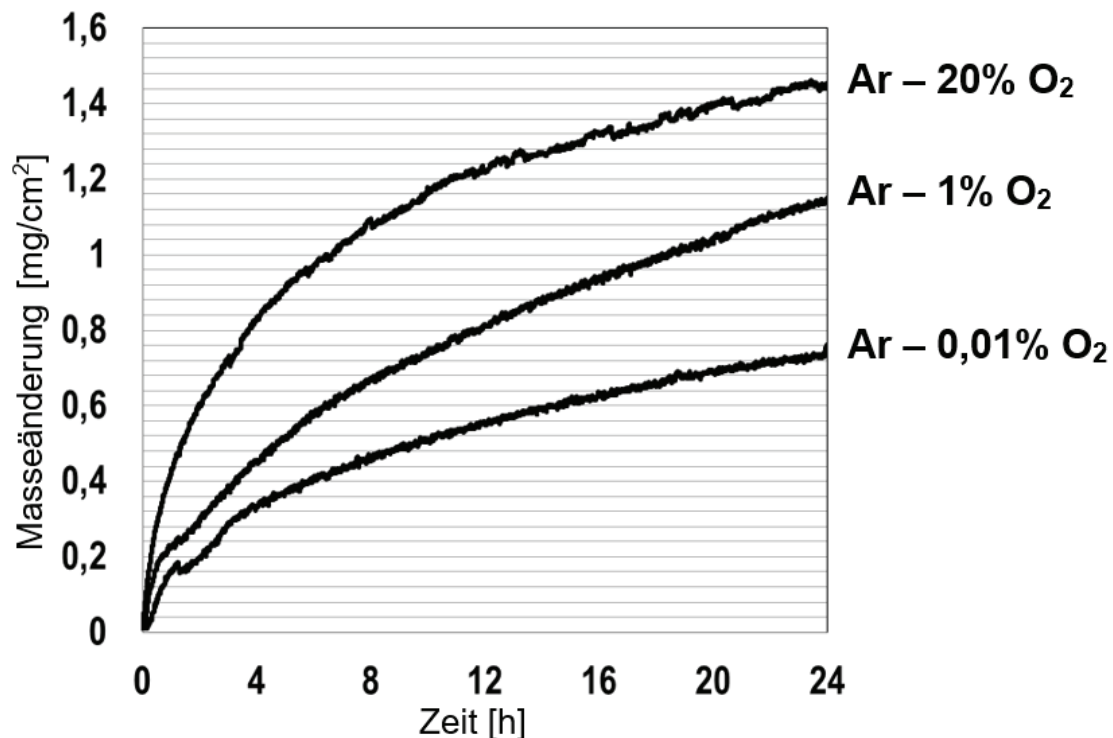


Abbildung 20: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Chromproben bei 1000°C in verschiedenen trockenen sauerstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Wie Abbildung 21 exemplarisch unter Beweis stellt, kann nicht von einer gut haftenden Oxidschicht gesprochen werden. Aufgrund des Abplatzverhaltens während der Abkühlung der drei getesteten Proben wird deutlich, dass thermisch induzierte Spannungen zu dem Verlust der Deckschicht führten. Aufgrund der extrem schlechten Oxidschichthaftung war es nur in Einzelfällen möglich Querschliffaufnahmen der Proben herzustellen.

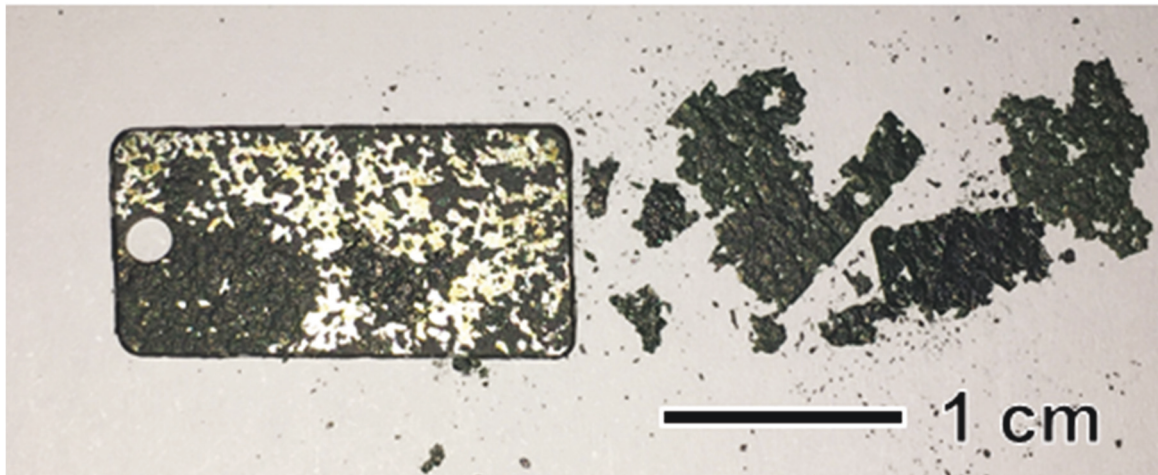


Abbildung 21: Makroskopische Aufnahme einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1 % O₂.

Die mittels REM aufgenommenen Übersichtsaufnahmen der Oxidschicht zeigen die oberflächliche Mikrostruktur (Abbildung 22 rechts), wie sie durch die Oxidation in Ar – 1 % O₂ gewachsen ist. Die oberste Oxiddeckschicht besteht aus feinverteilten Oxidkörnern mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Durch Abbildung 22 (links) wird zudem deutlich, dass die gewachsene Oxidschicht sehr fragil ist und zum Abplatzen neigt. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf 0,2 bar verursacht eine Veränderung in der Oxidschichtmorphologie. Die Größe der Kristallite nimmt zu. Unter anderem wird dies auch auf Oberflächenaufnahmen ersichtlich, wie sie in Abbildung 23 aufgeführt sind. An Stellen mit flächendeckender Oxidschicht ist in Abbildung 23 (rechts) zu erkennen, dass die Struktur wie bei der Probe oxidiert in Ar – 1 % O₂ aus globularen Oxidkörnern besteht, die im Durchschnitt vier mal so groß sind wie im Vergleich zur Struktur aus Abbildung 22. Die Übersichtsaufnahme aus Abbildung 23 (links) verdeutlicht, dass die Probe größtenteils von einer Oxidschicht bedeckt ist.

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

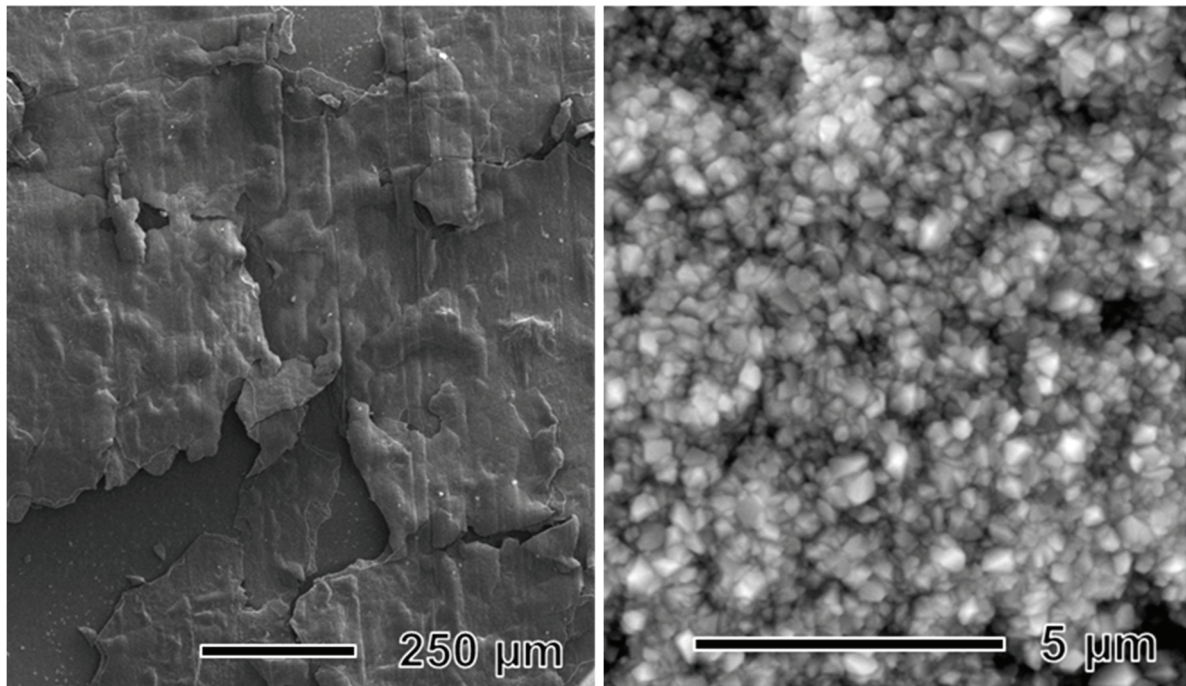


Abbildung 22: REM Oberflächenaufnahmen (links: Übersichtsaufnahme, rechts: Detailaufnahme) einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1 % O₂.

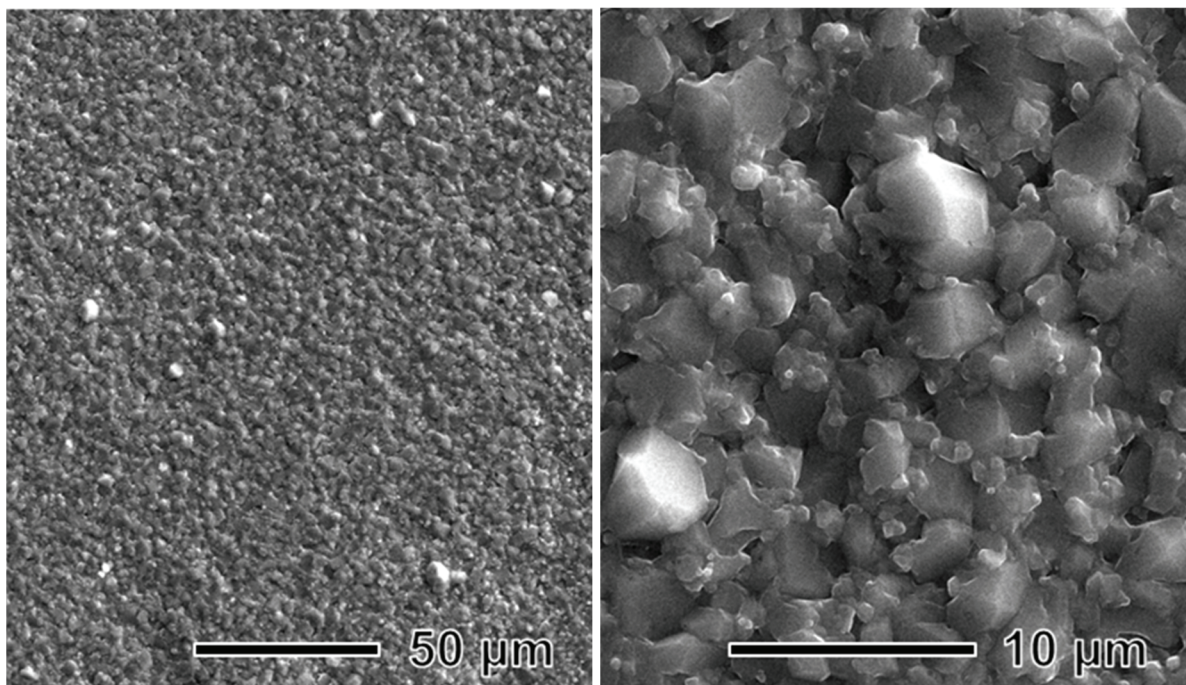


Abbildung 23: REM Oberflächenaufnahmen (links: Übersichtsaufnahme, rechts: Detailaufnahme) einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 20 % O₂.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Weiterhin zeigt Abbildung 24 Querschliffaufnahmen der Probe oxidiert in Ar – 1 % O₂ und Ar – 20 % O₂. Im Bild oben links und unten links sind Übersichtsaufnahmen der Oxidschichten. Gut zu erkennen ist die Verteilung der Poren, die vorwiegend in der Nähe der Substrat/Oxid-Grenzfläche zu lokalisieren ist. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Probenpräparation einzelne Fragmente aus der Oxidschicht herausbrechen, trotzdem deuten die Bilder darauf hin, dass die Hohlrumbildung ein Mechanismus ist, der während der Oxidation stattfindet. Indizien hierfür sind in der Porosität und den Abplatzungen zu finden. Die Porenbildung erfolgt nach dem transienten Stadium der Oxidation, nachdem sich eine erste schützende Schicht gebildet hat. Bestechend ist, dass die Oxidkorngröße bei Proben, die in Ar – 20 % O₂ oxidierten wurden, in Richtung Gas-Grenzfläche zunimmt bzw. von globularer/sphärischer Form zu einer kolumnaren Struktur heranwächst (Abbildung 24 unten rechts). Durchschnittlich haben die größten Oxidkörner an der Oxid/Substrat-Grenzfläche stets einen Durchmesser von 0,65 µm. Zur Berechnung des Durchschnittswertes wurden jeweils zehn der größten Oxidkörner herangezogen. Dieses Verfahren wurde angewandt, da davon auszugehen ist, dass an der Oxid/Gas-Grenzfläche erst kürzlich entstandene Oxidkörner die statistische Auswertung verfälschen könnten. Bei Angaben der Oxidkorngröße wird dieses Schema der Durchschnittsberechnung weiterhin verwendet, um Aussagen über die Morphologie tätigen zu können. Die größeren Körner an der Oxid/Gas-Grenzfläche sind dagegen lamellar in ihrem Erscheinungsbild. Im Mittel sind die größten Oxidkörner in dem Areal der Gasgrenzfläche 2,4 µm breit und 4 µm lang. In Abbildung 24 oben sind die Querschliffaufnahmen der Proben oxidiert in Ar – 1% O₂ zu erkennen. Auch bei diesen Proben besteht das Oxid aus einer Duplexschicht, die, wie in der Abbildung oben rechts zu erkennen ist, sich voneinander lösen kann oder aber extrem große Hohlräume bildet. Im Vergleich zum Querschliff unten rechts (Ar – 20% O₂) führt die Oxidation in Ar – 1 % O₂ zu relativ kleinen Oxidkörnern an der Grenzfläche zum Gas. Durchschnittlich sind die Oxidkörner dort 1 µm breit sowie 1,5 µm lang. Weiterhin ist Porenbildung flächenförmig an der Substrat/Oxid-Grenzfläche zu erkennen. Innerhalb der Oxidschicht existieren kleine Poren (im Durchschnitt 0,2 µm).

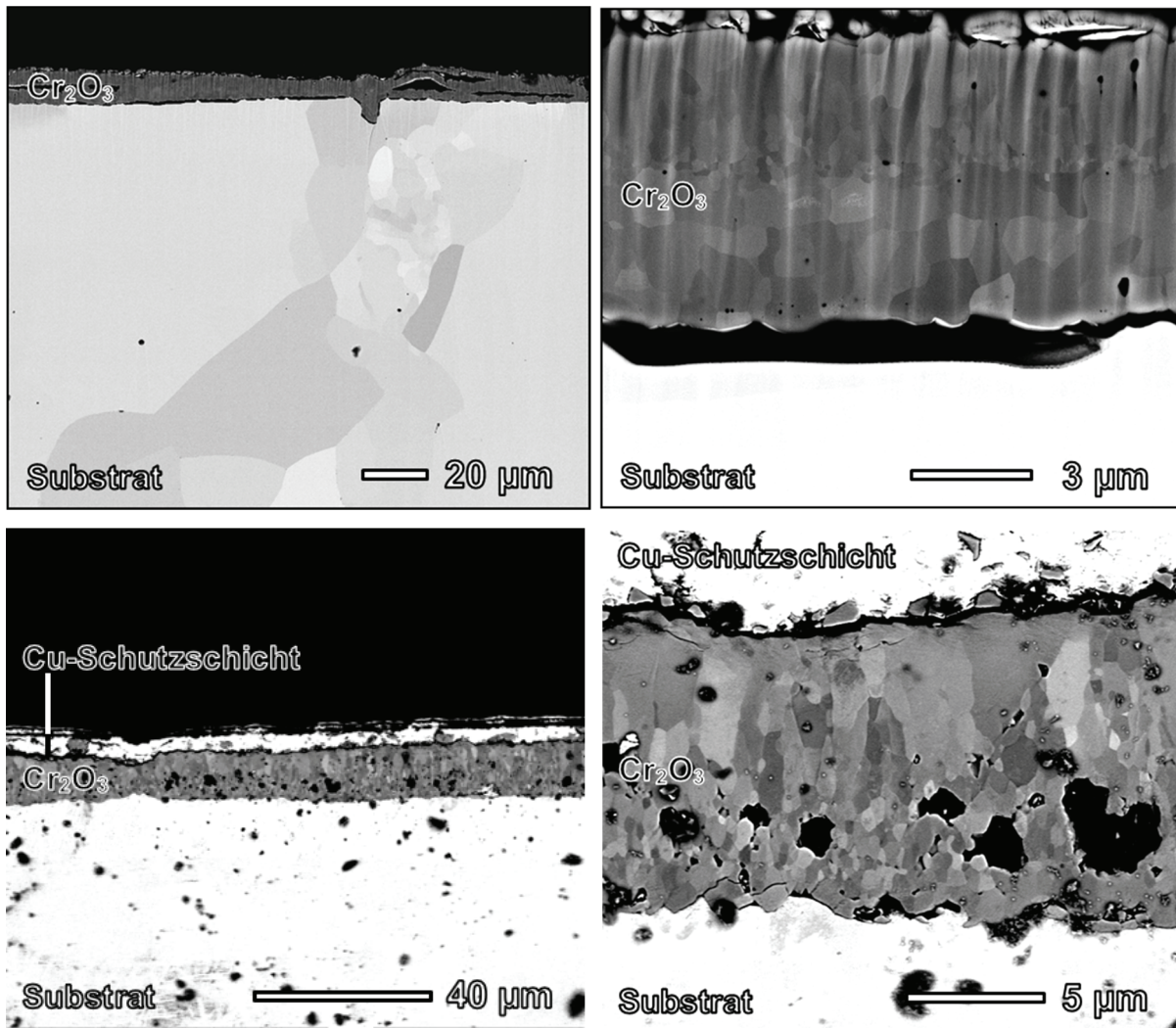


Abbildung 24: REM Querschliffaufnahmen (links: Übersichtsaufnahme, rechts: Detailaufnahme) oxidierter 1 mm dicken Chromproben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1 % O₂ (Bilder oben) und Ar – 20 % O₂ (Bilder unten).

Resümee:

(i): *p*O₂ Effekt auf die Oxidationskinetik:

Eine Verminderung der Sauerstoffaktivität (im Bereich von 0,2 bar bis 1×10^{-4} bar) verringert die Oxidationskinetik.

(ii): *p*O₂ Effekt auf die Oxidschichtmorphologie:

Eine Verminderung des Sauerstoffgehalts (im Bereich von 0,2 bar bis 1×10^{-4} bar) verringert die Porenbildung innerhalb der Oxidschicht. Führt jedoch zu großflächigen Hohlräumen an der Substrat/Oxid-Grenzfläche. Durch Senkung des *p*O₂ verringert sich die Oxidkorngröße an der Gasgrenzfläche.

6.1.2. Einfluss von Wasserdampf auf die Chromoxidbildung

Durch das Hinzufügen von Wasserdampf zum Testgas steht dem metallischen Substrat ein weiteres sauerstoffhaltiges Molekül zur Oxidation zur Verfügung. Thermogravimetrische Kurven der Abbildung 25 zeigen, dass die Probe, oxidiert in der Atmosphäre mit dem geringsten Sauerstoffpartialdruck (Ar – 0,01 % O₂ – 4% H₂O), am schnellsten oxidiert. Die Massezunahme nach 24 Stunden kann mit 2,1 mg/cm² angegeben werden. Geringere Massezunahme zeigen die Probe oxidiert in Ar – 1 % O₂ – 4% H₂O und die Probe oxidiert in Ar – 20 % O₂ – 4% H₂O, wobei sich hier nur 1,2 mg/cm² während der 24 stündigen Oxidation bei 1000°C einstellt. Es sinkt also die Oxidationsrate mit steigendem Sauerstoffpartialdruck, sofern Wasserdampf der Atmosphäre hinzugefügt wird. Das genau umgekehrte Verhältnis wurde während der Oxidation in trockenen Atmosphären identifiziert (vgl.: Abbildung 20). Berücksichtigt man, dass das Hinzufügen von 4 % H₂O zu Ar – 20 % O₂ kaum ersichtliche Auswirkungen auf die Masseänderung hat (vgl.: Abbildung 25), sind die Auswirkungen umso drastischer je geringer die Sauerstoffaktivität ist. So zeigt sich, dass das Hinzufügen von Wasserdampf zu Ar – 0,01% O₂ eine mehr als das doppelt so hohe Massezunahme generiert als die Vergleichsprobe aus der trockenen Atmosphäre. Auffällig ist, dass bezüglich der Oxidationsraten kaum Unterschiede im transienten Bereich der Oxidation zu finden sind. Dies steht im Gegensatz zu den Vergleichsversuchen in trockener Atmosphäre. Bei geringer Sauerstoffaktivität war dort eine mäßige Kinetik der Massezunahme zu erkennen (vgl.: schwarze untere Kurve Abbildung 25).

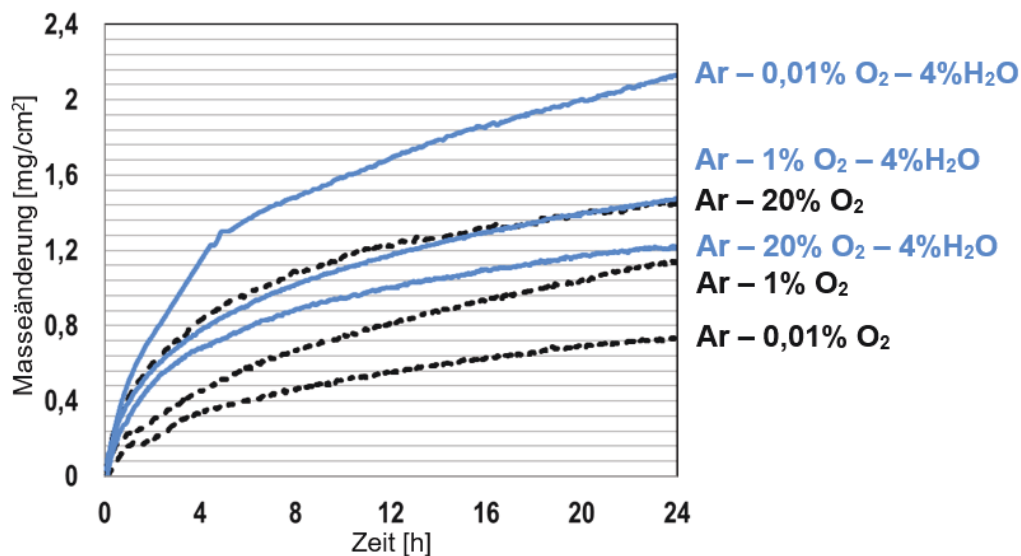


Abbildung 25: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Chromproben bei 1000°C in verschiedenen trockenen und feuchten sauerstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h.

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

Neben kinetischen Unterschieden variiert das Haftungsvermögen der Oxidschicht. Wie bereits beschrieben, kann die Abkühlung der Proben zum Abplatzen der Oxidschicht führen. Durch die Zusätze von H_2O konnte erreicht werden, dass die Oxidschicht auch nach rascher Abkühlung fast vollständig auf der Probe verbleibt. Dies demonstriert die Abbildung 26 stellvertretend für die Proben, die in sauerstoffhaltigen Atmosphären mit Wasserdampfzusätzen oxidiert wurden. Links in der Abbildung ist eine geschlossene Oxidschicht zu erkennen, die über die komplette Oberfläche der Probe gut haftet. Dieser Teil der Probe liegt in unbearbeitetem Zustand vor. Rechts im Bild ist die für Querschliffanalysen vorpräparierte andere Hälfte zu erkennen. Wie beschrieben, werden zu Präparationszwecken die Proben im Vorfeld mit Kupfer beschichtet, um größere Beschädigungen an der Oxidschicht durch die Präparation zu vermeiden.

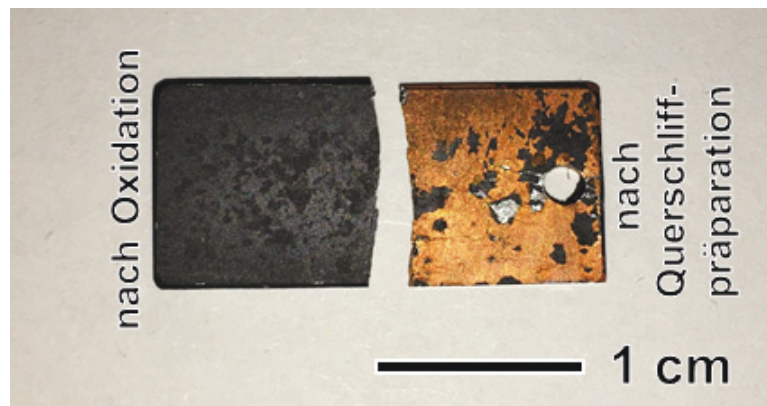


Abbildung 26: Makroskopische Aufnahme einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in $\text{Ar} - 20\% \text{O}_2 - 4\% \text{H}_2\text{O}$.

Die mittels REM durchgeführten analytischen Nachuntersuchungen der Oberfläche der in $\text{Ar} - 20\% \text{O}_2 - 4\% \text{H}_2\text{O}$ oxidierten Proben zeigen eine geschlossene Oxidschicht (Abbildung 27 links) mit überwiegend großen sphärischen Oxidkörnern (Abbildung 27 rechts). Im weiteren Verlauf der Untersuchungen, wurden die Oxidkorngrößen im letzten Drittel der Oxidschicht gemessen, sodass eine Durchschnittsgröße angegeben werden konnte. Der Einbezug kleiner Oxidkörner, im Bereich der Oxid/Gas-Grenzfläche wurde vermieden, damit eine typische Oxidkorngröße nach 24 Stunden Oxidation unverfälscht angegeben werden kann. Der Durchmesser der Oxidkörner beträgt im Mittel $2,5 \mu\text{m}$ (Abbildung 27 rechts). Weiterhin sind aufwachsende kleinere Oxidkörner zu erkennen. Zur Probe zugehörige Querschliffaufnahmen weisen eine mit Poren durchzogene Oxidmikrostruktur (Abbildung 28 links) auf. Die Poren sind vorrangig in der Nähe der Substrat/Oxid-Grenzfläche sowie in der Mitte des Oxid zu finden. Die größten Poren haben einen Durchmesser von $2 \mu\text{m}$. Im Bild rechts kann die

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Oxidmikrostruktur erkannt werden. Auffällig ist die globular/sphärische Struktur an der Grenzfläche zum Substrat, mit Oxidkörnern, die im Durchschnitt $0,6\ \mu\text{m}$ betragen. In Richtung Gasgrenzfläche ist ein Übergang zu einer kolumnareren Struktur zu erkennen. Die Oxidkörner an der Oxid/Gas-Grenzfläche haben eine durchschnittliche Breite von $2\ \mu\text{m}$. Insgesamt ist die Oxidmorphologie ähnlich der in $\text{Ar} - 20\% \text{O}_2$ oxidierten Probe. Scheinbar hat bei hohem Sauerstoffpartialdruck der Wasserdampf noch keinen übergeordneten Effekt auf das Oxidationsverhalten. Dies ist unter anderem auch anhand der kinetischen Kurven zu erkennen (vgl.: Abbildung 25). In Atmosphären mit geringerem Sauerstoffpartialdruck als $0,2\ \text{bar}$ erhöht sich die Oxidationskinetik sobald Wasserdampf hinzugefügt wird. Dies konnte für die $\text{Ar} - 20\% \text{O}_2$ Atmosphäre nicht nachgewiesen werden. Dieser Aspekt wird bei den nachfolgenden Untersuchungen berücksichtigt. Demnach scheinen die Wasserdampfeffekte umso drastischer, je geringer molekular verfügbarer Sauerstoff im Testgas verfügbar ist.

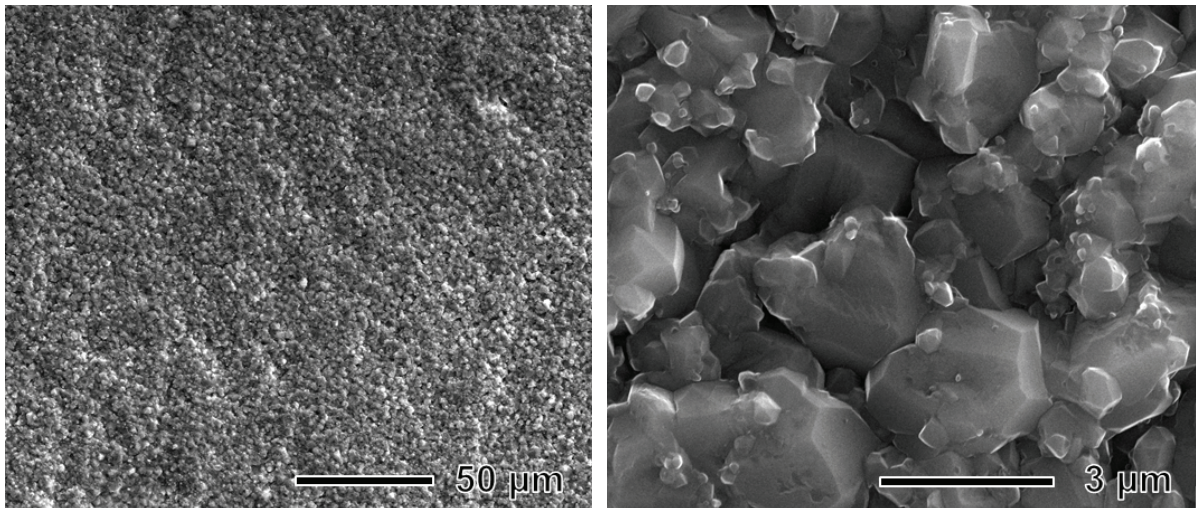


Abbildung 27: REM Oberflächenaufnahmen einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in $\text{Ar} - 20\% \text{O}_2 - 4\% \text{H}_2\text{O}$.

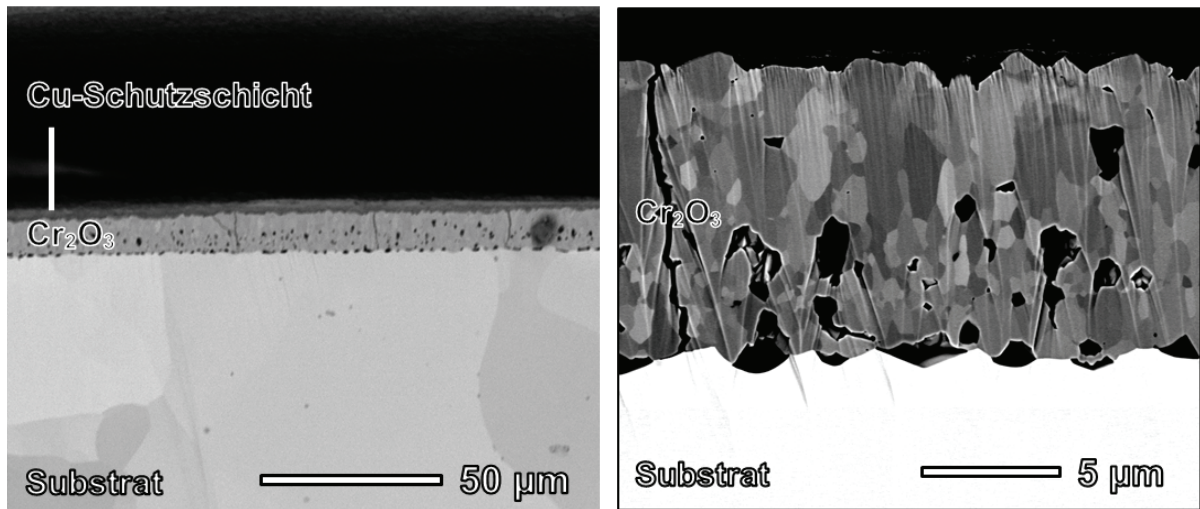


Abbildung 28: REM Querschliffaufnahmen (links: Übersichtsaufnahme, rechts: Detailaufnahme) einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 20 % O₂ – 4% H₂O.

Wie in der nächsten Abbildung zu erkennen ist, verändert sich die Oxidschichtmorphologie sehr markant, wenn der Sauerstoffpartialdruck in feuchter Atmosphäre gesenkt wird (Abbildung 29). Durch den geringeren Sauerstoffpartialdruck ergibt sich in der feuchten Atmosphäre eine feinkörnige Oxidschicht mit globularen Oxidkörnern, die im Mittel 0,6 µm groß sind. Poren sind vorrangig an der Substrat/Oxid-Grenzfläche sowie im mittleren Segment der Oxidschicht vorzufinden (Abbildung 29 links). Die weitere Senkung des Sauerstoffpartialdrucks auf 1×10^{-4} bar verfeinert weiterhin die Oxidschicht und vermindert die Anzahl von Poren. Im Vergleich zu den vorangegangenen erläuterten Querschliffbildern, zeigt sich zudem, dass die Poren insgesamt an Größe verlieren. An der Substrat/Oxid-Grenzfläche verringern sich die Hohlräume mit sinkendem p_{O_2} . Des Weiteren ist auch eine Duplexschicht zu erkennen mit größeren Oxidkörnern an der Grenzfläche zum Substrat.

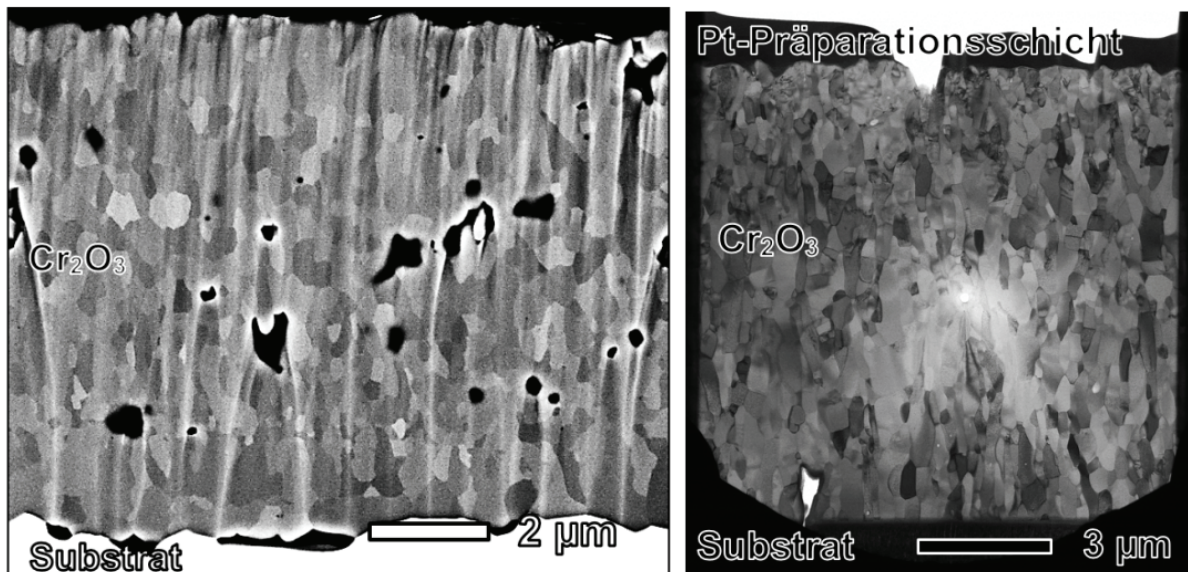


Abbildung 29: REM Querschliffaufnahme oxidiertes 1 mm dicken Chromproben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1 % O_2 – 4% H_2O (Bild links) und Ar – 0,01 % O_2 – 4% H_2O (Bild rechts).

Aufgrund der bereits gesammelten Ergebnisse sollte davon auszugehen sein, dass durch eine weitere Senkung des Sauerstoffpartialdrucks in feuchten Atmosphären die Oxidationskinetik weiterhin gesteigert werden kann. Aufgrund dessen wurden, wie in Abbildung 30 ersichtlich, Oxidationsexperimente mit Wasserstoff und Wasserdampf (in verschiedenen Verhältnissen) durchgeführt. Das Verhältnis von H_2 zu H_2O wurde variiert, um zum einen den Sauerstoffpartialdruckeffekt zu studieren und zum anderen herauszufinden, ob und in welchem Ausmaß der Wasserdampfgehalt die Kinetik der Oxidation bestimmt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass wie vorangegangen beschrieben die Senkung des $p\text{O}_2$ zu einer höheren Oxidationskinetik führt, verwundern die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse nicht. Vergleicht man Abbildung 30 mit Abbildung 25, zeigt sich, dass sich die Oxidationskinetik insgesamt erhöht, wenn der $p\text{O}_2$ auf Werte zwischen $4,4 \times 10^{-14}$ und 7×10^{-16} bar abgesenkt wird. So wird deutlich, dass die Atmosphären und die resultierende Massezunahme während der Oxidation sehr diffizil und genau betrachtet werden müssen. Im Bereich mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($p\text{O}_2 \sim 7,0 \times 10^{-16}$ bar) verursacht die Erhöhung des $p\text{O}_2$ auf 4×10^{-6} bar eine zwar geringe aber dennoch registrierbare Erhöhung der Oxidationskinetik. Ab diesem Sauerstoffpartialdruck kann dann wieder eine Erhöhung der Oxidationskinetik in Experimenten gemessen werden, wenn die Sauerstoffaktivität innerhalb der Gasatmosphäre erhöht wird. Demnach konnte die höchste Oxidationskinetik in Ar – 10% H_2 gemessen werden. Die niedrigste bei Ar – 4% H_2 – 2% H_2O . In dieser Versuchsreihe zeigt sich, dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks um zwei Zehnerpotenzen auch den Effekt der Erhöhung der

Oxidationskinetik beinhaltet. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass Atmosphären mit höherem Wasserdampfgehalt zu höheren Oxidationsraten führen.

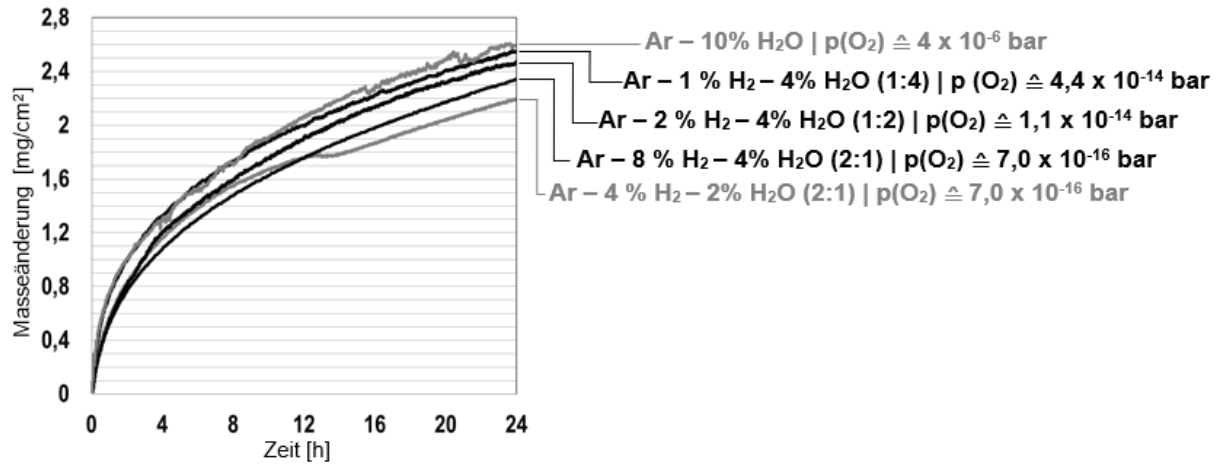


Abbildung 30: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Chromproben bei 1000°C in verschiedenen feuchten wasserstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Resümee:

- (iii): Das Hinzufügen von Wasserdampf zu trockenen Atmosphären mit einem $p_{O_2} < 0,2$ bar erhöht die Oxidationskinetik.
- (iv): Das Hinzufügen von Wasserdampf zu trockenen Atmosphären erhöht die Oxidschichthaftung.
- (v): *Oxidschichtmorphologie (trocken oxidiert vs. feucht oxidiert):*
 - $p_{O_2} \cong 0,2$ bar: Nur marginale Unterschiede erkennbar.
 - $0,2 > p_{O_2} > 1 \times 10^{-4}$ (bar): Reduktion der Oxidkorngröße durch das Hinzufügen von Wasserdampf. Poren sind größer und verstärkt im mittleren Segment der Oxidschicht zu finden.
- (vi): *Oxidationskinetik in wasserstoffreichen feuchten Atmosphären:*
 - Eine Senkung des p_{O_2} bis 7×10^{-16} bar verringert die Oxidationskinetik.

6.1.3. Einfluss der Temperatur auf die Chromoxidbildung

Wie zu erwarten verringert die Absenkung der Temperatur während isothermer Oxidation die Oxidationsrate. In Abbildung 31 a) wurde dies anhand von drei unterschiedlichen Proben festgestellt, die in Ar – 20 % O₂ oxidiert wurden. Die obere Kurve der Abbildung ist bereits aus dem vorangegangenen Kapitel bekannt. Die Absenkung der Temperatur um 200°C verringerte

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

die flächenbezogene Massezunahme von 1,45 auf den Wert von 0,28 mg/cm². Bei allen drei Temperaturen führt die Oxidation zu einer parabolischen Oxidationskinetik. Wie auch schon im Kapitel 6.1.1. beschrieben, führt die Oxidation in trockenen Atmosphären zu einer schlecht haftenden Oxidschicht. Dieses Verhalten konnte bei der visuellen Nachuntersuchung der Proben aus den Experimenten bei 800°C sowie 900°C (Proben zugehörig zu den Versuchen aus Abbildung 31 a) auch registriert werden. Offensichtlich ist, dass der hohe Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre Ar – 20 % O₂ einige Effekte kaschiert. Aus diesem Grund wurde in weiteren Untersuchungen der pO₂ auf 1 x 10⁻⁴ bar abgesenkt (Abbildung 31 b). In Abbildung 31 b) ist deutlich zu erkennen, dass sowohl bei Proben oxidiert in feuchter Atmosphäre sowie bei Proben oxidiert in trockener Atmosphäre eine Temperatursenkung zu einer geringeren Oxidationskinetik führt. Interessant ist zudem, dass die Unterschiede in feuchter Atmosphäre beträchtlicher ausfallen als in trockener Atmosphäre.

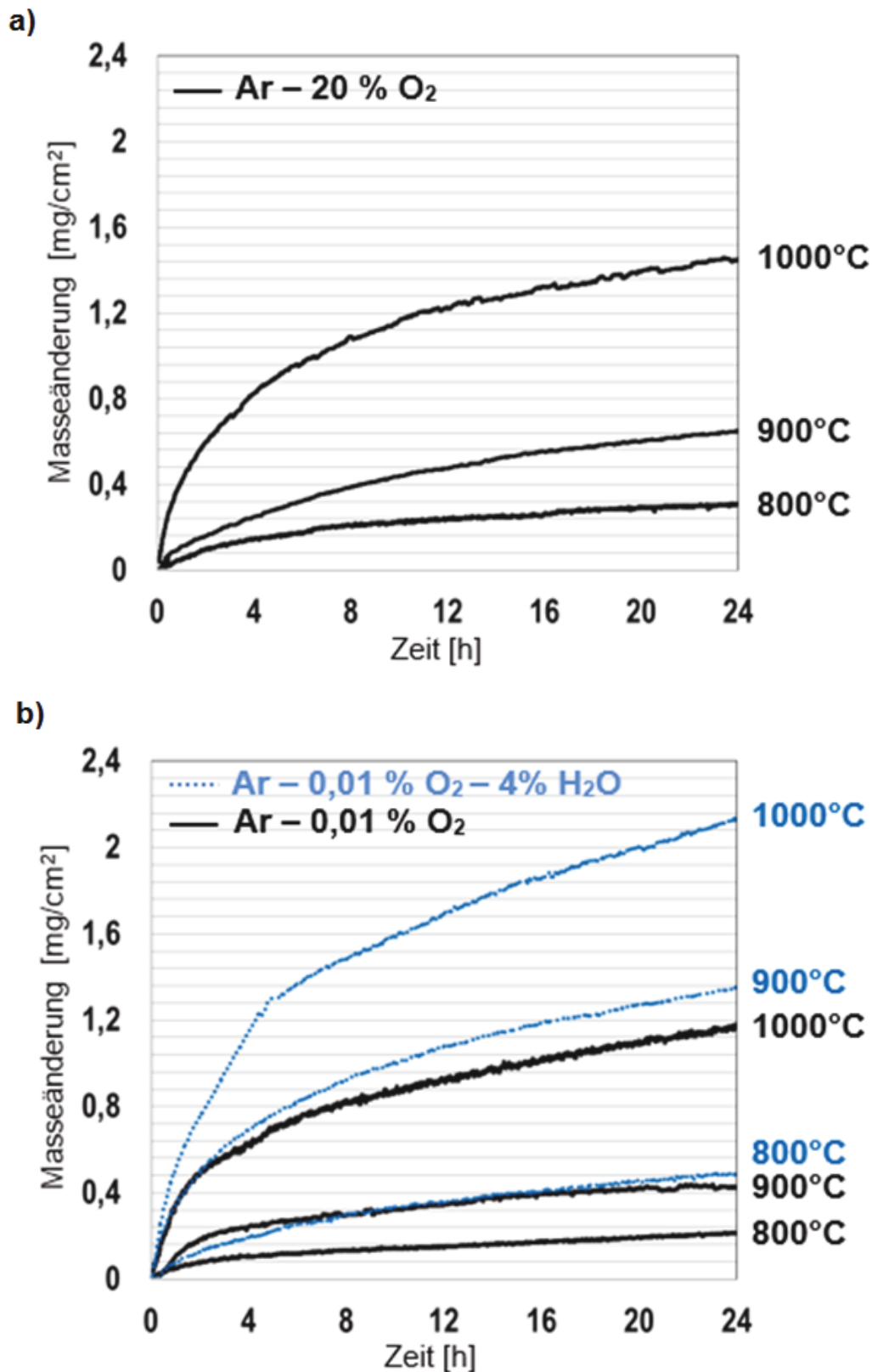


Abbildung 31: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Chromproben oxidiert in (a) Ar – 20 % O₂ und (b) Ar – 0,01 % O₂ – (4% H₂O) innerhalb von 24 h bei verschiedenen Temperaturen.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Abbildung 32 zeigt einen Querschliff der Probe oxidiert in Ar – 1% O₂ bei 900°C. Durch die Oxidation in dem trockenen Gas nimmt die Größe der Oxidkörner von der Substrat/Oxid-Grenzfläche in Richtung Gas-Grenzfläche zu. Die äußeren Oxidkörner sind im Durchschnitt 0,5 µm groß, wohingegen kleinere Oxidkörner (~0,2 µm) an der Substrat-Grenzfläche vorzufinden sind. Poren sind in hoher Anzahl direkt an der Phasengrenzfläche zum Substrat ersichtlich. Hierdurch ergibt sich die bereits erwähnte schlechte Oxidschichthaftung, die beim Abkühlvorgang der Proben zum Abplatzen der Schicht führt.

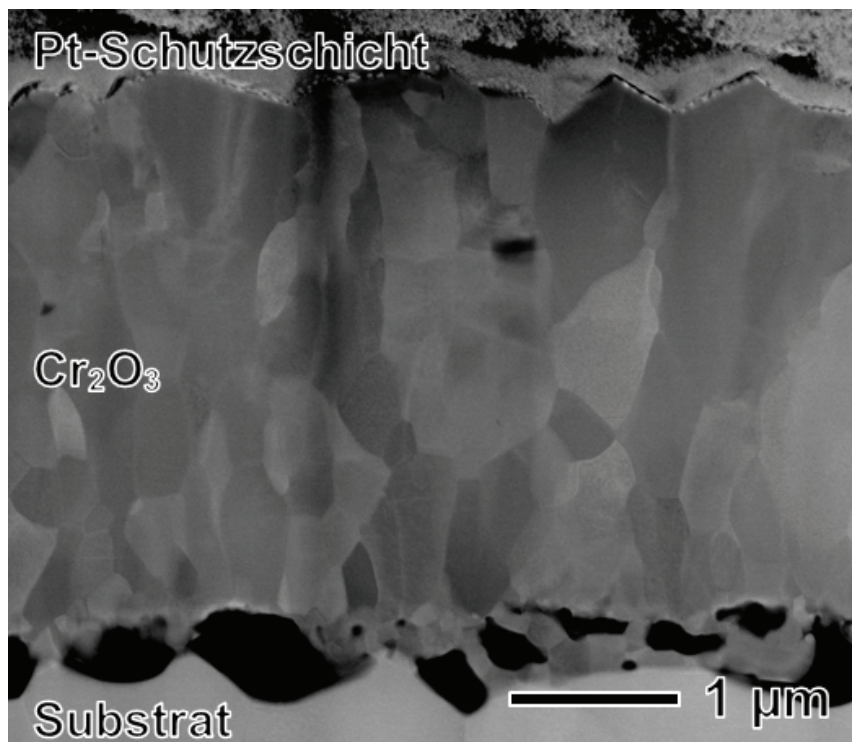


Abbildung 32: STEM Querschliffaufnahme der Cr₂O₃ Deckoxidschicht einer oxidierten 1 mm dicken Chromprobe nach 24 stündiger isothermer Auslagerung bei 900°C in Ar – 1% O₂.

Resümee:

(vii): Die Senkung der Temperatur führt sowohl bei der Oxidation in trockenen als auch in feuchten Atmosphären zu einer Verminderung der Oxidationskinetik.

6.1.4. Einfluss der Probendicke auf die Chromoxidbildung

Bei dem Probensortiment des Werkstoffs Chrom lagen 0,25, 0,5 und 1 mm dicke Proben vor, die für die Oxidationsexperimente mit Schleifpapier (1200er Körnung) vorbereitet wurden. Aufgrund der Schleifarbeiten variieren die Probendicken leicht. In der nachfolgenden Beschreibung wird daher die genaue Probendicke angegeben, da, wie sich zeigen wird, eine

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

Reduzierung der Probendicke starken Einfluss auf die Oxidationskinetik hat. Zusätzlich soll in diesem Abschnitt der Einfluss von Wasserdampf bei gleichzeitiger Variation der Probendicke veranschaulicht werden. Die Oxidationsexperimente konzentrieren sich auf den Sauerstoffpartialdruckbereich von 0,01 bis 1×10^{-4} bar. Es hat sich bereits in den vorangegangenen Versuchen gezeigt, dass in diesen atmosphärischen Bedingungen die unterschiedlichen Effekte sehr ausgeprägt sind. Anhand Abbildung 33 wird deutlich, dass in trockenen Atmosphären mit 1% molekularem Sauerstoff die Reduktion der Probendicke zu einer Erhöhung der Oxidationskinetik führt. Weiterhin verifiziert die Abbildung den bereits bekannten Effekt aus Kapitel 6.1.2., dass ein Hinzufügen von Wasserdampf zu einer trockenen Atmosphäre die Oxidationskinetik erhöhen kann, wenngleich der Effekt drastischer ausfällt, wenn die Sauerstoffaktivität in der trockenen Atmosphäre gering ist.

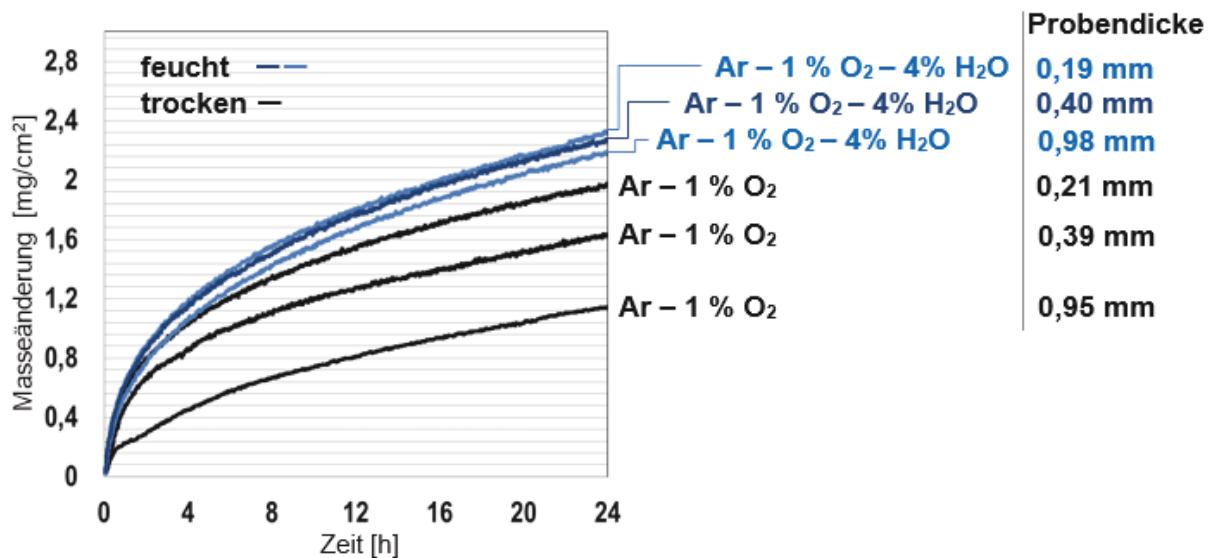


Abbildung 33: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von unterschiedlich dicken Chromproben oxidiert in Ar – 1 % O₂ + (4% H₂O) innerhalb von 24 h.

Eine weitere Absenkung des pO₂ auf einen Wert von 1×10^{-4} bar erhöht den Probendickeneffekt in Atmosphären mit Wasserdampf (s. Abbildung 34). Anhand der kinetischen Kurven der Proben oxidiert in Ar – 0,01% O₂ – 4% H₂O Atmosphäre wird deutlich, dass eine Verringerung der Probendicke weiter die Oxidationskinetik erhöht. Die höchste Oxidationsrate ergibt sich bei der dünnsten Probe, die in der feuchten Atmosphäre oxidiert wurde. Die geringste Massezunahme findet bei der trocken oxidierten 0,9 mm Probe statt. Interessant ist, dass die Unterschiede sehr beträchtlich sein können, was verwundert, da der Sauerstoffpartialdruck zwischen der trockenen Atmosphäre und der feuchten Atmosphäre kaum

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

zu unterscheiden ist. Eine bis zu 3,6-fache Erhöhung der absoluten Masseänderung nach 24h Oxidation kann die Folge der Variation der Probendicke bei gleichzeitiger Hinzugabe von Wasserdampf zur Oxidationsatmosphäre sein.

Grundsätzlich können nach der Oxidation der Chrom-Proben keine Ungewöhnlichkeiten erkannt werden. Weder plastische Deformation noch ungewöhnliche Oxidation der Proben konnte festgestellt werden.

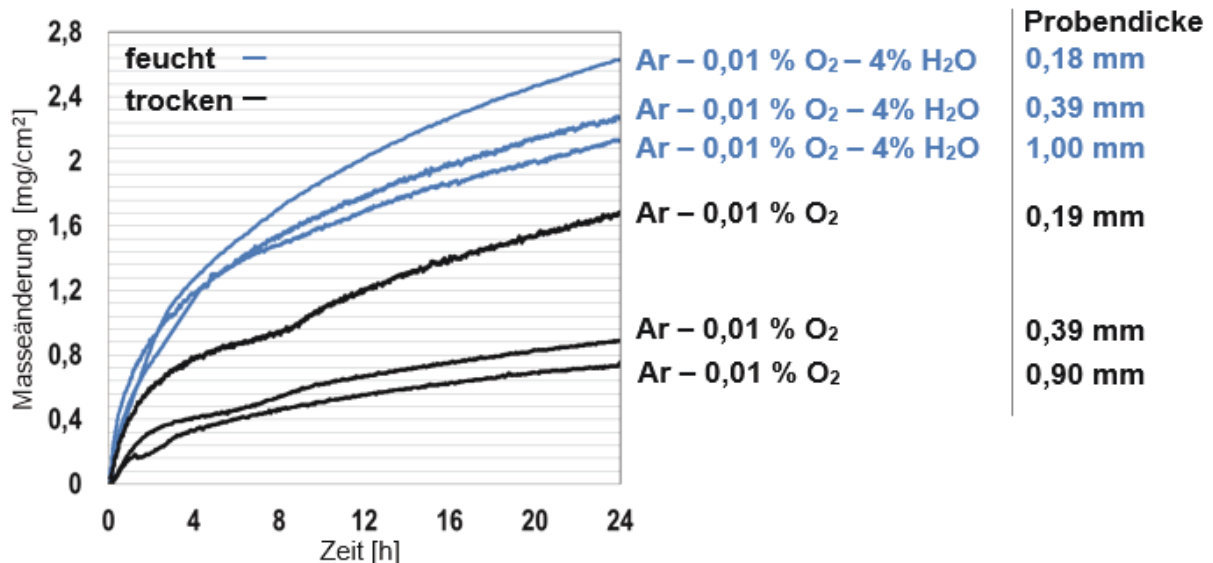


Abbildung 34: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von unterschiedlich dicken Chromproben oxidiert in Ar – 0,01 % O₂ + (4% H₂O) innerhalb von 24 h.

Resümee:

- (viii): Eine Reduktion der Probendicke führt zu einer Erhöhung der Oxidationskinetik.
- (ix): Der Probendickeneffekt ist in trockenen Atmosphären markanter als in wasserdampfhaltigen.
- (x): Je geringer der Anteil des molekular verfügbaren Sauerstoffs in wasserdampfhaltigen Atmosphären desto ausgeprägter ist der Probendickeneffekt.

6.1.5. Zyklisches Oxidationsverhalten

Mittels zyklischer Versuchsdurchführung können vielerlei Informationen über die Haftungseigenschaften der sich bildenden Oxidschicht gesammelt werden. Aufgrund der bereits durchgeführten Untersuchungen ist nun bekannt, dass Wasserdampf in den hier verwendeten Atmosphären eine Verbesserung der Haftung auf Chrom hervorrufen kann. Es sei

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

jedoch angemerkt, dass die Oxidation in feuchten Atmosphären zu ähnlichen Porenansammlungen an den Grenzflächen zum Substrat führt und den Haftungseigenschaften kaum einer höheren Haftungsfläche des Oxids zum Substrat zugeschrieben werden konnte. Dies ging aus den Querschliffuntersuchungen aus den vorangegangenen Kapiteln hervor. Die zyklischen Oxidationsexperimente beschränken sich auf 1000°C und den Atmosphären, die bereits in den vorangegangenen Kapiteln benutzt worden sind. Zusätzlich wurde eine Atmosphäre mit einem relativ hohem Wasserdampfgehalt (10%) und ohne molekularen Sauerstoff hinzugezogen, um zu überprüfen, wie weit die Haftungseigenschaften noch verbessert werden können. Nachfolgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der Oxidationstests. Im Rhythmus von zwei Stunden wurden die 1 mm dicken Proben aus dem heißen Bereich des Ofens geliftet, um sie nach einer Verweildauer von 15 Minuten erneut in die heiße Zone abzusenken. In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass nur eine Atmosphäre zu parabolischem Oxidschichtwachstum führt (rote Kurve). Dabei handelt es sich um die Ar – 1% O₂ – 4% H₂O-Atmosphäre, durch die eine schützende und gut haftende Oxidschicht auf dem Substrat aufwächst. Querschliffaufnahmen zeigen keine Unterschiede zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.2.

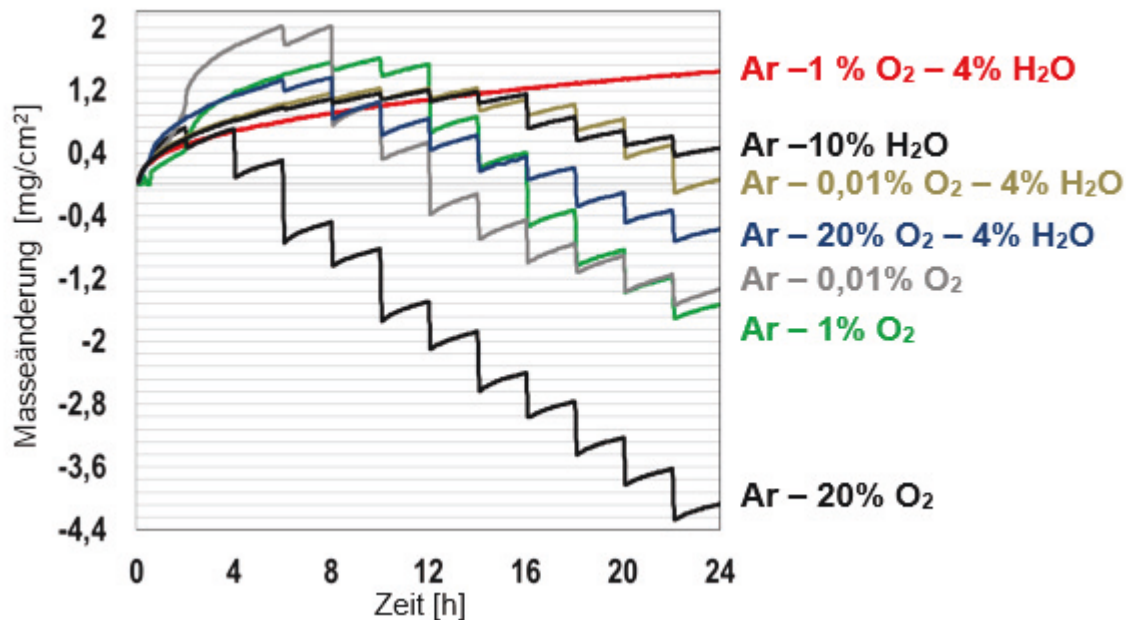


Abbildung 35: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung zyklischer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Chromproben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Das zweitbeste Oxidationsverhalten konnte bei Proben erzielt werden, die in feuchter Atmosphäre oxidiert wurden. Der molekulare Sauerstoffanteil betrug dabei 0,01%. Stabiler parabolischer Massezuwachs konnte bis zum vierten Zyklus detektiert werden. Ab dem fünften Zyklus (Stunde 10) wurde der Masseverlust durch die Abkühlung markanter. Auch die Probe, die in Ar – 10% H₂O, oxidiert wurde konnte keine schützende Oxidschicht aufrechterhalten. Das schlechteste Oxidationsverhalten zeigte die Probe, die in Ar – 20% O₂ oxidiert wurde (untere schwarze Kurve). Schon nach der ersten Abkühlphase verliert die Probe 1/3 der gebildeten Oxidschicht, was zu dem höchsten Masseverlust nach 24 stündiger (effektiv) Oxidation führte.

6.1.6. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen

Da in diesem Kapitel explizit reines Chrom untersucht wurde und Cr₂O₃ das einzig stabile Reaktionsprodukt darstellt, beschränken sich die diffraktometrischen Untersuchungen auf Spannungsmessungen der Oxidschicht. Aufgrund des oft beschriebenen Abplatzverhaltens kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb der Oxidschicht nach der Abkühlung Druckspannungen verbleiben. Sofern noch eine Oxidschicht auf den Proben nach der Abkühlung haften blieb, wurden, wie im Kapitel 5.3.3. beschrieben, Druckeigenstressungen gemessen. Die Höhe der ermittelten Spannungen wurden in die nachfolgende Tabelle 4 eingetragen.

Tabelle 4: Gemessene Eigenstressungen nach 24 stündiger isothermer und zyklischer Oxidation bei 1000°C unterschiedlich dicker Chromproben in unterschiedlichen Atmosphären. Änderung des Gitterebenenabstands gemessen um [116].

Atmosphäre	Probendicke	Ar - 20% O ₂	Ar - 1% O ₂	Ar - 0,01% O ₂	Ar - 0% O ₂
		Eigenstressung (GPa)			
trocken	0,25 mm	-x-	-0,832	-0,74	-x-
	0,5 mm	-x-	-0,596	-x-	-x-
	1 mm	-1,264	-0,525	-0,081	-x-
feucht (+4% H₂O)	0.25 mm	-x-	-0,543	-1,047	-x-
	0,5 mm	-x-	-0,916	-1,194	-x-
	1 mm	-1,113	-0,933	-1,312	-x-
feucht (+10% H₂O)	1 mm	-x-	-x-	-x-	-1,311
zyklische Oxidation					
trocken	1 mm	-x-	-0,695	-x-	-x-
feucht (+4% H₂O)	1 mm	-x-	-0,864	-x-	-x-

6.1. Oxidationsverhalten und legierungsübergreifende Auswirkungen

Diejenigen Proben, deren Oxidschicht komplett abgeplatzt ist, so dass keine Analyse der Spannungszustände möglich war, werden in der Tabelle mit -x- markiert. Beim Blick auf die Werte wird deutlich, dass sich durch das Wachstum von Chromoxid hohe Druckeigenstressungen bilden können. Die höchste gemessene Druckeigenstressung korreliert mit der dicksten Oxidschicht, die während der Oxidation in Ar – 0,01% O₂ – 4% H₂O auf einer 1 mm Probe gewachsen ist. Bis auf die Probe oxidiert in Ar – 20% O₂ sind tendenziell niedrigere Spannungswerte bei Proben nach der Oxidation in trockener Atmosphäre zu erkennen. Wie sich anhand der sehr unterschiedlichen Spannungswerte zeigt, ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten, die im Einzelnen genau zu betrachten sind. Diesbezüglich ist es sinnvoll, eine Einteilung der Spannungsvariation anhand der Atmosphäre, der Probendicke, der Oxidschichtdicke sowie des Wasserdampfgehalts vorzunehmen, da die Effekte dieser Versuchsrandbedingungen auf die Höhe der Spannungen gegenläufig sein können. Weiterhin zeigt sich, dass durch eine zyklische Versuchsdurchführung der Spannungswert bei gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur, Atmosphäre und Probendicke) um bis zu 32% abweichen kann, was jedoch nicht verwundert, da die Proben durch die immer wiederkehrende Variation der Temperatur einer erhöhten Belastung ausgesetzt sind.

Resümee:

- (xi): *Der pO₂ Effekt bei trockenen Atmosphären:* Durch die Senkung der Sauerstoffaktivität verringert sich die Oxidschichtdicke, die Oxidationskinetik sowie die Druckeigenstressungen innerhalb des Oxids.
- (xii): *Der pO₂ Effekt bei feuchten Atmosphären:* Durch die Senkung der Sauerstoffaktivität erhöht sich die Oxidschichtdicke, die Oxidationskinetik sowie die Druckeigenstressungen innerhalb des Oxids.
- (xiii): *Feuchte vs. trockene Atmosphären:* Die Oxidschichten gewachsen in feuchten Atmosphären zeigen tendenziell höhere Spannungswerte.
- (xiv): *Probendickeneffekt (trockene Atmosphäre):* Die Reduktion der Probendicke erhöht die Oxidationskinetik sowie die Oxidschichtdicke. Tendenzial erhöhen sich die Druckeigenstressungen innerhalb des Oxids mit abnehmender Probendicke.
- (xv): *Probendickeneffekt (feuchte Atmosphäre):* Die Reduktion der Probendicke erhöht die Oxidationskinetik sowie die Oxidschichtdicke. Tendenzial sinken die Druckeigenstressungen innerhalb des Oxids mit abnehmender Probendicke

6.2. Oxidationsverhalten von Ni-25Cr(-0,5Mn)

Die Herangehensweise bezüglich der Darstellung der experimentellen Versuchsergebnisse ist analog zu der Herangehensweise aus Kapitel 6.1. Beginnend mit dem Effekt des Sauerstoffpartialdrucks auf das Oxidationsverhalten werden einige ausgewählte Ergebnisse dargelegt, die der abschließenden Theorie bezüglich des Wasserdampfeinflusses dienlich sein sollen. Zusätzlich werden einige Aspekte aufgezeigt, die einen etwaigen Mikrolegierungseffekt auf das Oxidationsverhalten erklären sollen. Darüber hinaus zeigen Ergebnisse zu in-situ Gaswechselversuchen, welcher drastischen Einfluss der Wasserdampf auf die Mikrostruktur der sich bildenden Oxidschicht haben kann. Mit Hilfe dieser Experimente konnten weiterführende Theorien bezüglich des Wasserdampfeinflusses generiert werden. Vor Beginn der experimentellen Arbeiten standen fünf verschieden dicke Proben zur Verfügung (0,25, 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 [mm]).

6.2.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidbildung

Ni-25Cr

Aufgrund der gesammelten Daten zu reinem Chrom ist auch bei der Ni-25Cr Legierung ein Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Oxidationsverhalten zu erwarten. Aufgrund des recht hohen Chrom-Anteils in der Legierung kann bei isothermer Oxidation auch bei 1000°C davon ausgegangen werden, dass sich eine schützende Oxidschicht in Form von Cr₂O₃ bildet. Um zu klären welchen Effekt die Sauerstoffaktivität hat, wurden, analog zu den Versuchen aus Kapitel 6.1.1., unterschiedliche trockene Atmosphären verwendet, die Kinetik der Oxidation über die Thermogravimetrie zu ermitteln. Der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Atmosphäre wurde von 0,2 zu 0,01 und schließlich zu 1×10^{-4} bar in unterschiedlichen Oxidationsexperimenten abgesenkt. Die Oxidationsdauer betrug auch hier 24 h. Nachfolgende Abbildung 36 zeigt die ersten Resultate zur Oxidationskinetik der isotherm oxidierenden 1,5 mm dicken Proben. Deutlich zu erkennen ist die Erhöhung der Oxidationskinetik sobald die Sauerstoffaktivität vermindert wird. In dieser Messreihe ist die höchste Oxidationskinetik bei der Probe aus dem Experiment in Ar – 0,01% O₂ zu erkennen. Verwunderlich ist die im Vergleich zu den reinen Chrom-Proben umgekehrte Tendenz, die im Resümee (i) beschrieben wurde. Hier erhöht sich die Oxidationskinetik bei Senkung des Sauerstoffpartialdrucks. Weiterhin interessant ist, dass im Vergleich zu reinem Chrom die Oxidationskinetik moderater verläuft und die Oxidschichthaftung erhöht wurde. So veranschaulicht Abbildung 37 drei Proben nach der Oxidation. Die zugehörige Oxidationskinetik kann der Abbildung 36

entnommen werden. Aufgrund der bereits präparierten Querschliffflächen sind die Proben halbiert. Dabei sind die oberen Hälften jeweils im Ursprungszustand. Wie man in erster Näherung anhand der makroskopischen Aufnahmen erkennen kann, verblieb nach der Abkühlung die gesamte Oxidschicht auf den Proben. Sofern keine Änderungen zu beobachten sind, werden im weiteren Verlauf keine weiteren Übersichtsaufnahmen in die Ergebnisdarstellung aufgenommen.

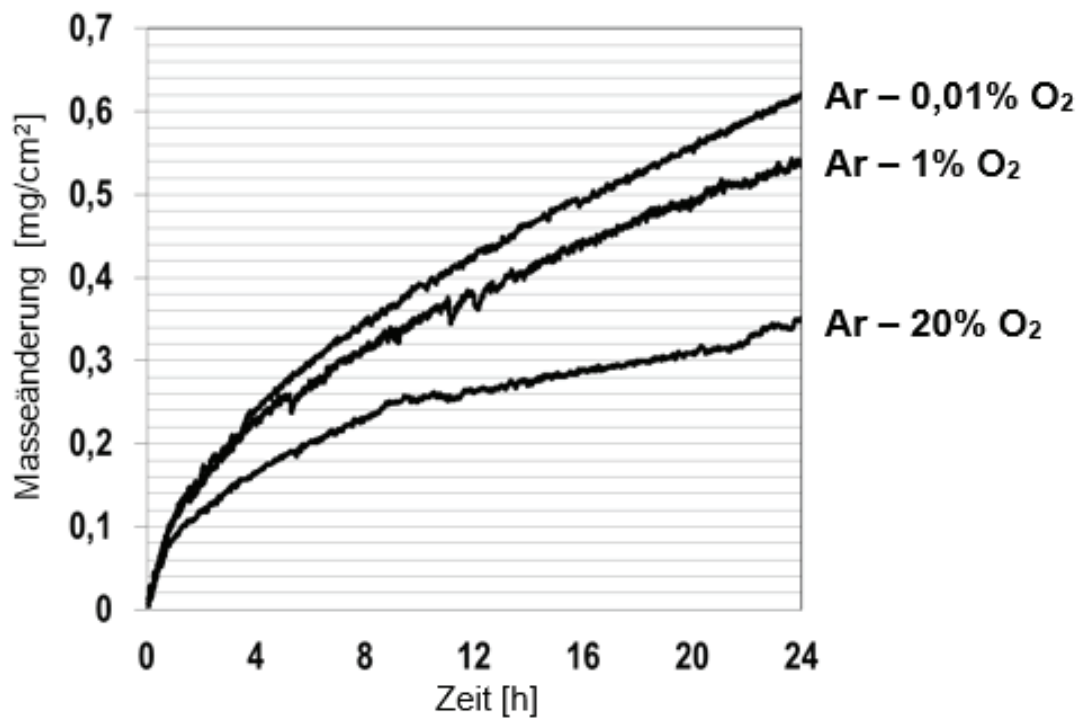


Abbildung 36: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen trockenen sauerstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h.

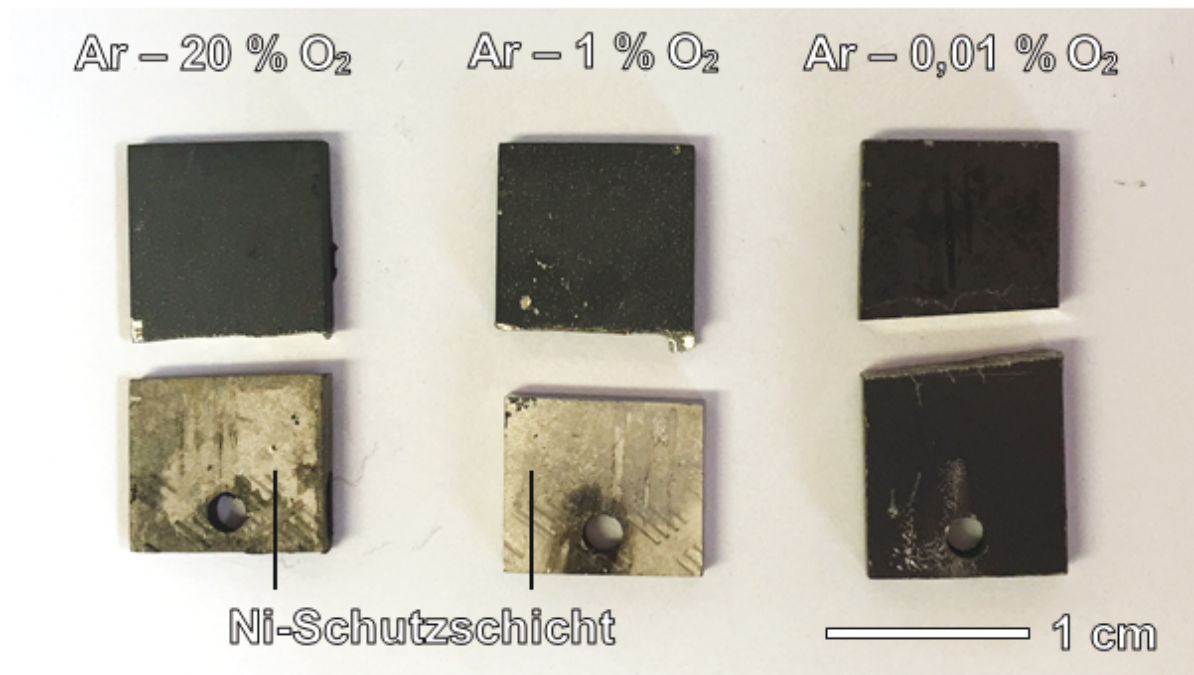


Abbildung 37: Makroskopische Aufnahme oxidierter und für Querschliffuntersuchungen vorbereitete 1,5 mm dicke Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in verschiedenen Atmosphären.

Betrachtet man die Oberflächen mittels REM können auf der Probe oxidiert in Ar – 20% O₂ kleinere Abplatzungen mit einem Durchmesser bis zu 30 µm festgestellt werden (Abbildung 38 a) sowie Detailaufnahme (ii)). Des Weiteren ist eine klar abgrenzbare Kornstruktur in Abbildung 38 a) (i) zu erkennen. Die größten gemessenen Körner können mit einem Durchmesser von 4 µm angegeben werden. Durch die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks auf 0,01 bar verfeinert sich die Kornstruktur (Abbildung 38 b). Die Oxidschicht wurde unbeschadet vorgefunden. Die Korngröße der abgrenzbaren Oxidkörner kann mit 1,7 µm angegeben werden. Eine weitere Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks auf 1×10^{-4} bar hatte zur Folge, dass sich die oberflächliche Korngröße weiter verfeinert (Abbildung 38 c) (iii)). Die mittlere Korngröße an der Oberfläche kann mit 400 nm angegeben werden. Auch bei dieser Probe konnten keine Abplatzungen gefunden werden.

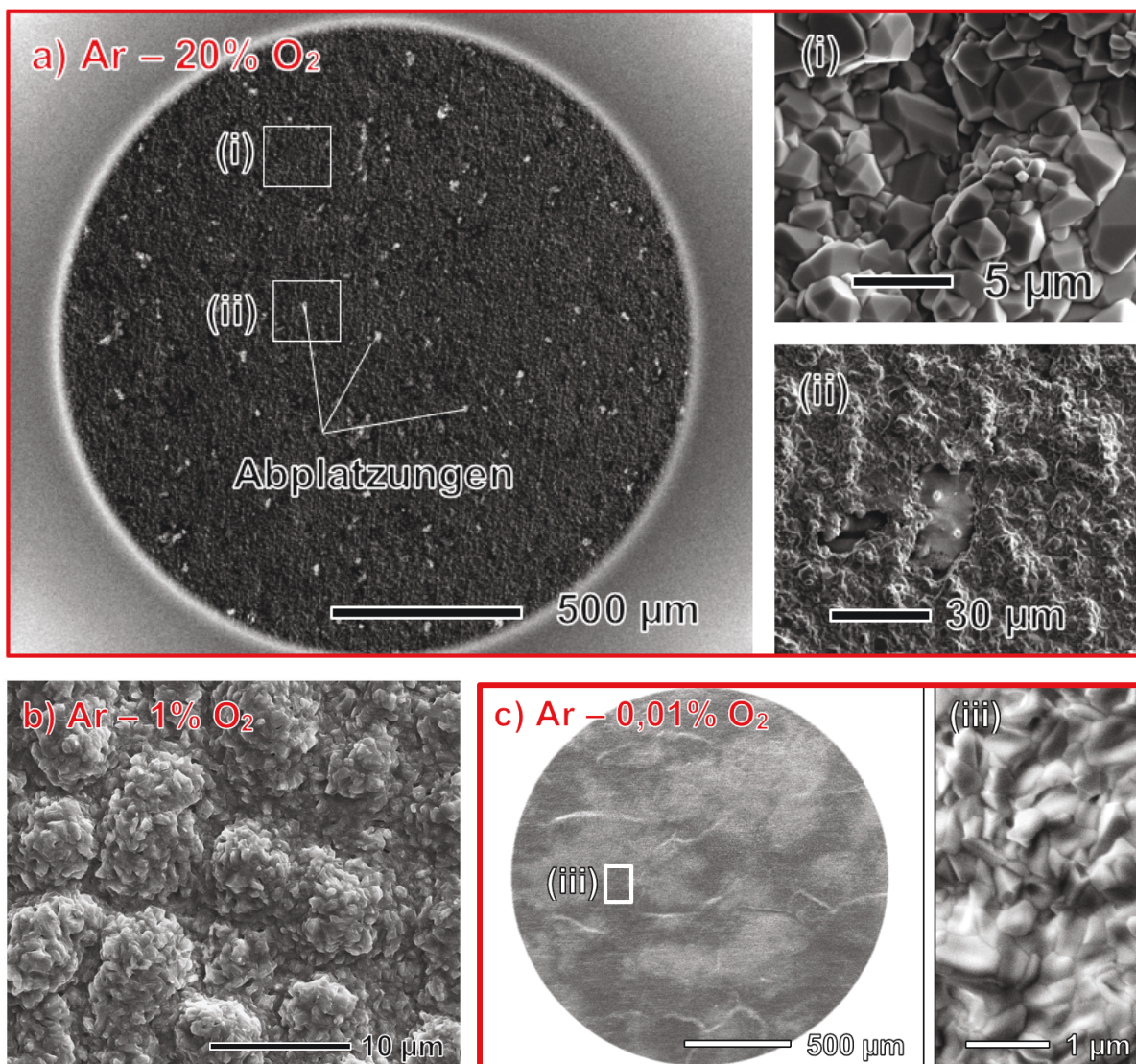
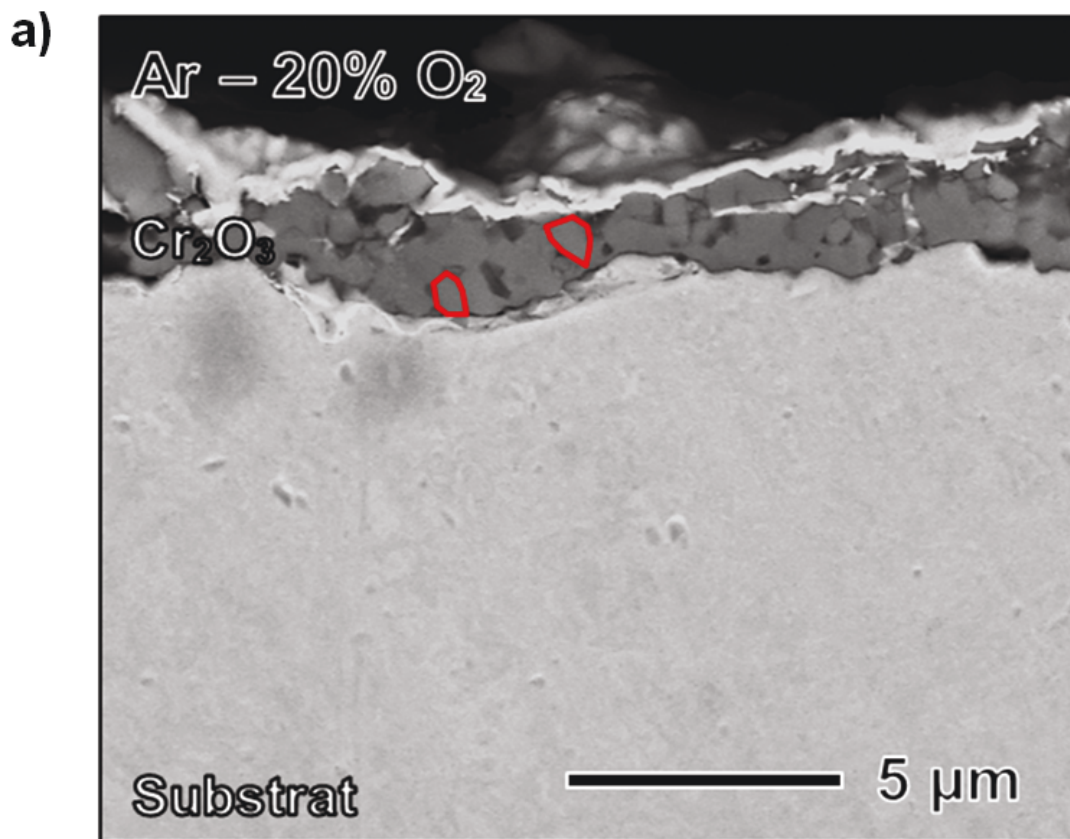


Abbildung 38: REM Oberflächenaufnahmen oxidierter 1,5 mm dicken Chromproben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in unterschiedlichen trockenen Atmosphären. a) Ar – 20% O₂, b) Ar – 1% O₂ und c) Ar – 0,01% O₂.

Vergleicht man die Querschliffe (Abbildung 39) aller drei Proben, zeigt sich, dass die Oxidschichten gewachsen in Ar – 20 % O₂ sowie Ar – 1% O₂ eine schlechtere Oxidschichthaftung aufweisen im Vergleich zur gebildeten Schicht in Ar – 0,01% O₂. Durch die Polierarbeiten kam es zu deutlichen Ausbrüchen innerhalb der Oxidschicht (s. Abbildung 39 a) und b)). Die Oxidkorngröße der in Ar – 20% O₂ sowie der in Ar – 1%O₂ oxidierten Proben ist vergleichbar mit der Korngröße aus den Oberflächenuntersuchungen aus Abbildung 38. Zur Vereinfachung wurden einige Oxidkörner innerhalb der Oxidschichten rot markiert. Bei allen Proben sind sporadisch Poren an der Substrat/Oxid-Grenzfläche sowie innerhalb der Oxidschicht zu erkennen. Auffällig ist, dass sich die Poren bei der Probe oxidiert in Ar – 0,01% O₂ vorrangig in der Nähe der Substrat/Oxid-Grenzfläche bilden (Abbildung 39 c)). Die dickste

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Oxidschicht bildet sich durch die Oxidation in Ar – 0,01% O₂ (Abbildung 39 c)). Des Weiteren fällt bei dieser Probe auf, dass die Korngröße innerhalb der Oxidschicht stark variiert. Bei genauerer Betrachtung erkennt man drei Regionen mit unterschiedlich großen Körnern und Kornformen. Direkt an der Substrat/Oxid-Grenzfläche sind die größten noch identifizierbaren Körner mit einem gemittelten Durchmesser von 500 nm in globular/sphärischer Ausprägung zu finden. In folgender Abbildung 39 ersichtliche Körner sind zunehmend lamellar in ihrer Struktur. Die Länge der Oxidkörner variiert deutlich, wobei die größten Körner bis zu 1,8 µm lang werden können. In Nähe der Oxid/Gas-Grenzfläche kann man einen Übergang erkennen. In diesem Areal ist die Form der Oxidkörner globular.



Bilder b) und c) auf folgender Seite

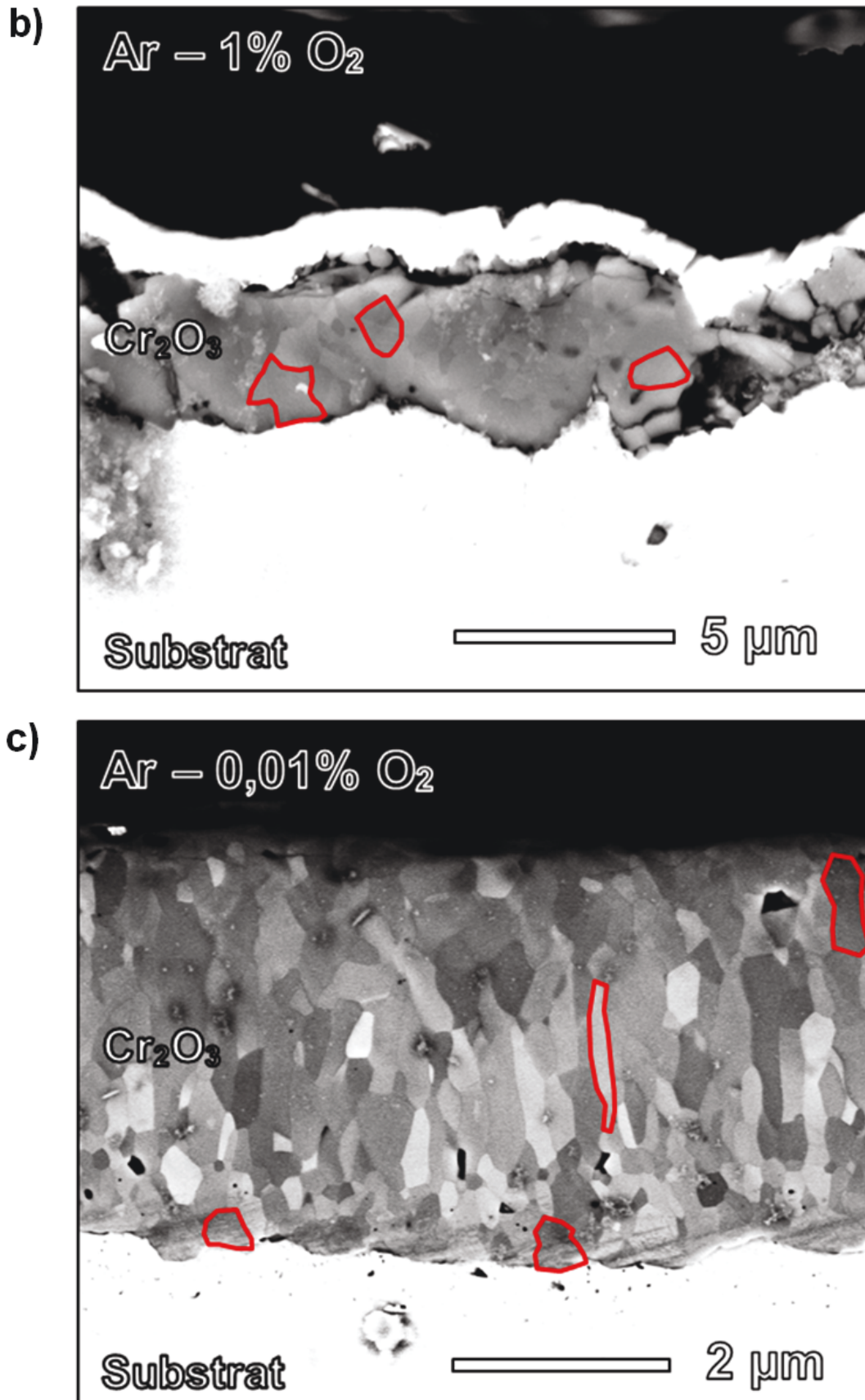


Abbildung 39: REM Querschliffaufnahmen oxidiertes 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in verschiedenen trockenen Atmosphären. a) Ar - 20% O₂ b) Ar - 1% O₂ c) Ar - 0,01% O₂.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Wie die Vorversuche zu reinem Chrom gezeigt haben, hat Wasserdampf und Wasserstoff erheblichen Einfluss auf das Oxidationsverhalten. Teil dieses Einflusses sind Unterschiede, die anhand der Oxidmorphologie identifiziert werden können. Um die Systematik hinter dem Einfluss ersichtlich zu machen, wurden im weiteren Verlauf trockene Gasmixturen mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken eingesetzt. Die Oxidationsexperimente orientieren sich dabei an Sauerstoffpartialdrücken, die auch durch H_2/H_2O -Gasmixturen einstellbar sind, sodass im späteren Verlauf einige Unterschiede speziell zum Wasserdampfeffekt abgeleitet werden können. Durch CO/CO_2 -Gasmischungen konnte ein p_{O_2} -Bereich zwischen 3×10^{-14} und $8,6 \times 10^{-16}$ bar eingestellt werden. Die nachfolgende Abbildung 40 zeigt die resultierenden kinetischen Kurven zu den Oxidationsexperimenten in Ar – 1% CO – 2% CO_2 sowie Ar – 3% CO – 1% CO_2 . Weiterhin ersichtlich ist, dass eine Senkung des Sauerstoffpartialdrucks um den Faktor 100 zu einer Reduktion der Oxidationskinetik führt. Dabei ist die Kinetik der unteren Kurve vergleichbar mit der höchsten Massezunahmekurve (Ar – 0,01% O_2 aus Abbildung 36). Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die umgekehrte Tendenz bei diesen Oxidationsversuchen bezüglich des p_{O_2} -Einflusses vorherrscht. Mit abnehmendem p_{O_2} sinkt die Kinetik der Oxidation.

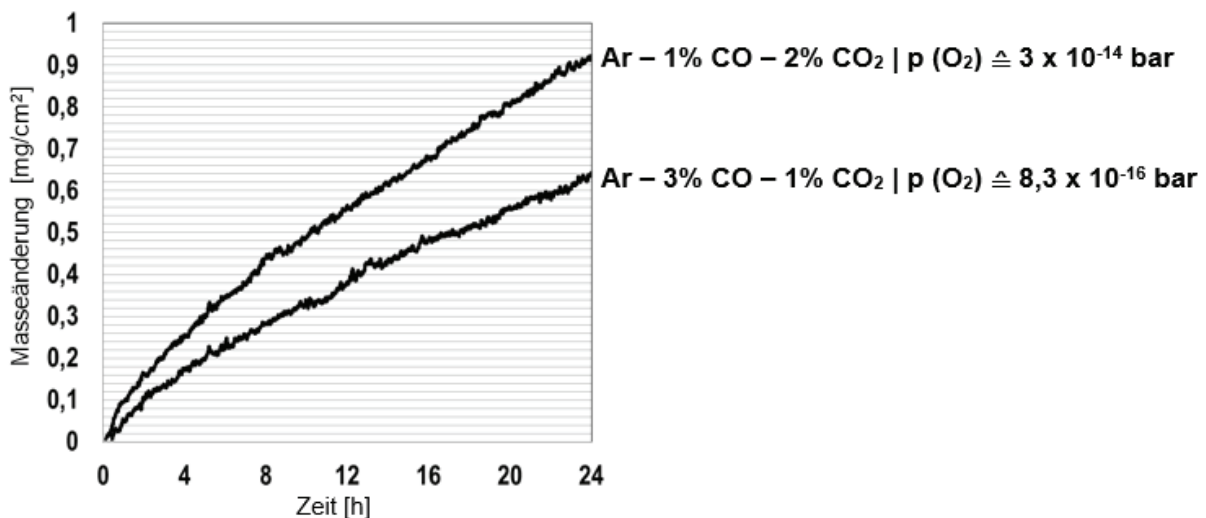


Abbildung 40: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen trockenen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Passend zur Abbildung 40, kann anhand der folgenden Abbildung 41 die Oxidschichtmorphologie der in CO/CO_2 -Atmosphären oxidierten Proben untersucht werden. Es ist erkennbar, dass sich durch die Oxidation in Ar – 1% CO – 2% CO_2 eine feinstrukturierte

lamellare Oxidmikrostruktur bildet. Die durchschnittliche Oxidkornlänge sowie Oxidkornbreite betragen 750 nm und 150 nm. Oxidieren die Proben in Ar – 0,01% O₂ bilden sich an der Grenzfläche zum Substrat vorwiegend globular/sphärische Oxidkörner mit einer mittleren Größe von 300 nm. Insgesamt führt die Oxidation durch die Veränderung des CO/CO₂-Verhältnisses zu leicht veränderter Mikrostruktur (Abbildung 41 b) unten links). Durchschnittlich beträgt die Länge der Oxidkörner 600 nm. Weiterhin zeigen beide Querschliffaufnahmen (jeweils links unten und oben) neben großen Poren an der Substrat/Oxid-Grenzfläche feinverteilt extrem kleine Poren innerhalb der Oxidschicht, mit einer durchschnittlichen Größe von 75 nm, wenngleich die Poren der Oxidschicht unten links mit durchschnittlich 100 nm etwas größer und vermehrt an der Oxid/Gas-Grenzfläche zu finden sind. Darüber hinaus zeigen Oberflächenaufnahmen eine knötchenähnliche Struktur mit Poren sowie Whisker (Abbildung 41 (i) und (iii)). Im gekippten Zustand kann das Ausmaß der Whiskerbildung den zwei unterschiedlichen Proben zugeordnet werden (Abbildung 41 (ii) und (iv)). Dabei wächst eine deutlich höhere Anzahl von Whisker sowie eine dickere Oxidschicht auf der Probe die in Ar – 1% CO – 2% CO₂ oxidiert wurde, was zum Bild der Oxidationskinetik und der absoluten Massezunahme (Abbildung 40) passt.

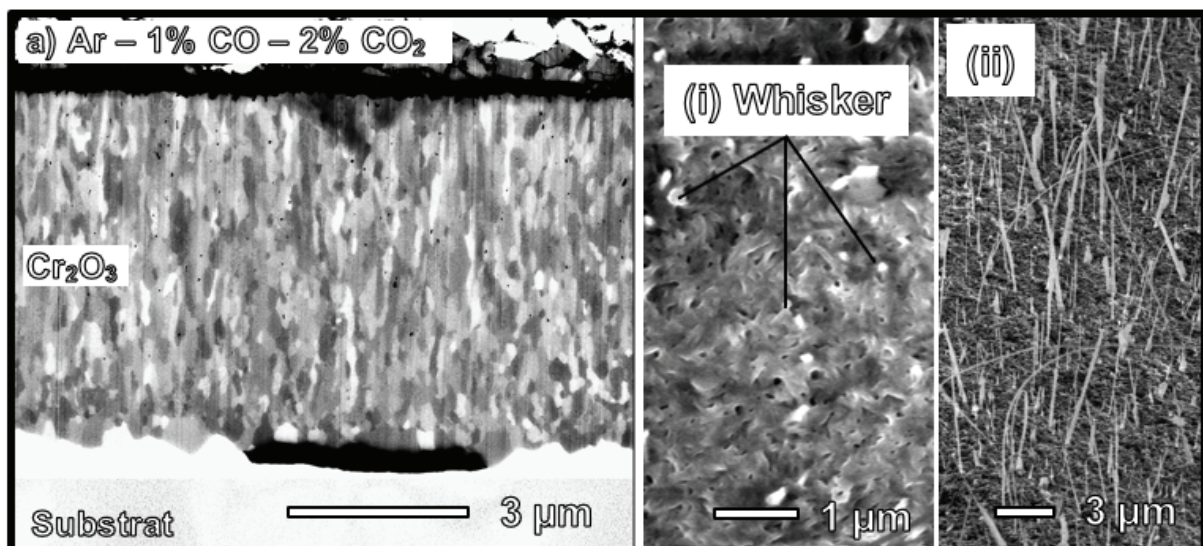


Bild b) auf folgender Seite

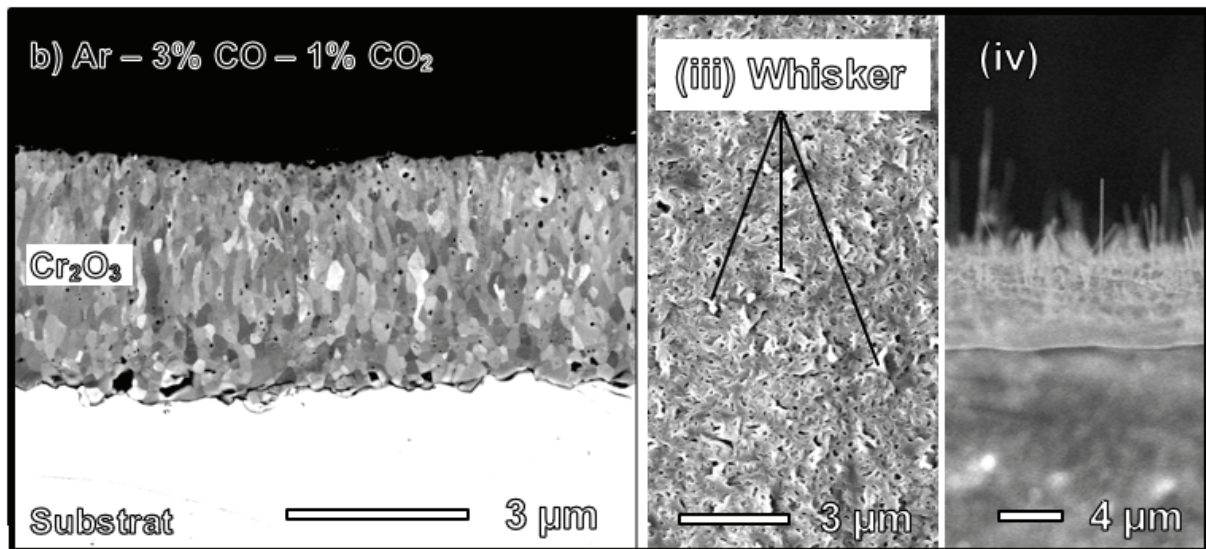


Abbildung 41: REM Querschliff- (jeweils links) und Oberflächenaufnahmen (i, ii, iii und iv) oxidierte 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in verschiedenen trockenen Atmosphären. a) Ar – 1% CO – 2% CO₂ und b) Ar – 3% CO – 1% CO₂

Um die Struktur der Whisker aus Abbildung 41 (ii) und (iv) näher zu untersuchen wurde mittels FIB-Technologie und Mikromanipulatoren ein Einkristall von der Oberfläche der oben beschriebenen Probe (Oxidationsexperiment Ar – 1% CO – 2% CO₂) entnommen. Abbildung 42 a) zeigt eine Übersichtsaufnahme des durchschnittlich 200 nm dicken Whiskers, aufgenommen mithilfe des Transmissionselektronenmikroskops. Die Mikrostruktur des Einkristalls ist in Abbildung 42 c) ersichtlich. Wie sich in Abbildung 42 b) zeigt, sind die Kontrastunterschiede auf leichte Gitterverzerrungen innerhalb des Kristalls zurückzuführen. Über den gesamten Kristall und abhängig vom einfallenden Elektronenstrahl konnte nur eine Orientierung dem Whisker zugeordnet werden.

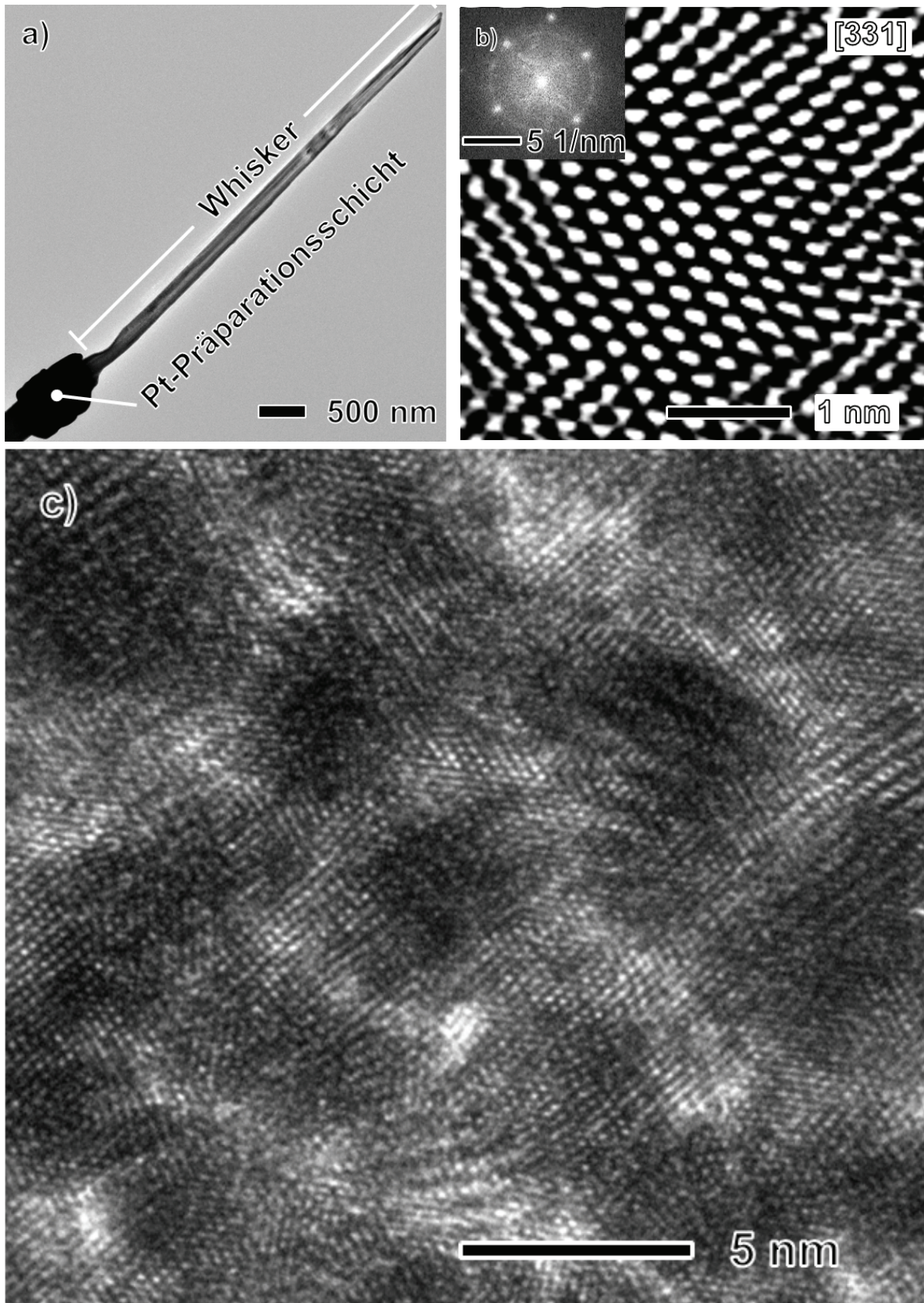


Abbildung 42: TEM Untersuchung eines Einkristalls gewachsen auf der Oxidschicht einer 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe innerhalb von 24 Stunden in Ar – 1% CO – 2% CO₂ bei 1000°C: a) Übersichtsaufnahme, b) Detailansicht zur [331] Orientierung und c) atomare Auflösung der Mikrostruktur.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Da die Whisker in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre gewachsen sind und der Einbau dieses Elements wahrscheinlich ist, wurden EDX Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Messungen sind in Abbildung 43 illustriert. Wie sich im oberen Bild zeigt, besteht der Whisker vorrangig aus Sauerstoff, Chrom und Kohlenstoff. Da die Informationen des Kohlenstoffs auch als Hintergrundstrahlung auftreten, wurde die qualitative EDX-Messung benutzt, quantitativ die Mengenverteilung der Elemente zu bestimmen. Die Korrektur der unterschiedlichen Intensitäten für die verschiedenen charakteristischen Röntgenspektrallinien wurde mittels Cliff-Lorimer Korrekturfaktor vorgenommen. Dahin gehend zeigen die unteren Bilder die zugehörige Verteilung der Elemente. Zunächst fällt auf, dass der Kristall weitestgehend homogen aus Sauerstoff und Chrom besteht. Im Randbereich ist eine minimale Anreicherung von Sauerstoff (Bild links) und eine deutliche Anreicherung von Kohlenstoff (Bild rechts) ersichtlich. An diesem Punkt müssen einige Annahmen getroffen werden, um die Unterschiede in der Verteilung der Elemente adäquat beschreiben zu können. Anders als das Bild unten rechts suggeriert, ist davon auszugehen, dass die gesamte Oberfläche des Whiskers eine Kohlenstoffanreicherung zeigen müsste. Etwa in der Bildmitte hat der Kristall, sofern von einem runden Querschnitt auszugehen ist, den maximalen Querschnitt. Von dort aus nimmt die Dicke des durchstrahlenden Volumenkörpers in Richtung links und rechts weiter ab. In Richtung Kristalloberfläche (Außenfläche) ist die Intensität der Röntgenstrahlung, die vom Kohlenstoff kommt, fast ungestört, sodass hier die korrekte Anreicherung gemessen werden kann. Die klar abgrenzbare Linie der Kohlenstoffanreicherung deutet weiter darauf hin, dass das Element zwar an der Oberfläche vorhanden ist, eine Anreicherung bzw. hat ein nennenswerter Einbau in das Chromoxid aber nicht stattgefunden. Somit kann von Adsorption jedoch nicht Diffusion des Kohlenstoffs ausgegangen werden.

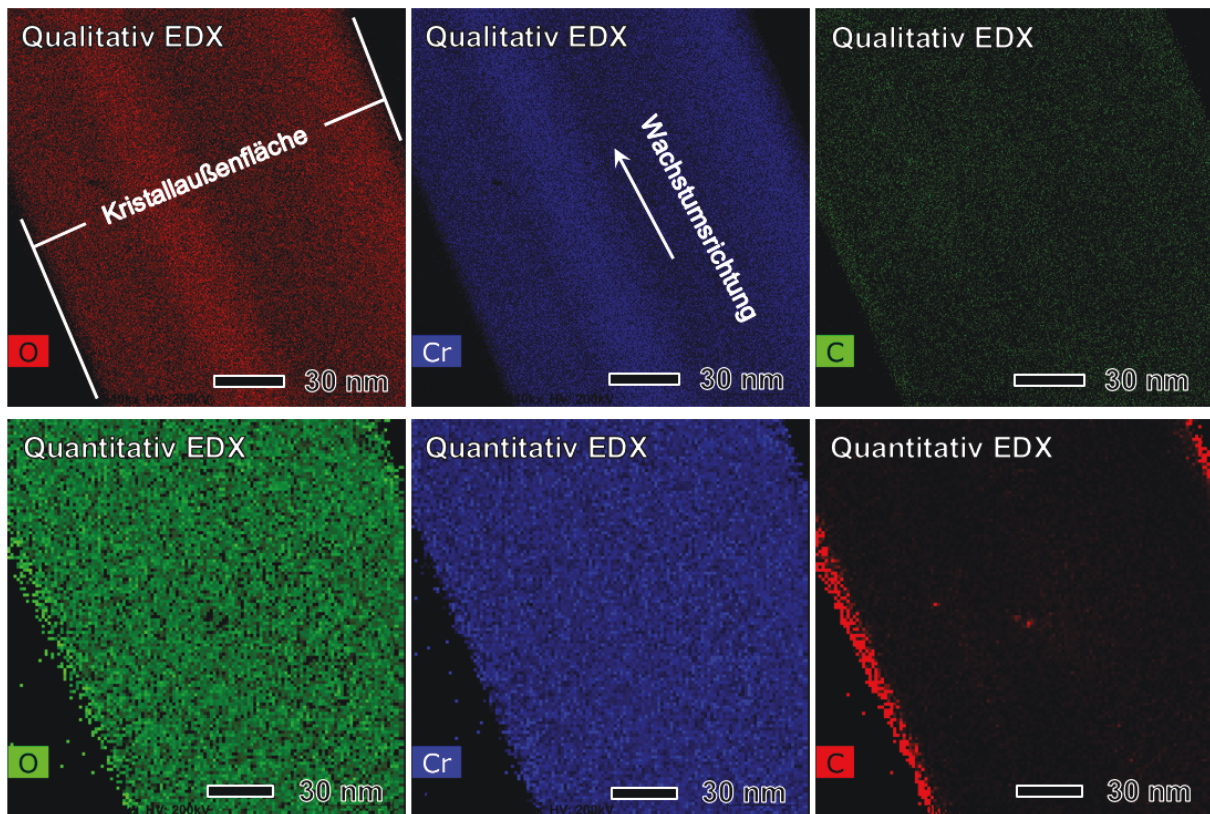


Abbildung 43: TEM qualitative und quantitative EDX Analyse eines Einkristalls gewachsen auf der Oxidschicht einer 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe innerhalb von 24 Stunden in Ar – 1% CO – 2% CO₂ bei 1000°C.

Resümee:

- (xvi): Eine Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks in Ar – O₂-Atmosphären bis zu 1×10^{-4} bar führt zu einer höheren Oxidationskinetik und zu einer feineren Oxidmikrostruktur sowie zu einer kolumnaren Struktur in der Nähe der Oxid/Gas-Grenzfläche.
- (xvii): Die umgekehrte Tendenz zu xvi konnte bei Oxidationsexperimenten in CO/CO₂-Atmosphären beobachtet werden. *Anmerkung zur Mikrostruktur nach der Oxidation in CO/CO₂-Atmosphären:* Eine Senkung des pO₂ führt anders als bei den Ar – O₂ Gasgemischen zur Vergrößerung der Oxidmikrostruktur sowie zu höherer Porendichte in der Nähe der Oxid/Gas-Grenzfläche.
- (xviii): Eine Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer Verbesserung der Oxidschichthaftung.

6.2.2. Einfluss von Wasserdampf auf die Oxidbildung

Aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel 6.1.2. ist zu erwarten, dass Wasserdampf einen hohen Einfluss auf die Oxidationskinetik, die Oxidmikrostruktur und möglicherweise auch auf die Haftungseigenschaften bei diesem Legierungssystem hat. Abbildung 44 zeigt die registrierten Masseänderungsverläufe der Oxidationsexperimente in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Im Vergleich zu den Oxidationsversuchen aus dem vorangegangenen Kapitel (6.2.1.) ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks erhöht die Oxidationskinetik (zum Vergleich wurden die bereits beschriebenen Kurven aus dem vorigen Kapitel in die Abbildung 44 eingefügt, i.e. schwarze Kurven). Beim Vergleich mit den trockenen Atmosphären zeigt sich, dass das Hinzufügen von 4% H₂O zum Testgas eine Verringerung der Oxidationskinetik bedeutet. Besonders drastisch zeigt sich diese Tendenz bei den Proben oxidiert bei einem pO₂ von 1×10^{-4} bar.

Auf den Bildern der Querschliffuntersuchungen (Abbildung 45 oben) ist zu erkennen, dass sich durch die Oxidation in den unterschiedlichen Atmosphären Oxidkörner bilden, die zu allen bislang vorgestellten Oxidschichten vergleichbar sind und eine globulare/sphärische Form aufweisen. Poren verteilen sich innerhalb der Oxidschicht in der Nähe der Substrat/Oxid-Grenzfläche. Die größten Oxidkörner wachsen auf der in Ar – 0,01% O₂ – 4%H₂O oxidierten Probe (mittlere Breite 1 µm und mittlere Höhe: 1,2 µm). Im direkten Vergleich wird deutlich, dass die Größe der Oxidkörner, geformt durch die Oxidation in Ar – 1% O₂ – 4%H₂O, durchschnittlich kleiner sind (mittlere Breite 0,6 µm und mittlere Höhe: 0,9 µm). Zu den einzelnen Proben zugehörige Oberflächenaufnahmen sind in Abbildung 45 jeweils unterhalb der Querschliffaufnahmen dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die klar abgrenzbaren Körner bei allen drei Oberflächenaufnahmen. Wie in dem mittleren unteren Bild erkennbar, können Risse, die auf Spannungen zurückzuführen sind, auf der Oberfläche gefunden werden. Ein weiteres Indiz für verspannte Oxidschichten ist im Querschliffbild oben rechts zu erkennen. Durch hohe Spannungen innerhalb der Oxidschicht nach der Oxidation in Ar – 0,01% O₂ – 4%H₂O kommt es in oberflächennahen Regionen zu Abplatzungen. Ein etwas anderes Bild zeigt sich bei der Probe oxidiert in Ar – 1% O₂ – 4%H₂O (Abbildung 45 oben links). Durch die Spannungen löst sich partiell die Oxidschicht vom Substrat.

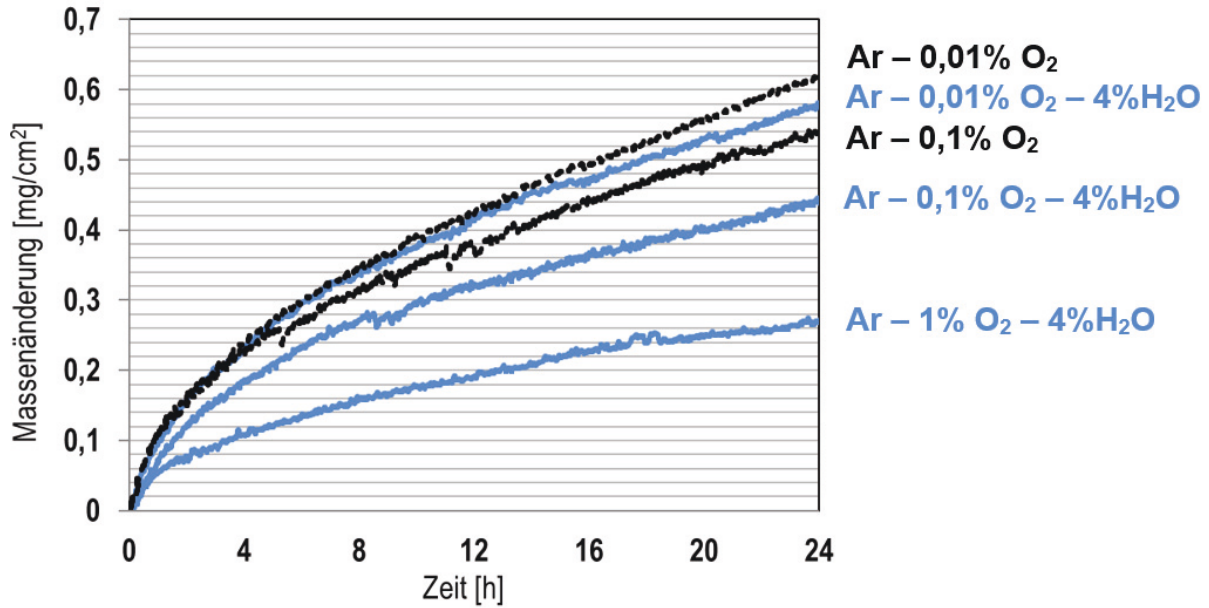


Abbildung 44: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen feuchten sauerstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h.

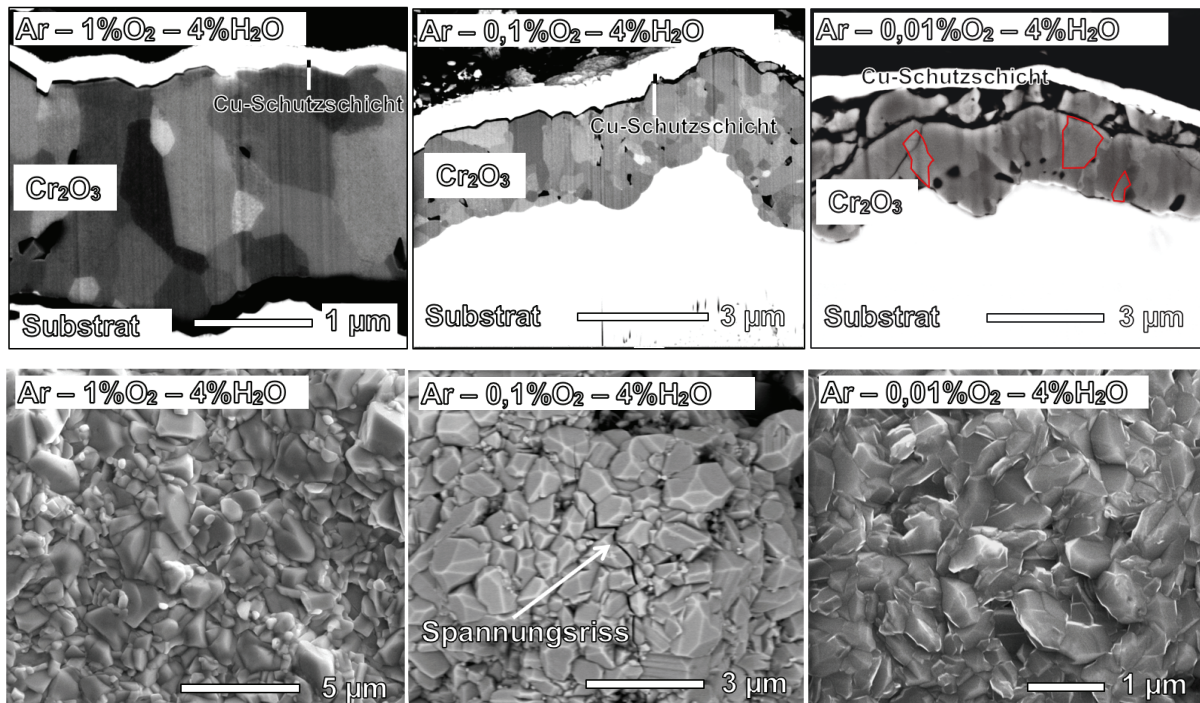


Abbildung 45: REM Querschliff- (jeweils oben) und Oberflächenaufnahmen (unten) oxidierter 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in verschiedenen feuchten Atmosphären.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Das Hinzufügen von Wasserdampf zu den Atmosphären mit einem p_{O_2} von 0,01 bis 1×10^{-4} bar führt zu einer Kornvergrößerung innerhalb der Oxidschicht. Diese Unterschiede sind sehr deutlich, wenn man die Querschliffbilder aus Abbildung 45 mit denen aus Abbildung 39 des vorigen Kapitels vergleicht. Es sollte berücksichtigt werden, dass annähernd der gleiche Sauerstoffpartialdruck für die Oxidationsexperimente ausgewählt wurde. Scheinbar ist der hinzugefügte Wasserdampf kontraproduktiv bezüglich der Bildung neuer Oxidkörner. So kann gemutmaßt werden, dass der Wasserdampf in speziell dieser atmosphärischen Zusammensetzung die Nukleation neuer Körner hemmt. Um den Effekt von Wasserdampf genauer zu identifizieren, wurden in der folgenden Versuchsreihe Oxidationsexperimente in Atmosphären ohne molekularen Sauerstoff mit unterschiedlich hohen Wasserdampfanteilen unternommen. Durch das Hinzufügen von Wasserdampf zum Argonstrom ergeben sich Sauerstoffpartialdrücke im Bereich von $6,3 \times 10^{-7}$ und $1,5 \times 10^{-6}$ bar.

Die Oxidation in Wasserdampfatmosphären ohne molekularen Sauerstoff verringert die Oxidationskinetik. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Anteil an Wasserdampf als zusätzlicher Einflussfaktor betrachtet werden muss. Erhöht man den Wasserdampfanteil von 2% auf 7% verringert sich die Massezunahme nach 24 stündiger Oxidation um annähernd die Hälfte (Abbildung 46 obere und untere Kurve).

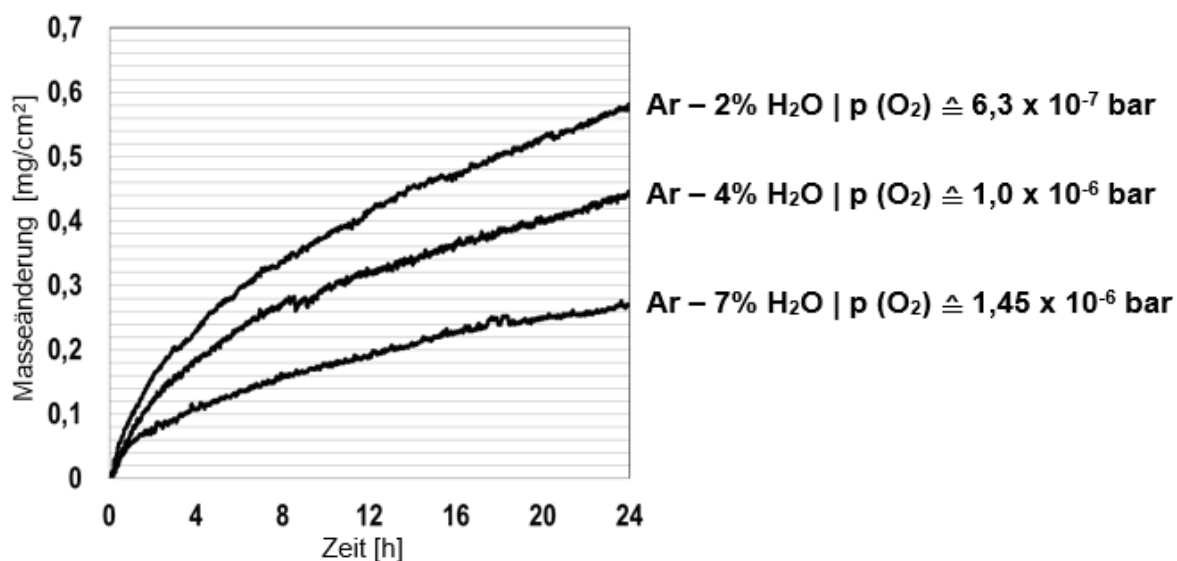


Abbildung 46: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

Nachfolgende Abbildungen zeigen REM-Analysen der Probe oxidiert in Ar – 2% H₂O. Die ersichtliche Mikrostruktur ist repräsentativ für die Proben, die in Testgasen mit verschiedenen Wasserdampfsättigungen oxidiert wurden. Durch die Oxidation in den Atmosphären aus Abbildung 46 ergaben sich innerhalb der Testreihe kaum identifizierbare Unterschiede. Daher werden im weiteren Verlauf nur markante Unterschiede näher erläutert. Anhand des Querschliffes aus Abbildung 47 (oben links und rechts) kann die sehr feine Mikrostruktur der Oxidschicht erkannt werden. Wie auch schon bei den CO/CO₂-Oxidationsexperimenten wächst die kolumnare Struktur der Oxidschicht auf einer sphärisch/globularen ersten Schicht auf. Zusätzlich zeigt die vergrößerte Ansicht (Abbildung 47 oben rechts), die sehr feine Mikrostruktur nahe der Oxid/Gas-Grenzfläche. Kleinere Poren (mittlerer Durchmesser von 60 nm) sind vorrangig in geringer Anzahl im Bereich der Oxid/Gas-Grenzfläche zu finden. In Abbildung 47 unten sind zur Probe zugehörige Oberflächenaufnahmen zu erkennen. Ähnlich zu den CO/CO₂-Experimenten, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurden, können auch hier die an Knoten erinnernden Strukturen mit oberflächlichen Poren erkannt werden. Darüber hinaus zeigen die Proben aus diesen Oxidationsexperimenten eine Vielzahl von Whiskern, die spätestens beim Verkippen der Probe im Rasterelektronenmikroskop ersichtlich werden. Ab hier stellt sich die Frage, ob eine weitere Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks zusätzlich die Oxidmikrostruktur verändern kann.

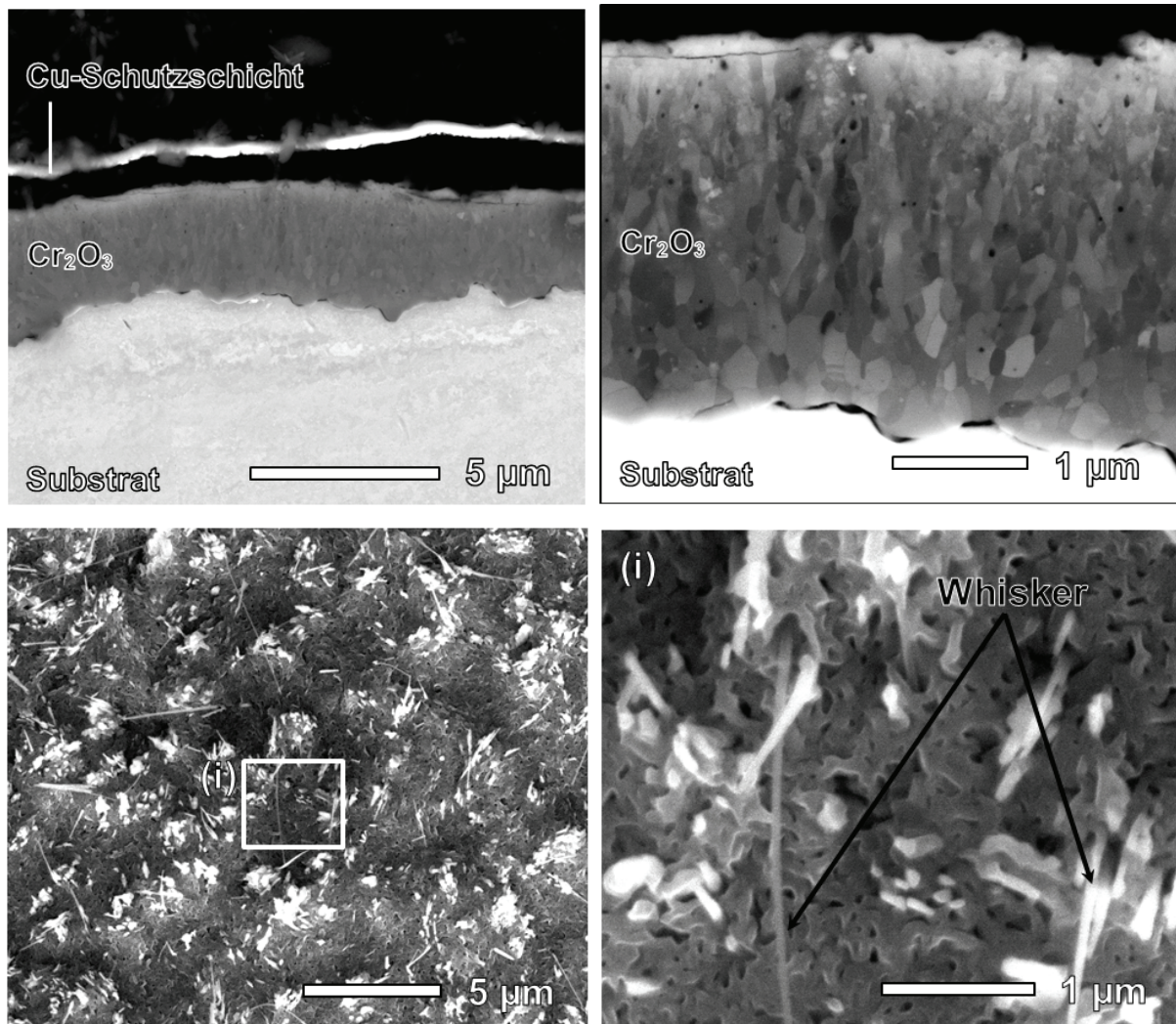


Abbildung 47: REM Querschliff- (jeweils oben) und Oberflächenaufnahmen (unten) oxidierter 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 2% H₂O.

Abbildung 48 zeigt deutlich, dass unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen die Absenkung des p_{O_2} relativ drastische Auswirkungen auf die Oxidationskinetik haben kann. Entscheidend sind hier die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Spezies innerhalb der Atmosphäre. Sobald jedoch der Wasserdampfanteil innerhalb der Atmosphäre reduziert wird, werden die Effekte durch eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks deutlicher und zeigen, dass eine Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich ab $4,5 \times 10^{-14}$ bar zunächst die Oxidationskinetik reduziert. Interessant ist das höhere Sauerstoffpartialdrücke, ausgehend von Ar – H₂O-Atmosphären aus Abbildung 46, tendenziell niedrigere Wachstumskinetik generieren.

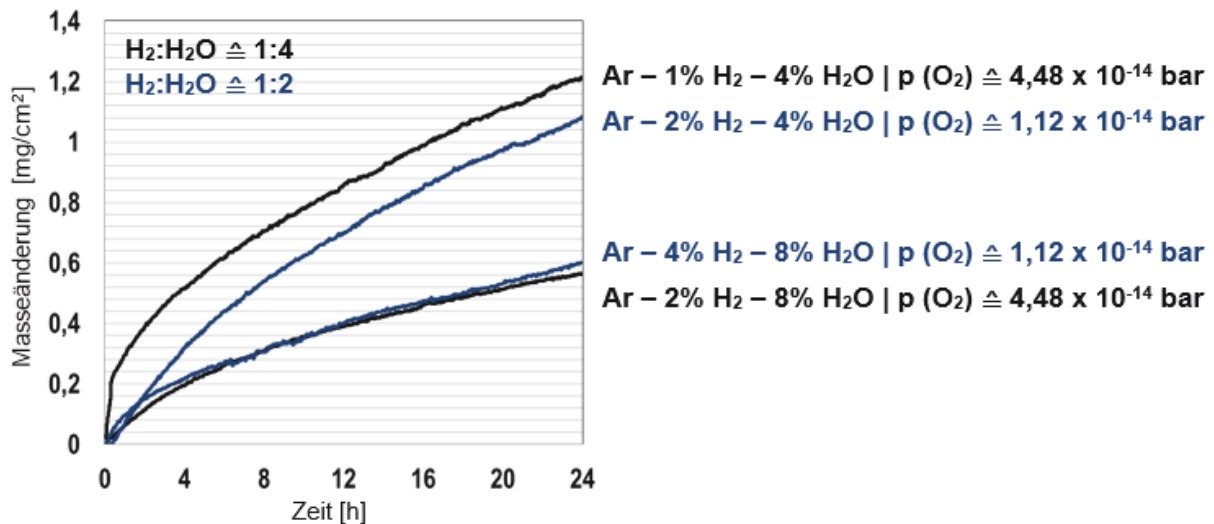


Abbildung 48: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen wasserstoffhaltigen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

Zugehörig zum Oxidationsexperiment in der Ar – 1% H₂ – 4% H₂O-Atmosphäre, zeigt die Querschliffaufnahme aus Abbildung 49 ein bekanntes Bild der Oxidmikrostruktur, die zu den Vorversuchen in Ar – H₂O passt. Eine kolumnare feinkörnige Struktur wächst auf einer ersten sphärisch/globularen Schicht auf. Poren sind in beiden Abbildungen ersichtlich und ähneln in ihrer Form, Größe und in ihrem Vorkommen den Poren aus den CO/CO₂-Oxidationsexperimenten. Trotz geringer Unterschiede zwischen beiden Querschliffaufnahmen sind einige markante Details beim direkten Vergleich ersichtlich. In der Abbildung links, sind die Poren vorwiegend in der Nähe der Oxid/Gas-Grenzfläche vorzufinden, wohingegen die Oxidschicht aus der Abbildung rechts keine tendenzielle Anreicherung zeigt. Sporadisch lassen sich die etwa 100 nm großen Poren in der gesamten Oxidschicht finden. Hier nicht abgebildete Oberflächenaufnahmen zu beiden Proben zeigen eine aus Abbildung 41 bekannte ähnliche Morphologie.

Aufgrund der Erkenntnisse aus den Querschliffuntersuchungen und kinetischen Kurven lassen sich nun einige Einflussparameter bestimmen. Deutlich wurde, dass das Verhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf sowie deren Mengenanteile einflussreiche Parameter für das Oxidationsverhalten sein können. Da mittels einigen Anteilen von Wasserstoff der Sauerstoffpartialdruck einfach eingestellt werden kann, werden nachfolgend zwei Vergleichsversuche in höheren Wasserstoffdrücken und somit in verhältnismäßig niedrigen pO₂-Regimen illustriert.

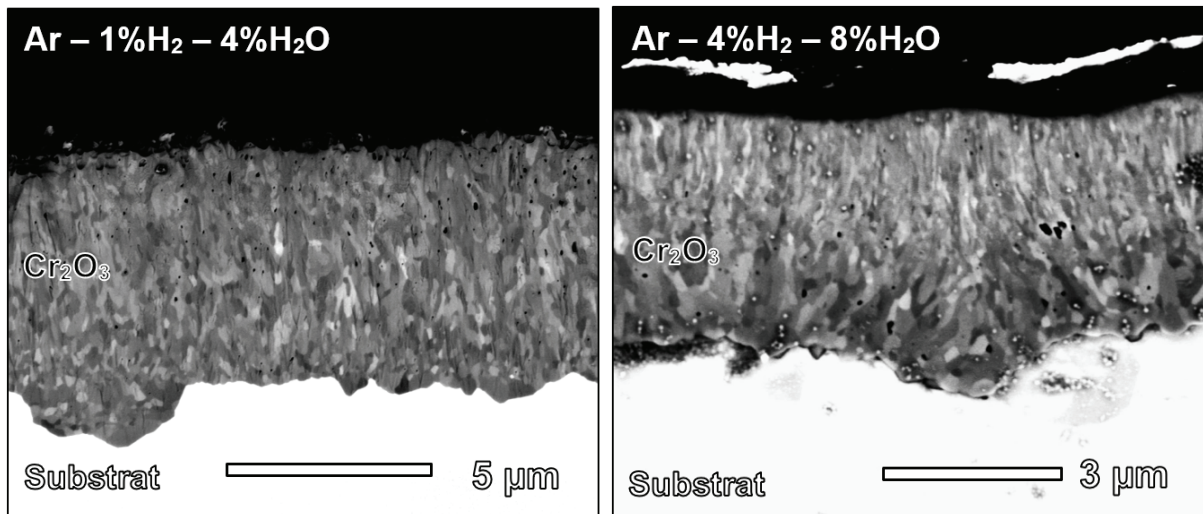


Abbildung 49: REM Querschliffaufnahmen oxidiertes 1 mm dicker Ni-25Cr-Proben nach 24-stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% H₂ – 4% H₂O (links) und Ar – 4% H₂ – 8% H₂O (rechts).

Die kinetischen Kurven aus Abbildung 50 zeigen, dass eine weitere Senkung des p_{O_2} nur marginale Einflüsse auf die absolute Massezunahme hat (vgl.: Abbildung 50 mit Abbildung 48). Dabei wurden die Wasserstoff- und Wasserdampfanteile in diesen Experimenten stark variiert. Mikrostrukturell zeigen die Querschliffuntersuchungen der Oxidschichten kaum bis keine Unterschiede und werden hier nicht weiter vorgestellt.

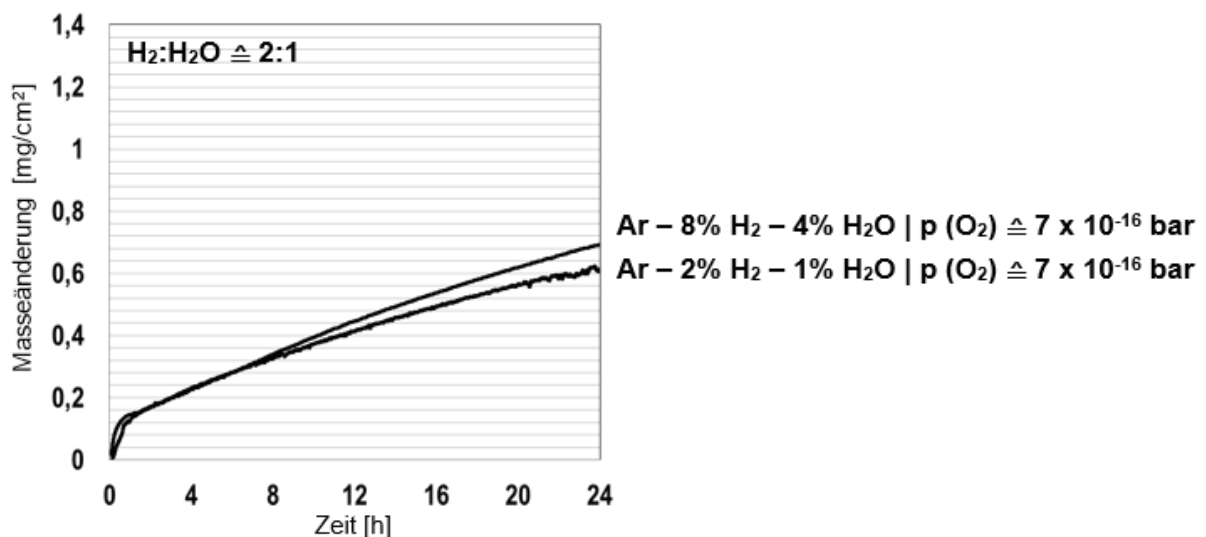


Abbildung 50: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen wasserstoffhaltigen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

Resümee:

- (xix): Das Hinzufügen von Wasserdampf zu trockenen Atmosphären verringert die Oxidationskinetik.
- (xx): Eine mengenmäßige Erhöhung des H₂O Anteils von 2% auf 7% in reinen Wasserdampfatmosphären reduziert die Oxidationskinetik.
- (xxi): In Atmosphären mit molekular verfügbarem Sauerstoff führt das Hinzufügen von Wasserdampf zu einer Vergrößerung der Oxidkornstruktur.
- (xxii): Die Erhöhung des Wasserdampfanteils in Ar-H₂-H₂O-Atmosphären führt zu einer Reduktion der Oxidationskinetik.
- (xxiii): Die Oxidation in niedrigen Sauerstoffpartialdrücken mit zusätzlichen Wasserdampfanteilen führt zu einer feinen Oxidmorphologie die auf einer globular/sphärischen ersten Schicht aufwächst. Whisker bilden sich an der Oberfläche. Poren bilden sich vorrangig in der Nähe der Oxid/Gas-Grenzfläche.
- (xxiv): In Wasserdampfhaltigen Atmosphären führt die weitere Reduktion des pO₂ ab $4,5 \times 10^{-14}$ zu einer Verringerung der Oxidationskinetik.

6.2.3. Einfluss der Temperatur auf die Oxidbildung

Durch die Senkung der Temperatur verringert sich bei den Ni-25Cr-Proben die Oxidationsrate beträchtlich. Durch die extrem geringe Massezunahme findet die Registrierung nah am Auflösungsvermögen der Apparatur statt. Dies erklärt den unregelmäßigen/verrauschten Verlauf der TGA-Kurven. Ausgewählte Oxidationsexperimente in trockenen (Abbildung 51) und mit Wasserdampf angereicherten Gasen (Abbildung 52) werden in diesem Kapitel dargestellt.

Im Diagramm der Abbildung 52 erkennt man, wie im Kapitel 6.2.1. bereits beschrieben, dass die Absenkung des pO₂ eine höhere Oxidationskinetik zur Folge hat. Weiterhin bewirkt eine Temperaturverringern generell eine Reduktion der Oxidationskinetik. Auch das Hinzufügen von Wasserdampf zu trockenen Testgasen resultiert in einem langsameren Schichtaufbau, wie sich dem direkten Vergleich der Oxidationsexperimente in Ar – 20% O₂ und Ar – 20% O₂ – 4% H₂O entnehmen lässt (vgl. Abbildung 51 mit Abbildung 52). Die höchstgemessene Oxidationskinetik zeigt die Probe oxidiert bei 900°C in einer Atmosphäre mit dem niedrigsten Sauerstoffpartialdruck aus der Testreihe wobei der Wasserdampfanteil bei 10% lag. Wie anhand der Messungen der Oxidschichtdicke nachgewiesen werden konnte, stimmen die kinetischen Kurven mit der Dickenentwicklung überein. Auch die bereits ausführlich beschriebenen Tendenzen bezüglich Oxidmikrostruktur und atmosphärischer

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Effekte bestehen bei den Proben aus dieser Testreihe. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Größe der Oxidkörner in den entsprechenden Oxidationsversuchen im Vergleich zu den Oxidationsexperimenten bei 1000°C im selben Verhältnis reduzieren wie sich die Oxidationskinetik reduziert.

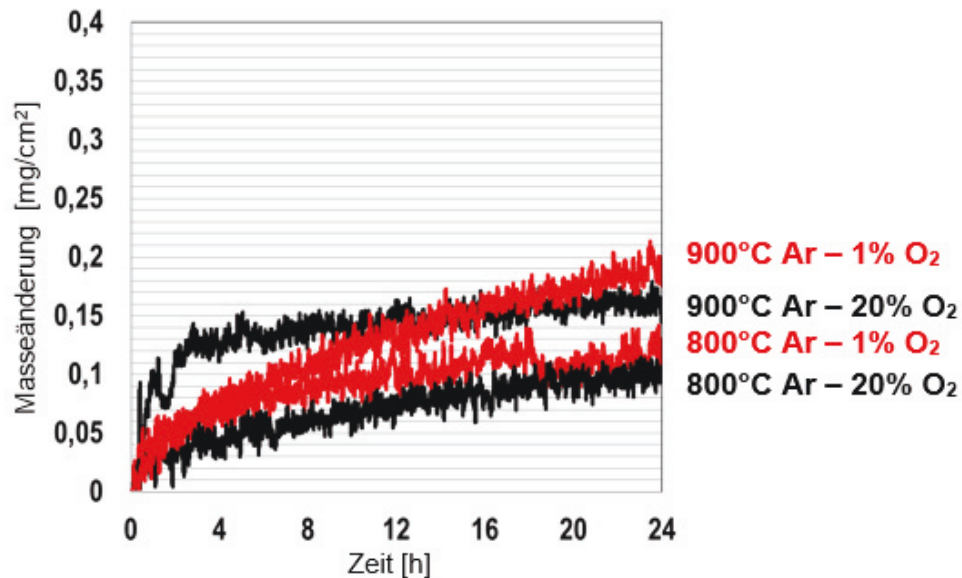


Abbildung 51: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen trockenen Atmosphären innerhalb von 24 h.

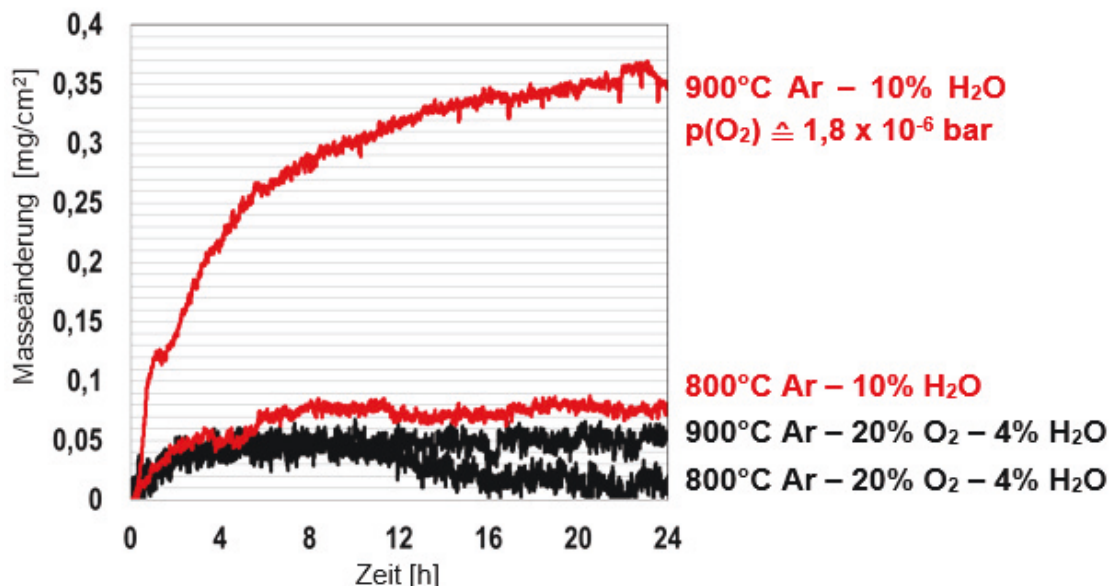


Abbildung 52: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

Resümee:

(xxv): Die Reduktion der Oxidationstemperatur reduziert die Oxidationskinetik sowohl in trockenen als auch in feuchten Atmosphären.

6.2.4. Einfluss der Probendicke auf die Oxidbildung

In diesem Kapitel werden einige Ergebnisse dargestellt, in denen der Effekt der Probendickenvariation anhand von thermogravimetrischen Kurven deutlich sichtbar ist. Aufgrund des relativ hohen Chrom Anteils innerhalb der Ni-25Cr-Legierung kann auch bei 1000°C davon ausgegangen werden, dass im transienten Stadium der Oxidation keine kritische Abreicherung von Chrom an der Substrat/Oxid-Grenzfläche stattfinden wird. Wie sich in diesem Kapitel noch zeigt, konnte auch bei den dünnsten Proben dieser Testreihen keine Oxidation von Ni detektiert werden, was die vorangegangene Annahme bestätigt. Aufgrund der deutlich höheren Oxidationskinetik in Atmosphären mit einem p_{O_2} unterhalb von 0,01 bar werden zur Veranschaulichung der Effekte nur diejenigen Oxidationsexperimente gezeigt, die bei einem Sauerstoffanteil von 1% oder darunter unternommen worden sind. Weiterhin wurden Vergleichsversuche mit zusätzlichen Wasserdampfanteilen durchgeführt, damit gleichzeitig der Einfluss von H_2O studierbar ist. In Abbildung 53 ist der Probendickeneffekt auf die Oxidationskinetik in den drei Diagrammen erkennbar. Wie durch die Diagrammbeschriftung ersichtlich, wurde der Sauerstoffanteil graduell von 1% (s. Abbildung 53 a)) auf 0,1 (s. Abbildung 53 b)) und 0,01% (s. Abbildung 53 c)) abgesenkt. Die gestrichelten roten Kurven zeigen die Vergleichsversuche. In allen drei Diagrammen wird deutlich, dass die Reduktion der Probendicke zu einer Erhöhung der Oxidationskinetik führt. Durch die Wasserdampfungaben zeigen die Vergleichsproben geringere Oxidationskinetiken, sodass der Effekt nicht so stark ausgeprägt ist wie durch die Oxidation in den trockenen Atmosphären. Um die Unterschiede ersichtlich zu machen, werden makroskopisch ersichtliche Unterschiede dem verändernden Oxidationsverhalten zugeordnet.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

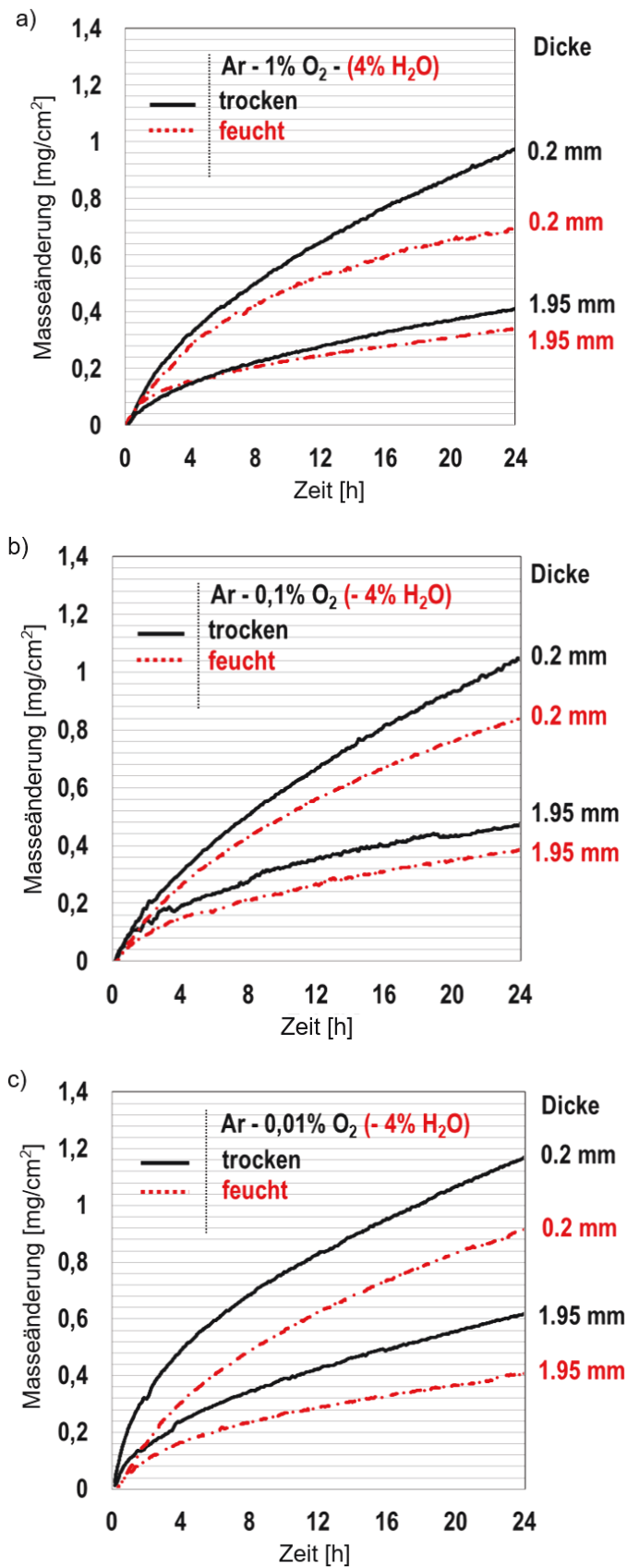


Abbildung 53: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in verschiedenen trockenen und feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h: a) $p_{O_2} \cong 0,01$ bar, b) $p_{O_2} \cong 10^{-3}$ bar, c) $p_{O_2} \cong 10^{-4}$ bar.

Abbildung 54 zeigt stellvertretend für die trockenen sowie feuchten Atmosphären, dass sich sehr dünne Proben (0,2 mm) plastisch deformieren können. Anhand der Experimente konnte bei den dünnen Proben nachgewiesen werden, dass nur trockene Atmosphären zu derartigen Phänomenen führen. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 54 (a) fallen zudem gelb schimmernde Areale auf, in denen die Oxidschicht abgeplatzt ist. Während der Versuchsdurchführung konnten keine Unregelmäßigkeiten, die auf Abplatzungen hindeuten könnten, detektiert werden (s. Abbildung 53). Somit kann geschlussfolgert werden, dass der Abkühlvorgang dazu geführt hat, dass kleinere Areale von Oxid abgeplatzt sind. Sowohl auf dicken Proben (Abbildung 54 b): 1,95 mm) als auch auf Proben die in feuchten Atmosphären (Abbildung 54 c): 0,2 mm) oxidiert wurden, baut sich eine gut haftende Oxidschicht während der Oxidation auf. REM Oberflächenaufnahmen werden aufgrund der schon beschriebenen Oxidmikrostruktur aus Kapitel 6.2.2. nicht weiter aufgeführt. Zu erwähnen sei jedoch, dass sich auch bei diesen Oxidationsexperimenten eine knötchenähnliche Struktur inklusive Whisker, die an der Oberfläche wachsen, bildet. Diese Struktur wurde bereits in Kapitel 6.2.2 anhand Abbildung 47 beschrieben. Durch die Anfertigung von Querschliffaufnahmen und die Analyse der Oxidschichtmorphologie der Proben aus Abbildung 53 ist es möglich, Unterschiede in der Oxidmikrostruktur den einzelnen Einflüssen (atmosphärische Effekte sowie der Probendickeneffekt) zuzuordnen.

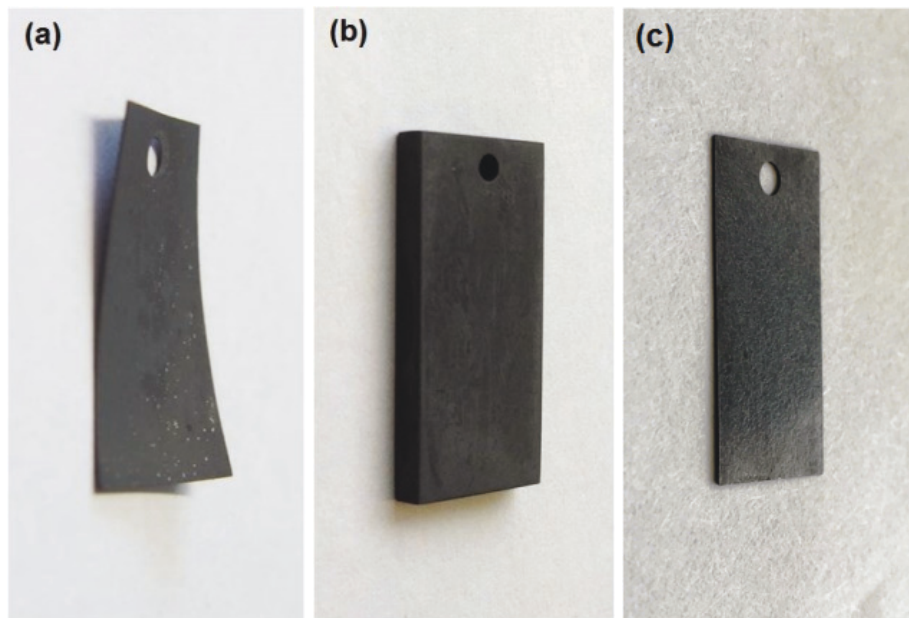
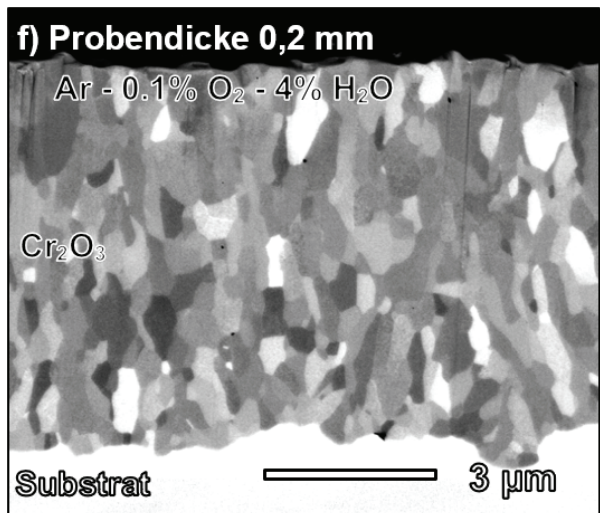
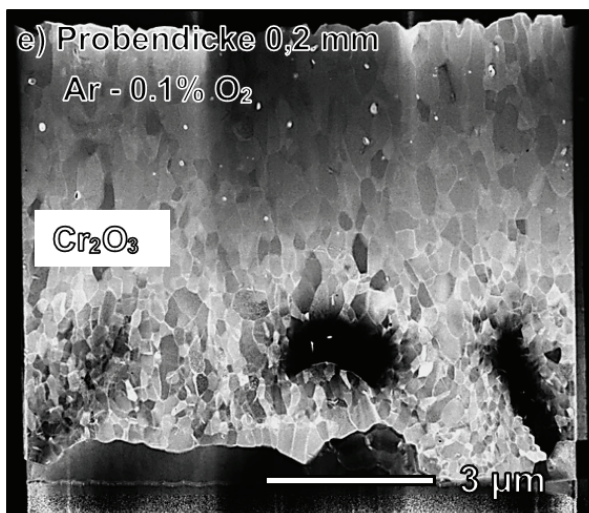
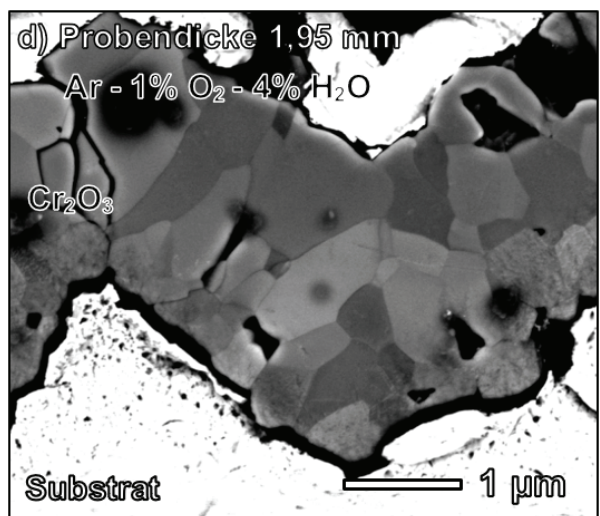
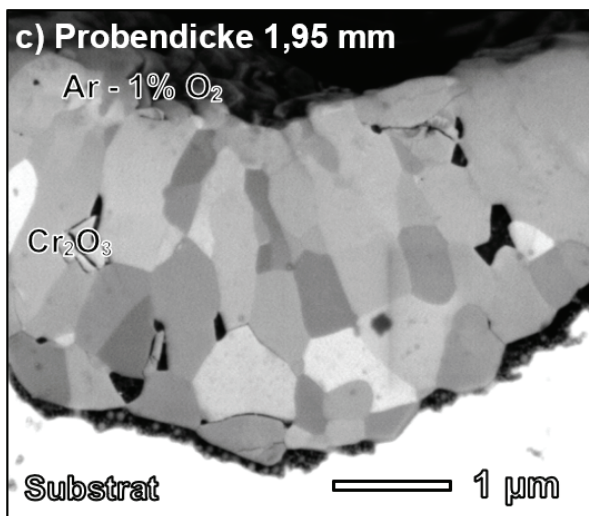
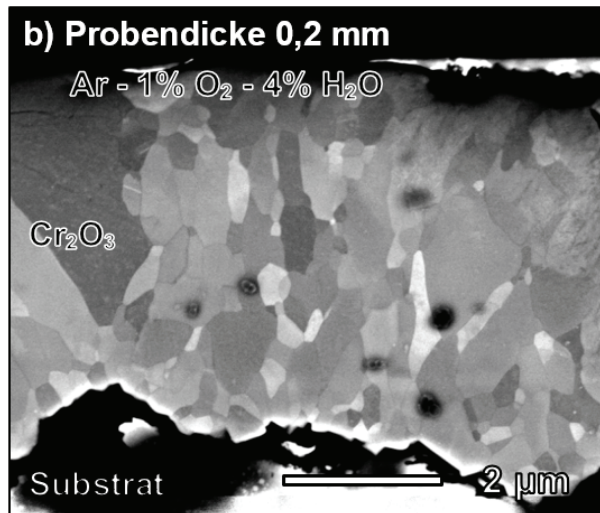
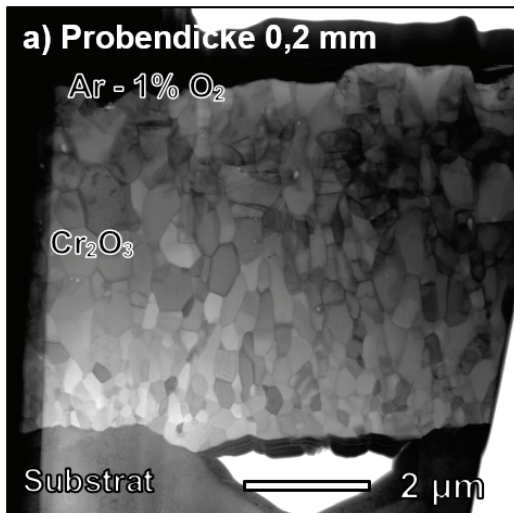


Abbildung 54: Makroskopische Aufnahmen oxidiert Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger Oxidationsexperimente bei 1000°C. (a) 0,2 mm und (b) 1,95 mm Probe nach Oxidation in Ar – 1% O₂, (c) 0,2 mm Probe nach der Oxidation in Ar – 1% O₂ – 4% H₂O.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Nachfolgende Bildserie in Abbildung 55 zeigt zu den Oxidationsexperimenten aus Abbildung 53 passende Querschliffaufnahmen der oxidierten Proben. In der Abbildung sind jeweils links diejenigen Proben dargestellt, die in trockener Atmosphäre oxidiert wurden. Rechts sind die Oxidschichten der Vergleichsversuche ersichtlich, deren Atmosphäre mit 4% H₂O angereichert wurde. Dabei zeigen die Bilder a) – d) die resultierende Oxidschicht nach der Oxidation im pO₂-Bereich von 0,01 bar. e) – h) in 1×10^{-3} bar und i) – l) in 1×10^{-4} bar. Die Probendicke ist in jedem Bild oben links angegeben. Eine detaillierte Auflistung der resultierenden Oxidschichtdicken kann der Tabelle 5 entnommen werden. Zur Vereinfachung sind die einzelnen Bilder in der Abbildung 55 mit einem Index beschriftet, damit eine schnelle Zuordnung innerhalb der Tabelle sichergestellt werden kann. Vergleicht man die einzelnen Querschliffaufnahmen, zeigt sich, dass die Oxidschicht der dünnen Proben tendenziell dicker ist als die der dickeren Proben (Tabelle 5). Dabei wächst die dickste Schicht auf der dünnsten Probe in Ar – 0,01% O₂ (Bild i)). Die dünnste Schicht bildet sich auf einer 1,95 mm dicken Probe durch die Oxidation in Ar – 1% O₂ – 4% H₂O (Bild d)). Die Veränderung der Oxiddicke ist stark abhängig von der Probendicke. In Atmosphären mit geringerem Sauerstoffanteil wird dies sehr offensichtlich, wobei der hinzugefügte Wasserdampf diesen Effekt wieder reduziert. Das Oxidationsverhalten hängt stark vom vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck, der Probendicke sowie dem Vorhandensein von H₂O innerhalb der Atmosphäre ab. Dabei beeinflussen diese drei Parameter simultan das Wachstum der Oxidschicht. Bei näherer morphologischer Begutachtung der unterschiedlichen Oxidschichten zeigen sich ähnliche Tendenzen wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. An der Substrat/Oxid-Grenzfläche wachsen mehr oder weniger ausgeprägt sphärisch/globulare Körner, gefolgt von größeren mehr kolumnareren Körnern im äußeren Areal (Oxid/Gas-Grenzfläche). Eine Ausnahme bildet die Probe oxidiert in Ar – 1% O₂ (Abbildung 55 Bild h)). Bis auf die Größe, ist die Form der Oxidkörner bei allen Proben vergleichbar. Speziell an den Grenzflächen variiert die Größe deutlich. Abgesehen von der in Ar – 0,01% O₂ – 4% H₂O (Bild j) oxidierten 0,2 mm Probe, zeigen die Querschliffaufnahmen die Tendenz einer Kornvergrößerung sobald Wasserdampf einem trockenen Testgas hinzugefügt wird. Wie in dieser Oxidationsserie und den Analysen gezeigt werden konnte, variiert die Oxidschichtmorphologie beträchtlich, wenn der Sauerstoffpartialdruck geringfügig verändert wird. Im weiteren Verlauf wurde daher der Sauerstoffpartialdruck weiter gesenkt, um den Probendickeneffekt noch genauer identifizieren zu können.

6.2. Oxidationsverhalten von Ni-25Cr(-0,5Mn)



Bilder g) bis l) auf folgender Seite

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

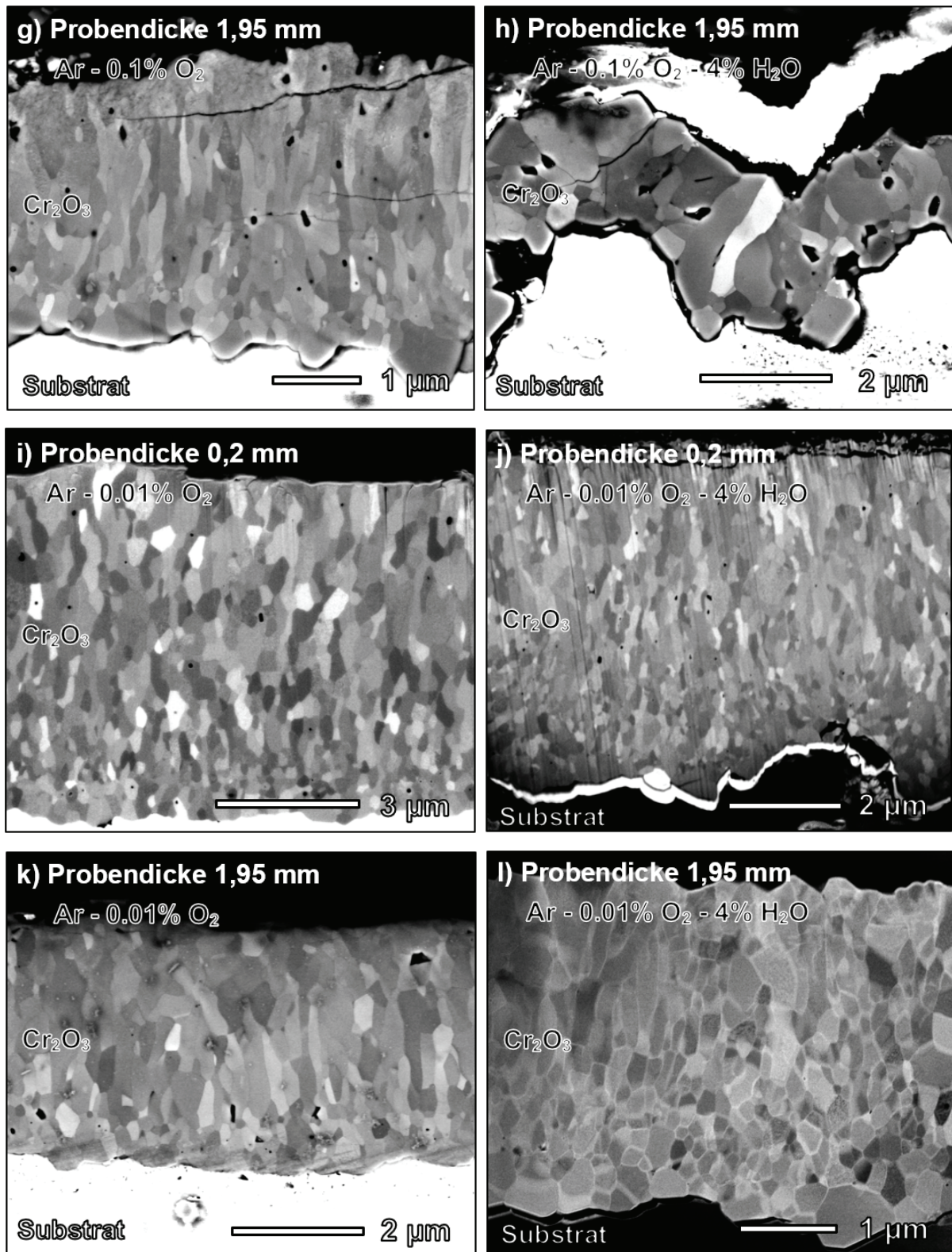


Abbildung 55: REM Querschliffaufnahmen oxidiertes 0,2 und 1,95 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in unterschiedlichen Atmosphären. Oxiddicken werden in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Oxidschichtdicken oxidierter Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation in unterschiedlichen Atmosphären.

Probendicke [mm]	Atmosphäre	Bildindex	Oxiddicke [μm]
0,2 mm	Ar – 1% O ₂	(a)	6
0,2 mm	Ar – 1% O ₂ – 4% H ₂ O	(b)	4,5
1,95 mm	Ar – 1% O ₂	(c)	2,7
1,95 mm	Ar – 1% O ₂ – 4% H ₂ O	(d)	2,3
0,2 mm	Ar – 0.1% O ₂	(e)	7
0,2 mm	Ar – 0.1% O ₂ – 4% H ₂ O	(f)	5,4
1,95 mm	Ar – 0.1% O ₂	(g)	3,2
1,95 mm	Ar – 0.1% O ₂ – 4% H ₂ O	(h)	2,6
0,2 mm	Ar – 0.01% O ₂	(i)	7,8
0,2 mm	Ar – 0.01% O ₂ – 4% H ₂ O	(j)	6,1
1,95 mm	Ar – 0.01% O ₂	(k)	3,9
1,95 mm	Ar – 0.01% O ₂ – 4% H ₂ O	(l)	3,2

Die folgende Abbildung zeigt die Oxidationskinetik unterschiedlich dicker Proben, die in Wasserdampf (Abbildung 56 | rote Kurven) und Wasserstoff/Wasserdampf (Abbildung 56 | schwarze Kurven) bei 1000°C oxidiert wurden. Auch in diesen Atmosphären ist der Einfluss der Probendicke beträchtlich. In dem Diagramm ist zu erkennen, dass die Reduktion der Probendicken in beiden Atmosphären zu einer deutlichen Erhöhung der Oxidationskinetik führt. Die höchste Oxidationskinetik zeigt sich durch die Oxidation einer 0,2 mm dicken Probe (obere schwarze Kurve), die in der Atmosphäre mit dem geringsten Sauerstoffpartialdruck oxidiert wurde. Bei Betrachtung des transienten Bereichs der Oxidation, bei Proben, die in der H₂/H₂O-Atmosphäre oxidiert wurden, fällt auf, dass in der ersten Stunde der Oxidation eine extrem hohe Oxidationsrate für die Bildung einer ersten Schicht verantwortlich ist. Gefolgt ist dieses Stadium der Oxidation von einer abrupt abflachenden Kurve. Bei allen anderen Oxidationsexperimenten ist die Abnahme der Oxidationsrate über die gesamte Oxidationszeit annäherungsweise konstant fallend. Wie sich bei den Querschliffanalysen zu den Oxidationsexperimenten aus Abbildung 56 zeigte, sind die Unterschiede in der Oxidschichtmorphologie sehr marginal, sodass nur vereinzelt und für die spätere Auswertung sinnvolle Mikrostrukturaufnahmen der Oxidationsexperimente gezeigt werden.

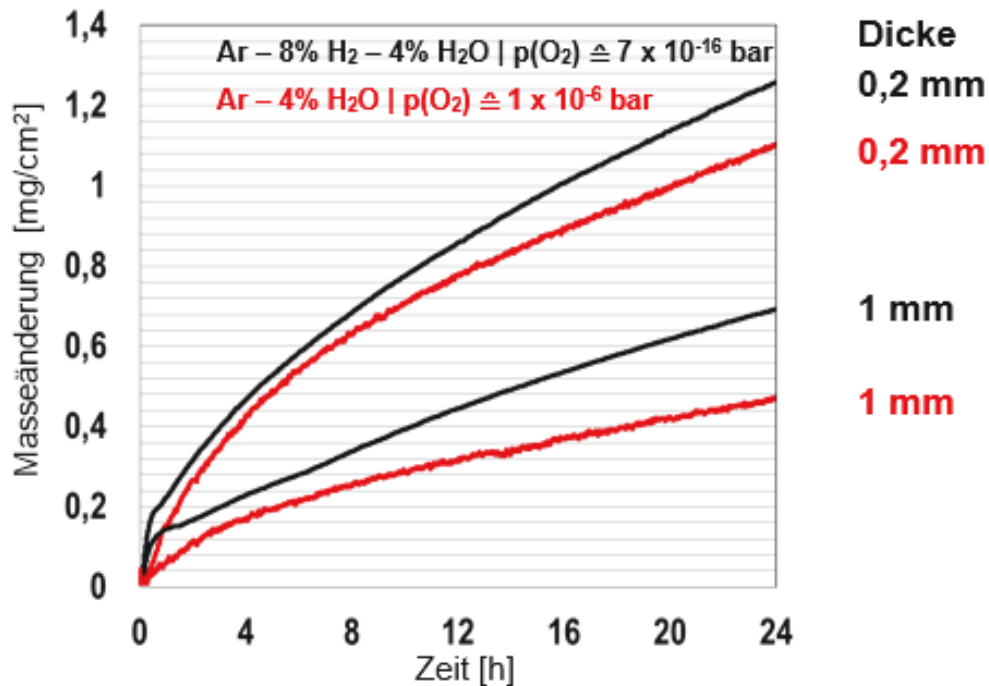


Abbildung 56: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in unterschiedlichen feuchten Atmosphären mit niedrigem p_{O_2} innerhalb von 24 h.

Nachfolgende Querschliffuntersuchungen beziehen sich auf die Experimente, die der Abbildung 56 zugrunde liegen. In Abbildung 57 links kann eine gut haftende Oxidschicht, aufgewachsen auf einer 0,2 mm dicken Probe, oxidiert in Ar - 8% H₂ - 4% H₂O, erkannt werden. Dabei variiert die Oxiddicke über den gesamten Bildausschnitt. Die innerhalb der metallischen Matrix ersichtliche Pore (womöglich ein Gussfehler) muss während der Oxidation teilweise durch Oxidation aufgefüllt worden sein. Aus den Querschliffanalysen (Abbildung 57 und Abbildung 58) wird deutlich, dass sehr feinkörnige Oxidschichten in dieser Experimentserie (H₂/H₂O) aufwachsen. Kleine Mikroporen (gemittelter Durchmesser: 100 nm) durchziehen dabei die gesamte Schicht, sind jedoch tendenziell und verstärkt im mittleren Segment der Oxidschicht vorzufinden. Die Oxidschicht an der Substrat/Oxid-Grenzfläche ist dabei fast porenfrei und zeigt eine zu den restlichen Oxidkörnern deutlich unterscheidbare Morphologie. Globular/sphärische Körner prägen die ersten 0,5 µm der Oxidschicht (Abbildung 58). Weitere Details zu Oxidschichten gewachsen bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken folgen der grundlegenden Beschreibung der CO/CO₂-Oxidations-experimente (diesem Abschnitt folgend). Wie anhand der unterschiedlichen Querschliffbilder zu erkennen ist, wachsen auf den sphärisch/globularen Oxidkörnern an der Substrat/Oxid-Grenzfläche kolumnare Oxidkörner auf. In Richtung Oxid/Gas-Grenzfläche werden die Körner immer kleiner (Abbildung 58). Auch hier tritt die bereits beschriebene Tendenz bezüglich Oxidschichthaftung (Abbildung 58

links), Mikrostruktur (Abbildung 58 mitte und jeweils beide Bilder rechts) sowie Porendistribution sehr markant in Erscheinung. Anhand der Vergrößerungen (i) und (ii) können die unterschiedlichen Oxidkörner an den jeweiligen Grenzflächen in ihrer Größe abgeschätzt werden. An der Substrat/Oxid-Grenzfläche kann die Oxidkorngröße im Mittel mit 230 nm angegeben werden. An der Oxid/Gas-Grenzfläche sind die Grenzen des Auflösungsvermögens des REM erreicht. Trotzdem kann anhand der Abbildung eine mittlere Korngröße von 50 nm abgeschätzt werden.

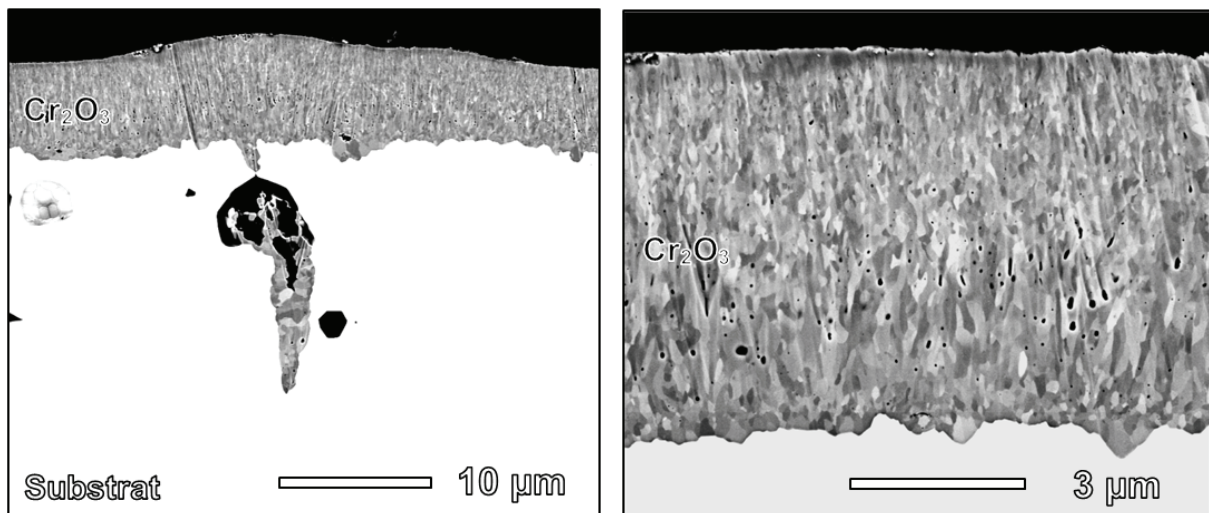


Abbildung 57: REM Querschliffaufnahmen einer oxidierten 0,2 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 8% H₂ – 4% H₂O.

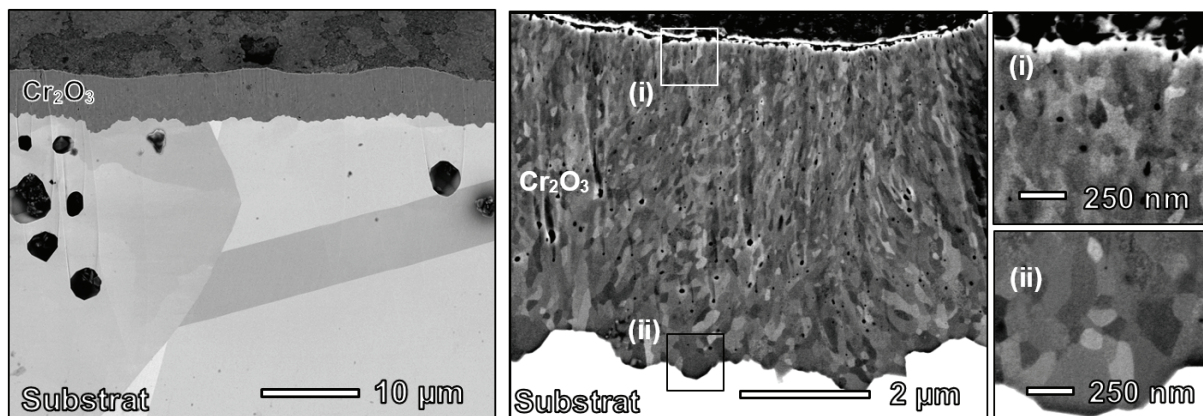


Abbildung 58: REM Querschliffaufnahmen einer oxidierten 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 8% H₂ – 4% H₂O.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Durch den höheren Sauerstoffpartialdruck in den Oxidationsexperimenten in Ar – 4% H₂O nimmt die Oxidkorngröße (Abbildung 59 a) und b)) im Vergleich zu vorangegangener Abbildung 58 zu. Auch hier sind im Vergleich zu den H₂/H₂O-Oxidationsexperimenten kaum Unterschiede in der Porengröße bzw. der Porenverteilung ersichtlich. Insgesamt wachsen auf dünneren Proben feinere Oxidschichten auf (vgl. Abbildung 59 a) mit Abbildung 59 b)).

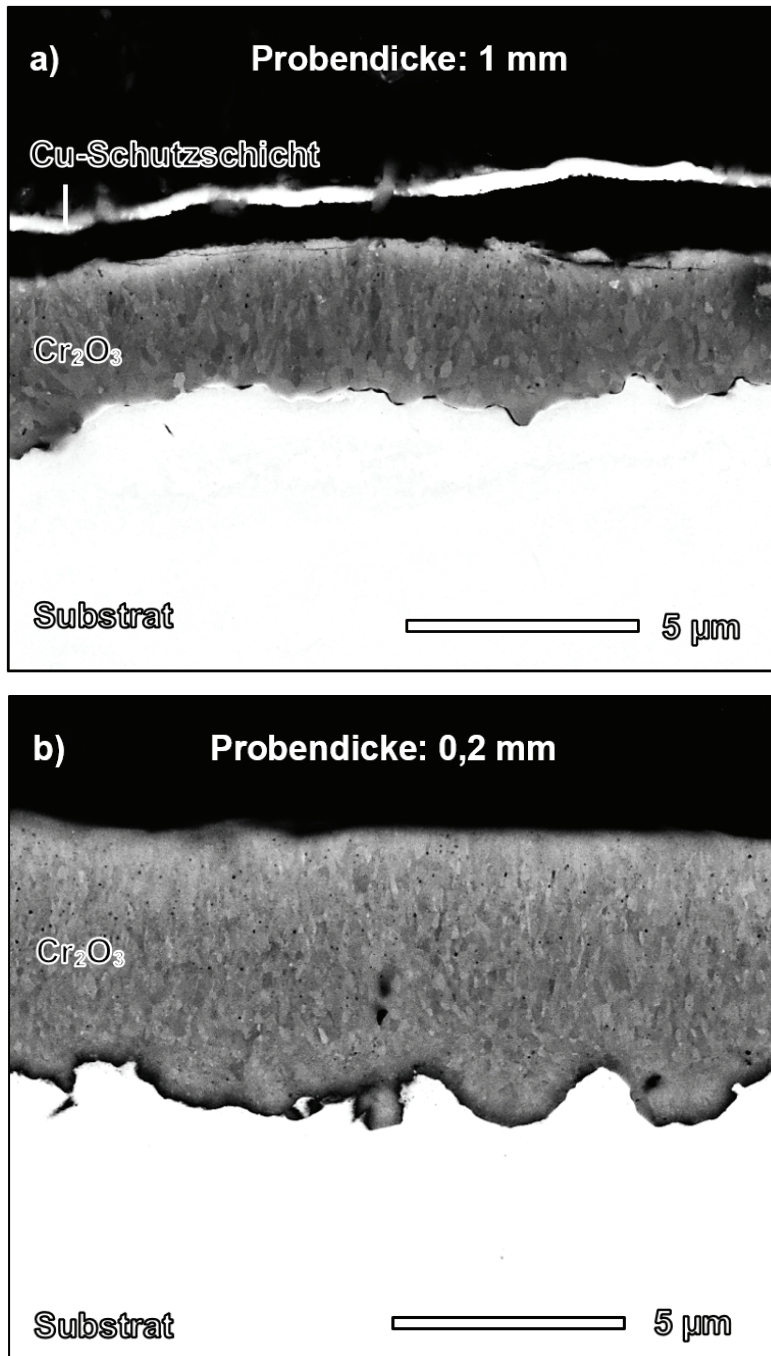


Abbildung 59: REM Querschliffaufnahmen zweier oxidierten unterschiedlich dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 4% H₂O: a) 1 mm Probe und b) 0,2 mm Probe.

Da bislang der Einfluss von Wasserstoff noch nicht vollends erklärt werden konnte, wurde im weiteren Verlauf der Forschungsarbeit der Probendickeneffekt in einer Atmosphäre untersucht, dessen Sauerstoffpartialdruck ($3,1 \times 10^{-14}$ bar) ähnlich dem der vorangegangenen Experimente aus Abbildung 56 ist. Dabei wurde das vormals verwendete Testgas in seiner Zusammensetzung verändert. H_2 und H_2O wurden mit CO und CO_2 substituiert (Abbildung 60). Auch bei dieser Testreihe ist der Probendickeneffekt deutlich zu erkennen, wobei die Kinetik sehr ähnlich der Kinetik aus den H_2/H_2O -Versuchen ist. So zeigt sich auch bei den Querschliffaufnahmen, dass sich die Oxidmikrostruktur tendenziell mit Abnahme der Probendicke verfeinert (Abbildung 61). Die dickste Oxidschicht wächst dabei auf der dünnsten Probe (Abbildung 61 e)) auf. Weiterhin ist die Oxidschichtmorphologie, die nach Oxidation in Atmosphären in diesem pO_2 typisch ist, nachgewiesen.

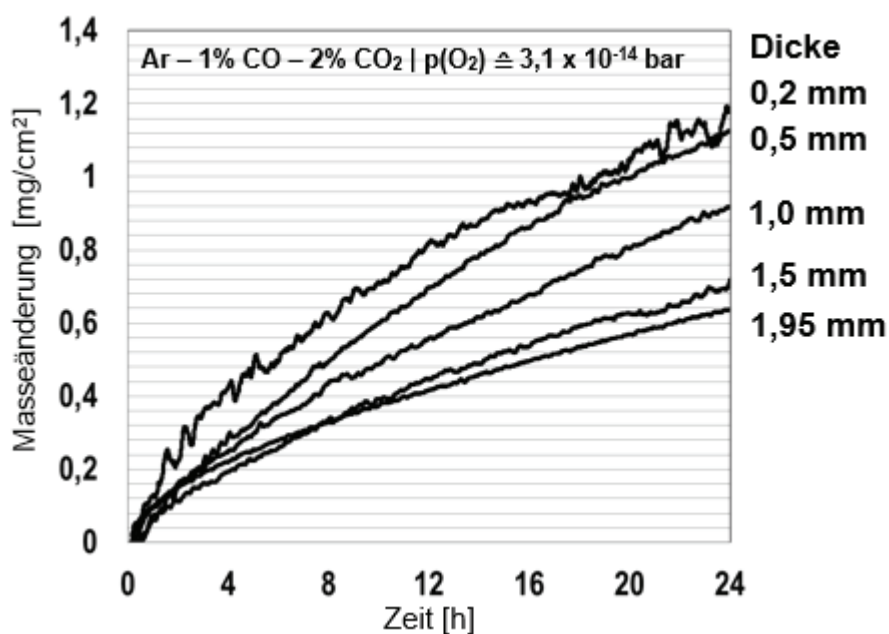


Abbildung 60: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr-Proben bei $1000^\circ C$ in $Ar - 1\% CO - 2\% CO_2$ innerhalb von 24 h.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

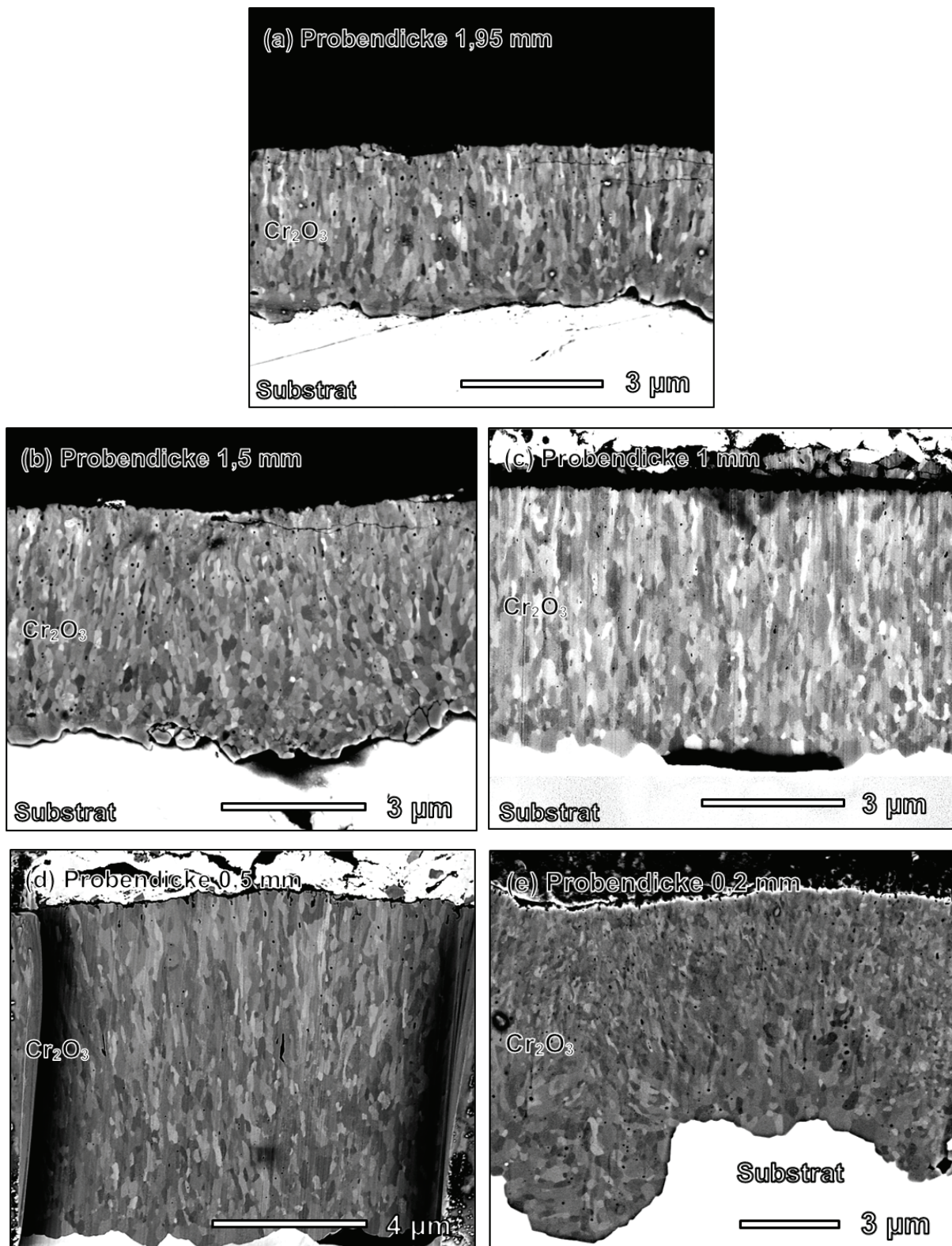


Abbildung 61: REM Querschliffaufnahmen oxidiert unterschiedlich dicker Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% CO – 2% CO₂.

Der strukturelle Unterschied zwischen kolumnaren und sphärisch/globularen Körnern wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit eingehend überprüft. Zwar konnten durch EDX

Messungen keine wesentlichen Unterschiede erkannt werden, EBSD Messungen zeigten jedoch deutlich eine Texturierung der erstgebildeten Oxidkörner (Abbildung 62). Mittels TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) an einer TEM-Lamelle, wurden die zum Elektronenstrahl relativen Orientierungen der Oxidkörner gemessen und in einer Orientierungskarte verarbeitet. Anhand der Polfigurkarten **PF** (Pole Figure) und **IPF** (Inverse Pole Figure) wird ersichtlich, dass in der gesamten Oxidschicht diverse Kornorientierungen vorkommen. Dabei ist die IQ Map ein Hinweis auf das räumliche Auflösungsvermögen und zeigt die Genauigkeit der Messung an. Besonders die Oxidkörner an der Grenzfläche zum Substrat zeigen jeweils die gleiche Gitterrichtung [001]. De facto wachsen also die untersten Oxidkörner in dieser Atmosphäre jeweils immer in die gleiche Richtung. Ab dem Zeitpunkt, an dem weiteres Schichtwachstum über Diffusion, entweder Volumendiffusion oder Korngrenzdiffusion, abläuft, ist die Wachstumsrichtung der Oxidkörner zufällig und folgt keiner höheren Ordnung. Oxidationsexperimente des Forschungszentrums Jülich zeigten ähnliche Tendenzen bezüglich der Texturierung in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck [Hän-1].

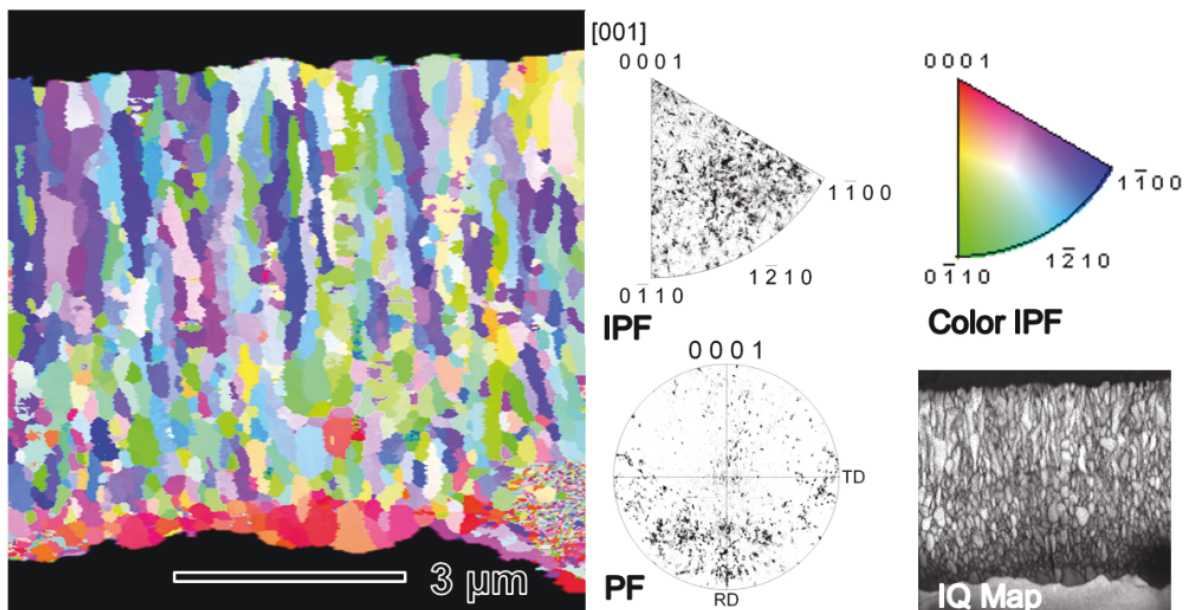


Abbildung 62: STEM TKD Analyse einer oxidierten 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe (Lamelle entnommen nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% CO – 2% CO₂).

Durch die Analyse aus Abbildung 63 konnte das metallische Substrat einer 1 mm dicken oxidierten Probe dreidimensional abgebildet werden. Der 3D Ausschnitt zeigt einen Volumenkörper mit den Abmessungen 10 6 6 (μm^3). Dabei sollte davon ausgegangen werden,

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

dass vor der Oxidation nur ein Substratkorn mit einer einzigen Orientierung vorlag und Wachstumsspannungen der Oxidschicht Verzerrungen des Substrats hervorgerufen haben. Im Ausgangszustand lag die Korngröße des metallischen Substrats bei durchschnittlich 195 μm . Unter Berücksichtigung dessen ist erstaunlich, dass sich durch die Bildung der Oxidschicht lokal die Orientierung innerhalb des Substrates ändert. Dahingehend stellt sich die Frage ob die Orientierung durch die Spannungen geändert wurde oder aber Rekristallisation in diesem Areal stattgefunden haben kann. Auch könnte die Abreicherung von Chrom die chemische Zusammensetzung verändern und teilweise zu Orientierungsunterschieden führen.

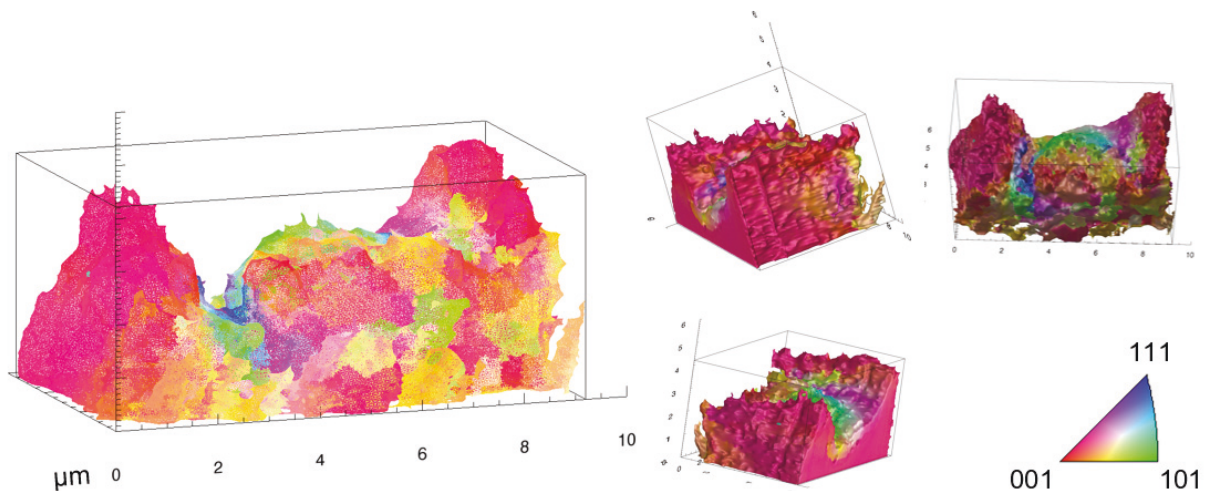


Abbildung 63: 3D-EBSD Analyse des Substrats einer oxidierten 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% CO – 2% CO₂.

Um hochauflösend die Mikrostruktur der Oxidkörner abzubilden, wurde im weiteren Verlauf der Forschungsarbeit die Lamelle aus der vorangegangenen TKD-Analyse (Abbildung 62) mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops Talos untersucht. Die Abbildung 64 zeigt in atomarer Auflösung zwei unterschiedlich orientierte Körner. Die Korngrenze verläuft fast horizontal durch den Bildverlauf. Bei näherer Betrachtung wird ersichtlich, dass die Korngrenze keine abrupte Störung des idealen Kristalls ist. Es findet mehr oder weniger eine Verzahnung von Korn zu Korn statt. Dabei befindet sich das obere Korn in der Zonenachse, mit der im rechten unteren Bild ersichtlichen Orientierung. Die dargestellte Zonenachse des unteren Kornes erreicht man durch Verkippung der Probe um 47,07°. Im Bild weiterhin ersichtlich sind Kontrastunterschiede, die vorwiegend in der Nähe der Korngrenze zu finden sind. Diese Unterschiede können zum einen der Gitterstörung durch die Korngrenze und den im Korn vorhandenen Eigenspannungen zugesprochen werden.

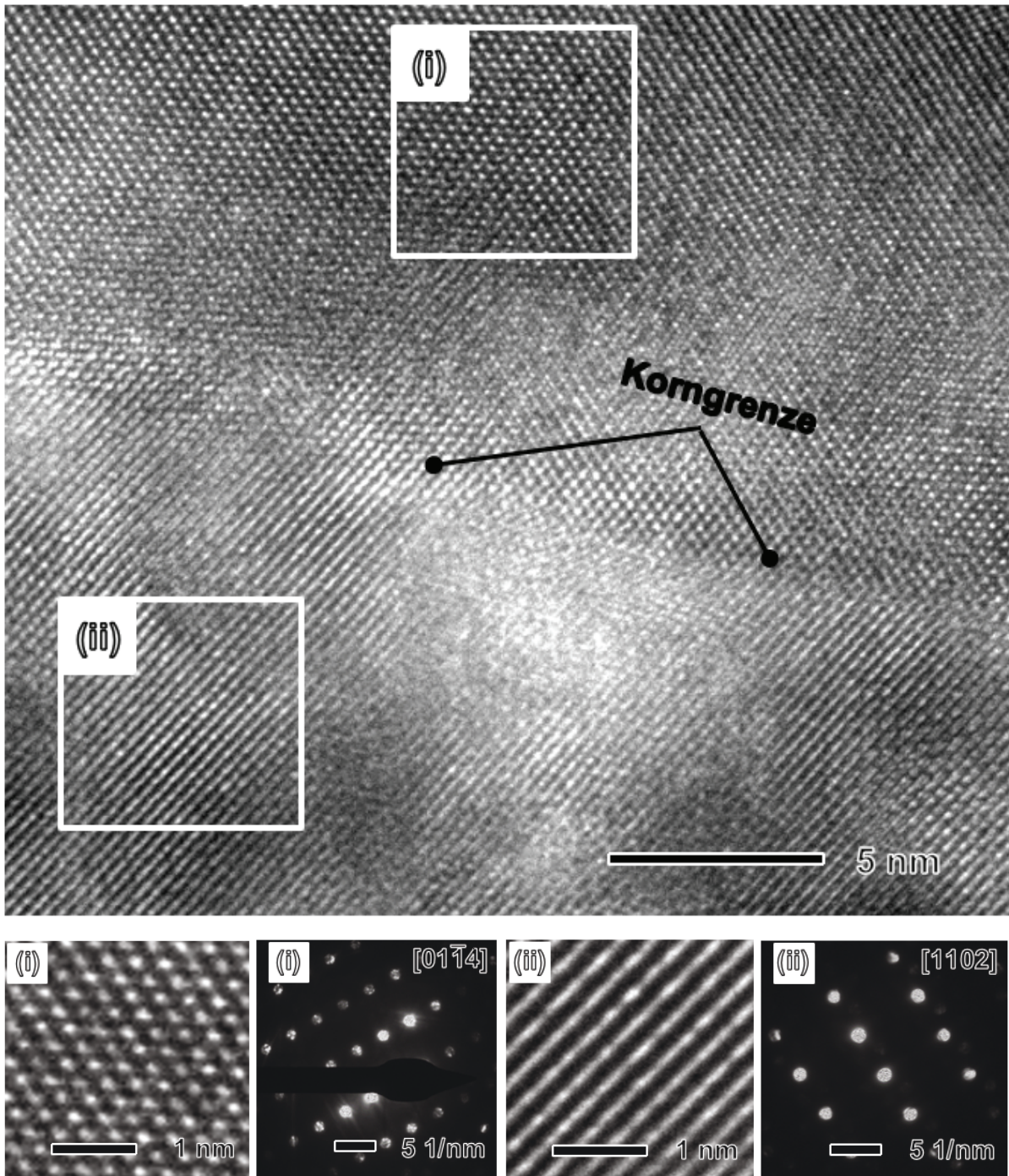


Abbildung 64: TEM-Analyse einer ionenpolierten TEM-Lamelle. Die zugehörige Probe entstammt einem CO/CO₂-Oxidationsexperiment. Dicke: 1 nm, Basiswerkstoff: Ni-25Cr, Gasmixtur: Ar – 1% CO – 2% CO₂. Bilder links und in der Mitte: HRTEM Aufnahmen zweier unterschiedlich orientierter Oxidkörner. Bilder rechts: SAD der zwei unterschiedlich orientierten Oxidkörner.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Weitere rasterelektronische Analysen der oxidierten Proben zeigten neben den morphologischen Besonderheiten in Anzahl und Größe variierende Formation von Einkristallen. Anhand der Oberflächenaufnahmen aus Abbildung 65 ist ersichtlich, dass sich mit Zunahme der Oxidschichtdicke auch die Anzahl von Whisker verändert (vgl. Abbildung 65 und Tabelle 6). Die größte Anzahl von Whisker ist demnach auf der dicksten Probe zu finden. Die Dichte der Whisker, berechnet aus der Anzahl, die auf einer Fläche von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ auffindbar waren, wird zusätzlich zur gemittelten Oxidschichtdicke in Tabelle 6 angegeben. Anhand Abbildung 65 a) ist ersichtlich, dass die höchste Anzahl von Whisker pro Flächeneinheit auf der dicksten Probe gefunden werden kann (vgl.: Tabelle 6). Neben der hohen Anzahl ist die Länge der Einkristalle beachtlich. Sporadisch konnten auf dieser Probe Whisker mit einer Länge über $40\ \mu\text{m}$ gefunden werden. Auf der dünnsten Probe nehmen die Anzahl und die Länge deutlich ab. Im Durchschnitt können dort Whisker mit der Länge von $17\ \mu\text{m}$ gefunden werden.

Tabelle 6: Oxidschichtdicken und Dichte der Whisker oxidiertes Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation in Ar – 1% CO – 2% CO₂.

Bildindex	Probendicke [mm]	Whiskerdichte [N/μm^2]	Oxiddicke [μm]
(a)	1,95	0,705	3,6
(b)	1,5	0,558	5,2
(c)	1	0,32	6,5
(d)	0,5	0,335	9,5
(e)	0,2	0,085	10

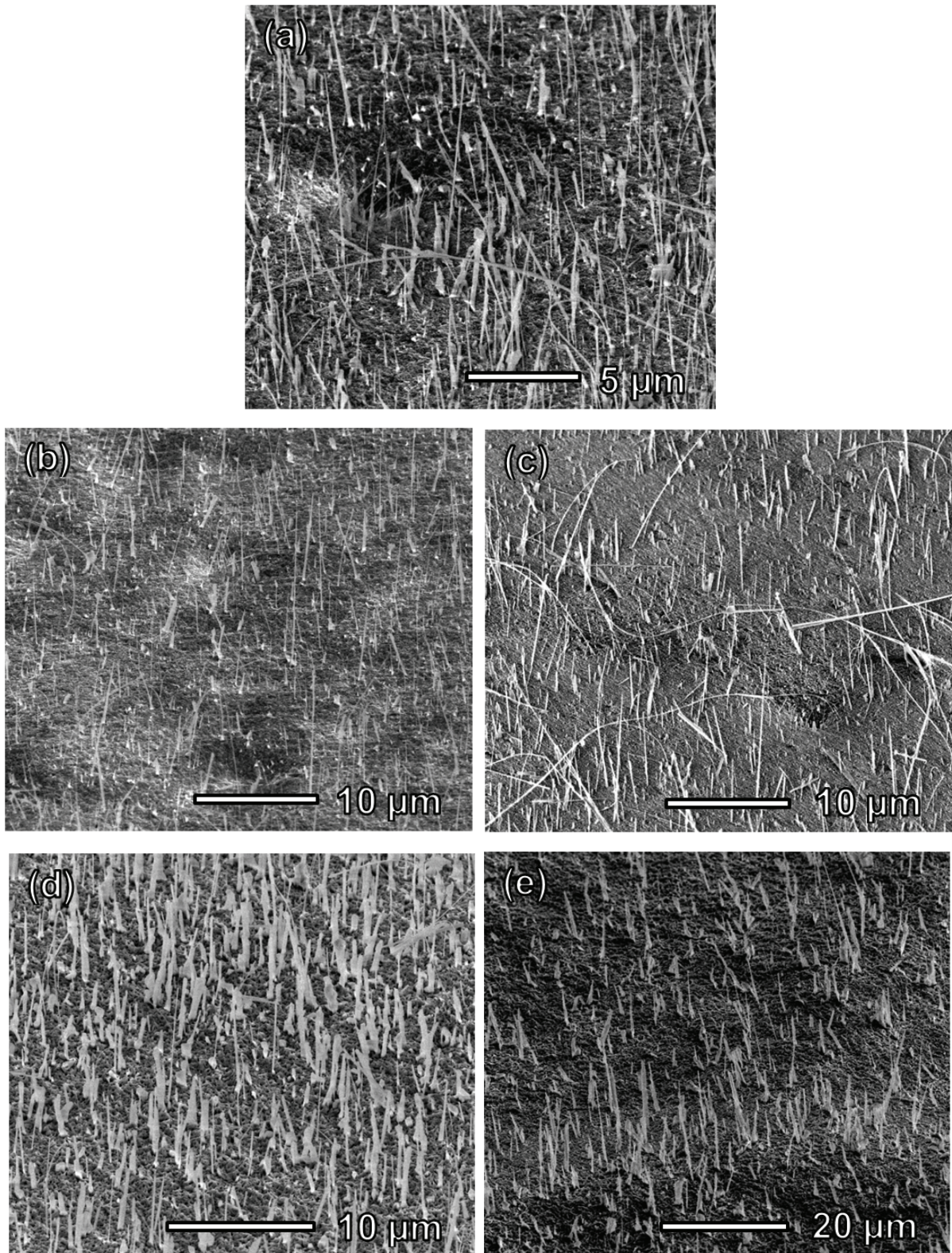


Abbildung 65: REM Oberflächenaufnahmen oxidiert unterschiedlich dicker Ni-25Cr-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% CO – 2% CO₂. Probendicke: (a) 1,95 mm, (b) 1,5 mm, (c) 1 mm, (d) 0,5 mm, (e) 0,2 mm.

Resümee:

(xxvi): Die Reduktion der Probendicke erhöht die Oxidationskinetik.

(xxvii): Dünne Proben, die in trockenen Atmosphären oxidiert wurden, neigen zu plastischer Deformation.

(xxviii): Der Probendickeneffekt ist in trockenen Atmosphären mit geringem Sauerstoffpartialdruck am deutlichsten.

(xxix): Auf dickeren Proben erhöht sich die Anzahl und Länge von Whisker.

(xxx): In Atmosphären mit einem $pO_2 < 1 \times 10^{-6}$: Anreicherung von Mikroporen innerhalb der Oxidschicht. Die Substrat/Oxid-Grenzfläche ist nahezu Mikroporenfrei.

6.2.5. Verhalten in Gaswechselexperimenten

Durch die bereits gesammelten Erkenntnisse wurde deutlich, dass durch Wasserdampf sowohl die Oxidmorphologie als auch die Kinetik der Oxidation beeinflusst wird. Ob nun eine Oxidschicht nach innen oder nach außen wächst, kann durch eine spezielle Versuchsdurchführung ermittelt werden. Der sogenannte Marker-Versuch, bei dem Platin oder Gold vor der Oxidation auf dem Substrat abgeschieden wird, birgt jedoch einige Schwächen und Diskrepanzen. Diese machen es schwer, adäquate Aussagen treffen zu können. Abhilfe können in-situ Gaswechselfersuche schaffen, sofern anhand der Oxidmorphologie eine genaue Zuordnung des Gases zur Oxidschicht hergestellt werden kann. Die Probennachuntersuchung erfolgt dabei rein optisch mit Hilfe eines REMs.

Die experimentelle Durchführung sieht vor, insgesamt acht Proben bei 1000°C und zwei unterschiedlichen Atmosphären zu oxidieren. Vier der acht Proben bilden dabei die Referenz für die jeweilige Atmosphäre und die Variation in der Oxidationszeit. Wie bereits bekannt, führt die Oxidation der Ni-25Cr-Legierung in Ar-H₂O zu einer Oxidschicht, die überdurchschnittlich feinkörnig ist, wohingegen die Oxidation in Ar – O₂ zu einer gröberen Oxidmorphologie führt. Bei der Wahl der Oxidationsgase wurde daher auf zwei Gaskompositionen zurückgegriffen, die die Unterschiede am deutlichsten zeigen sollen ((i): Ar – 7% H₂O und (ii) Ar – 20% O₂). Die Gesamtzeit der Oxidation für die in-situ Gaswechselfersuche beläuft sich auf 72h und wird wie folgt gesplittet:

In-situ Gaswechselfersuche:

- Oxidationsexperiment 1: 16h bei Ar – 7% H₂O und 56h bei Ar – 20% O₂.
- Oxidationsexperiment 2: 16h bei Ar – 20% O₂ und 56h bei Ar – 7% H₂O.
- Oxidationsexperiment 3: 56h bei Ar – 7% H₂O und 16h bei Ar – 20% O₂.
- Oxidationsexperiment 4: 56h bei Ar – 20% O₂ und 16h bei Ar – 7% H₂O.

Referenzproben:

- Oxidationsexperiment 5: 16h bei Ar – 7% H₂O.
- Oxidationsexperiment 6: 16h bei Ar – 20% O₂.
- Oxidationsexperiment 7: 56h bei Ar – 7% H₂O.
- Oxidationsexperiment 8: 56h bei Ar – 20% O₂.

Da in den Kapiteln 6.2.1. und 6.2.2 bereits einige Einzelheiten zu den Oxidschichtmorphologien erläutert wurden, wird nachfolgend nur auf etwaige Unterschiede bzw. noch unbekannt Resultate eingegangen. Besonders interessant sind dabei die Kinetik sowie Aufnahmen der Querschliffe der Proben aus den in-situ Gaswechselfersuchen. So zeigt Abbildung 66 die Oxidationsexperimente 1 und 2. Es wird deutlich, dass vor dem Gaswechsel, und somit in den ersten 16h der Oxidation, die Unterschiede in der Oxidationskinetik sehr marginal sind. Ab diesem Zeitpunkt zeigt die Probe, die in zweiter Stufe in Ar – 7% H₂O oxidiert wurde, tendenziell eine geringere Oxidationsrate (rote Kurve) als ihr Pendant in trockener Atmosphäre (schwarze Kurve: Ar – 20% O₂). Auch die Ergebnisse zu den Referenzuntersuchungen zeigen speziell in den Versuchen mit langer Oxidationszeit (56h) keine Ungewöhnlichkeiten bezüglich Massezunahme oder Oxidmorphologie und sind mit den bereits vorgestellten Ergebnissen der gleichen Atmosphären nahezu identisch. Aufgrund der Sprödigkeit und der schlechten Schichthftung nach der Oxidation in Ar – 20% O₂ war die Querschliffpräparation der in-situ Gaswechselfersuche 2 und 4 besonders herausfordernd. Hierzu musste auf die Ionenstrahlpoliertechnik, erläutert in 5.3.2., zurückgegriffen werden.

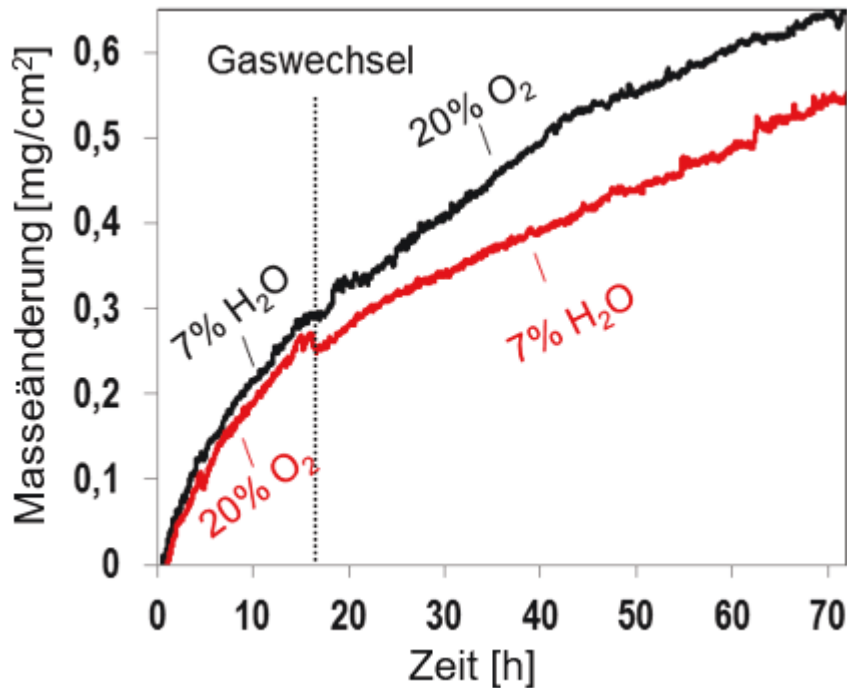


Abbildung 66: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente mit in-situ Gaswechsel von 1,5 mm Ni-25Cr-Proben bei 1000°C in Ar – 7% H₂O und Ar – 20% O₂ innerhalb von 72 h.

Anhand der Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der Probe aus dem Oxidationsexperiment 1 konnten einige Bereiche mit abgeplatzter Oxidschicht identifiziert werden (Abbildung 67 a) und b)). Auf der rechten Abbildung zeigt sich die globular/sphärische Oxidkornstruktur, die während der Oxidation in Ar – 20% O₂ gewachsen sein muss. Weiterhin zeigen sich Poren innerhalb des Substrates die im Bild gekennzeichnet sind. Die Poren sind vorrangig an Korngrenzen der metallischen Matrix zu finden. Nach Anfertigung der Querschliffe war es möglich, zwei unterschiedliche Oxidschichtmorphologien den Testgasen zuzuordnen (Abbildung 67 c)). Aufgrund der Vorversuche im Kapitel 6.2.1. und 6.2.2. kann geschlussfolgert werden, dass die feinkörnige untere Oxidkornstruktur während der Oxidation in Ar – 7% H₂O und die grobkörnige obere Struktur während der Oxidation in Ar – 20% O₂ gewachsen sein muss. Es sei angemerkt, dass leichte Kornvergrößerung durch Einwärtsdiffusion von Sauerstoffanionen auch während der zweiten Stufe der Oxidation stattfinden kann, wenngleich dieses Wachstum sehr gering ist. Nicht gezeigte Übersichtsaufnahmen zum Querschliff der Probe aus Abbildung 67 deuten darauf hin, dass neben den bereits in den Abbildungen gezeigten Poren im Substrat, weitere Poren innerhalb der Oxidschicht gefunden werden können (zum Teil ersichtlich in Abbildung 67 c)). Diese sind vorrangig an der Grenzfläche der ersten zur zweiten Oxidschicht zu finden.

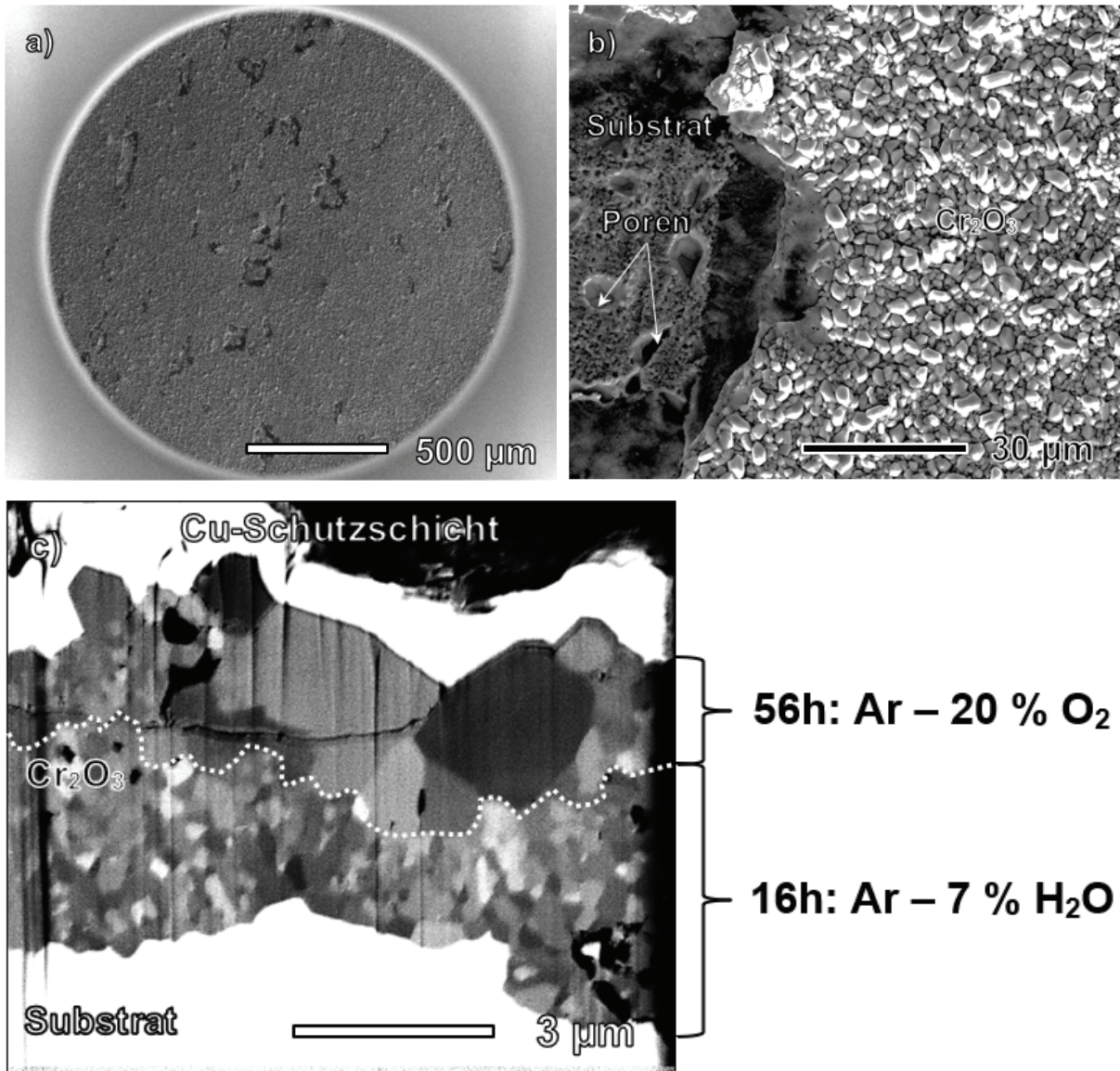


Abbildung 67: REM Aufnahmen der Oberfläche (oben links und rechts) sowie eines Querschliffs (unten) einer oxidierten 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach isothermen in-situ Gaswechselexperiment bei 1000°C (Oxidationsexperiment 1): a) Oberflächenaufnahme, b) Detailansicht der Oberfläche, c) Oxidquerschliff.

Wie in Abbildung 68 zu sehen, verändert sich das Bild der Oxidschicht, wenn die Reihenfolge der Testgase verändert wird. Der Abbildung 68 liegt das Oxidationsexperiment 2 zugrunde. Durch die initiale Oxidation in trockener Atmosphäre (Ar – 20% O₂) kommt es nach dem Abkühlen der Probe zu Oxidschichtausbrüchen (Abbildung 68 a) und b)). Auch bei dieser Probe können Poren an den Korngrenzen identifiziert werden. Im Querschliff (Abbildung 68 c)) zeigt sich im Vergleich zum Oxidationsexperiment 1 eine umgekehrte Anordnung der Oxidschichten. Globulare/sphärische Oxidkörner wachsen durch die 16-stündige Oxidation in Ar – 20% O₂. In der zweiten Stufe (Ar – 7% H₂O) verfeinert sich die Oxidschicht und entspricht

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

der bekannten Oxidmorphologie aus den Experimenten die in wasserdampfhaltiger Atmosphäre durchgeführt wurden und bereits eingehend in Kapitel 6.2.2. beschrieben worden sind. Auch hier sind Poren vorrangig an der Grenzfläche der zwei unterschiedlichen Oxidschichtmorphologien zu finden. Die schlechte Schichthftung führt in hohem Maße dazu, dass sich das Oxid vom Substrat ablöst (schwarzer Kontrast im unteren Bereich der Abbildung 68 c)). Aufgrund der globular/sphärischen Oxidkörner der Schicht, die an das Substrat angrenzen, und den Ergebnissen zur Texturierung im Kapitel 6.1.2. wurde im weiteren Verlauf zusätzlich die Orientierung mittels TKD an geeigneten TEM Lamellen überprüft.

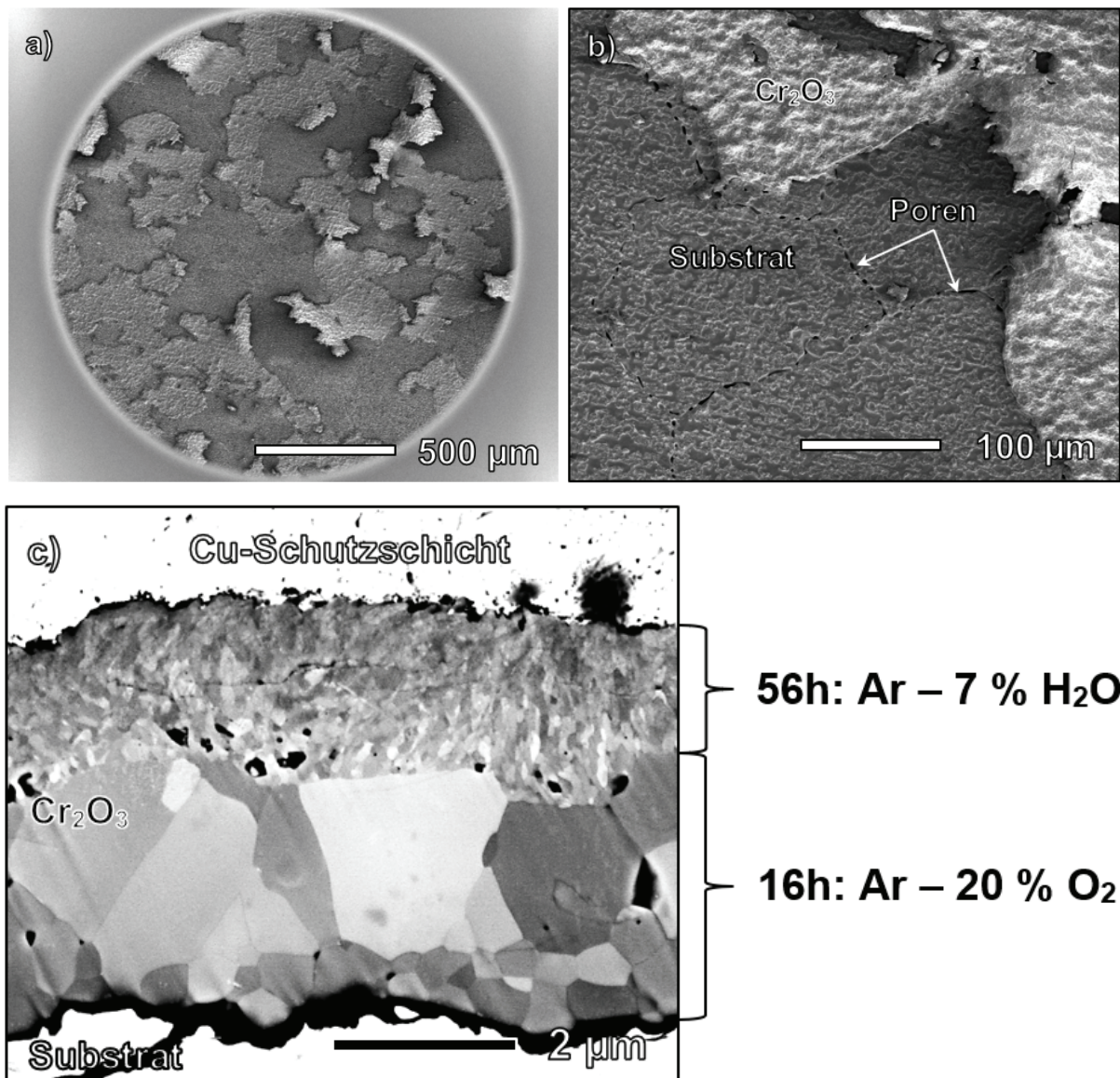


Abbildung 68: REM Querschliffaufnahme einer oxidierten 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach isothermen in-situ Gaswechselexperiment bei 1000°C in unterschiedlichen Atmosphären (Oxidationsexperiment 2): a) Oberflächenaufnahme, b) Detailansicht der Oberfläche, c) Oxidquerschliff.

Die Abbildung 69 zeigt die Orientierungskarte, anhand derer keine Texturierung ersichtlich ist. Scheinbar sind die Wachstumsmechanismen, die diesen Versuchen zugrunde liegen, differenziert zu Versuchen in niedrigem Sauerstoffpartialdruck zu betrachten. Wie sich der vorangegangenen Abbildung 68 c) unschwer entnehmen lässt, führt die Oxidation in Ar – 7% H₂O zu extrem kleinen Oxidkörnern. Durch die Zuhilfenahme der Orientierungskarten ist es grundsätzlich möglich, Missorientierungen innerhalb der Morphologie abzuschätzen. Sind die Oxidkörner zu klein, bietet dieses Verfahren jedoch unzureichende Genauigkeit. Durch Analysen von Beugungsmustern kann ein größeres und weitestgehend genaueres Spektrum von Interpretationsmöglichkeiten bereitgestellt werden. Dies wird im weiteren Verlauf anhand einer TEM-Analyse forciert.

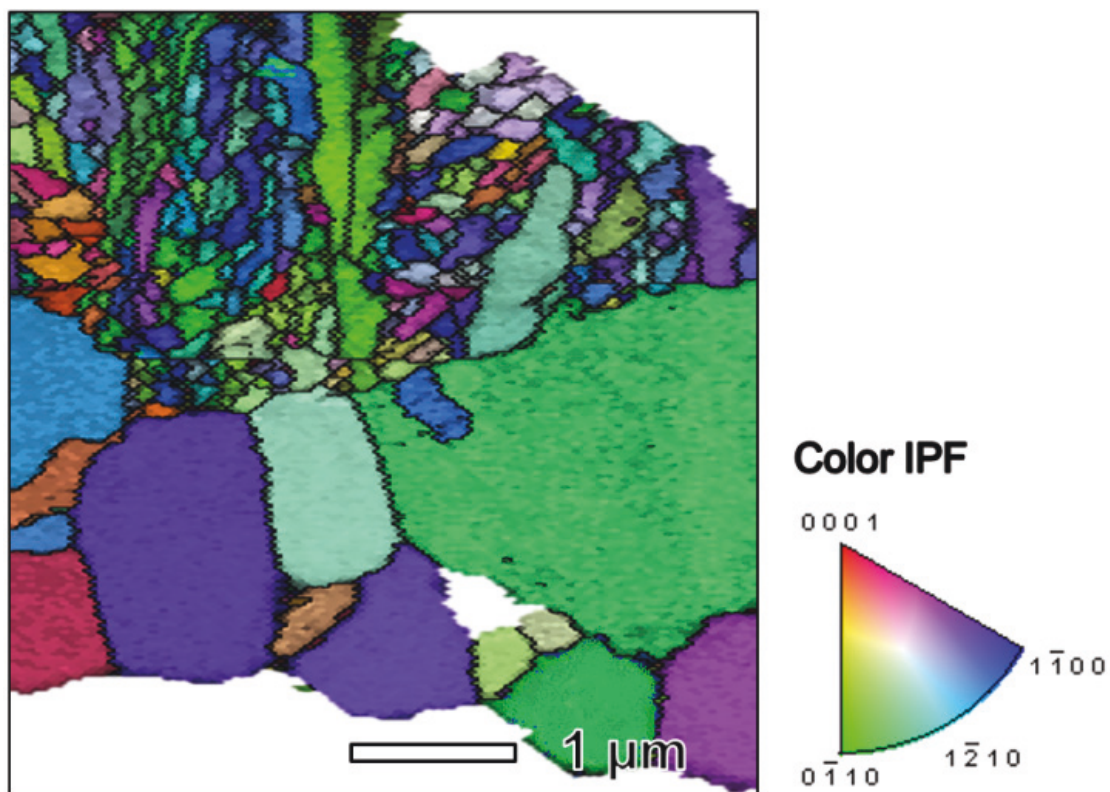


Abbildung 69: STEM-TKD-Analyse einer oxidierten 1,5 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach isothermen in-situ Gaswechselexperiment bei 1000°C in unterschiedlichen Atmosphären (Oxidationsexperiment 2).

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Abbildung 70 a) zeigt ein Übersichtsbild der TEM-Lamelle, die zu diesem Zweck mittels STEM im HAADF Modus aufgenommen wurde. Weiterhin ersichtlich sind die bereits beschriebene Duplexschicht und zwei mit Sternen markierte Körner, die schwer-punktmäßig während der Analysen betrachtet worden sind. Bild b) zeigt eine Vergrößerung der markierten Oxidkörner. Die Kreise deuten auf die Areale, deren Beugungsmuster in den Bildern d) und e) dargestellt werden. In atomarer Vergrößerung wurde zum einen die Korngrenze (s. Bild c)) und zum anderen das Korn innerhalb des Areals DP2 (s. Bild f)) dargestellt. Nahe der Korngrenze lässt sich zunehmend eine Verzerrung und unregelmäßiger Kontrast erkennen, was sehr wahrscheinlich von Spannungen innerhalb der Körner herrührt. Im Korn selbst ist die [100] Orientierung an einigen Stellen näherungsweise ungestört, sodass die Atomlagen dort sehr deutlich zu sehen sind. Durch die Aufnahme der Beugungsmuster über die zwei gleich orientierten Körner zeigt sich der Verkippungsgrad der Matrix. Die Zonenachsen unterschieden sich lokal um einen Winkel von $16,5^\circ$ (Bild d)). Weiterhin zeigt sich eine Aufspaltung der Spots (markiert mit einem ! in rot), die den Raum der Ewaldkugel angeben, wo noch konstruktive Interferenz möglich ist. Zum Vergleich zeigt das Beugungsmuster des einzelnen Kornes (DP2) eine regelmäßige und ungestörte Anordnung. Es sei angemerkt, dass der ungebeugte zentrale Strahl mittels „Beam-Stop“ verdeckt wurde. In den Abbildungen ersichtlich ist der orientierungsabhängige Gitterabstand (s. Bild c) und f)) von Cr_2O_3 . Beim Vergleichen der beiden Bilder d) und f) zeigt sich, dass nahe der Korngrenze die Netzebenen nicht den gleichen Abstand haben wie innerhalb des Kornes. Womöglich deuten die Unterschiede auf Spannungen hin, die in Richtung der Korngrenze zunehmen. Die Gitterabstände, wie sie im Bild f) angegeben wurden, passen zu den berechneten Abständen.

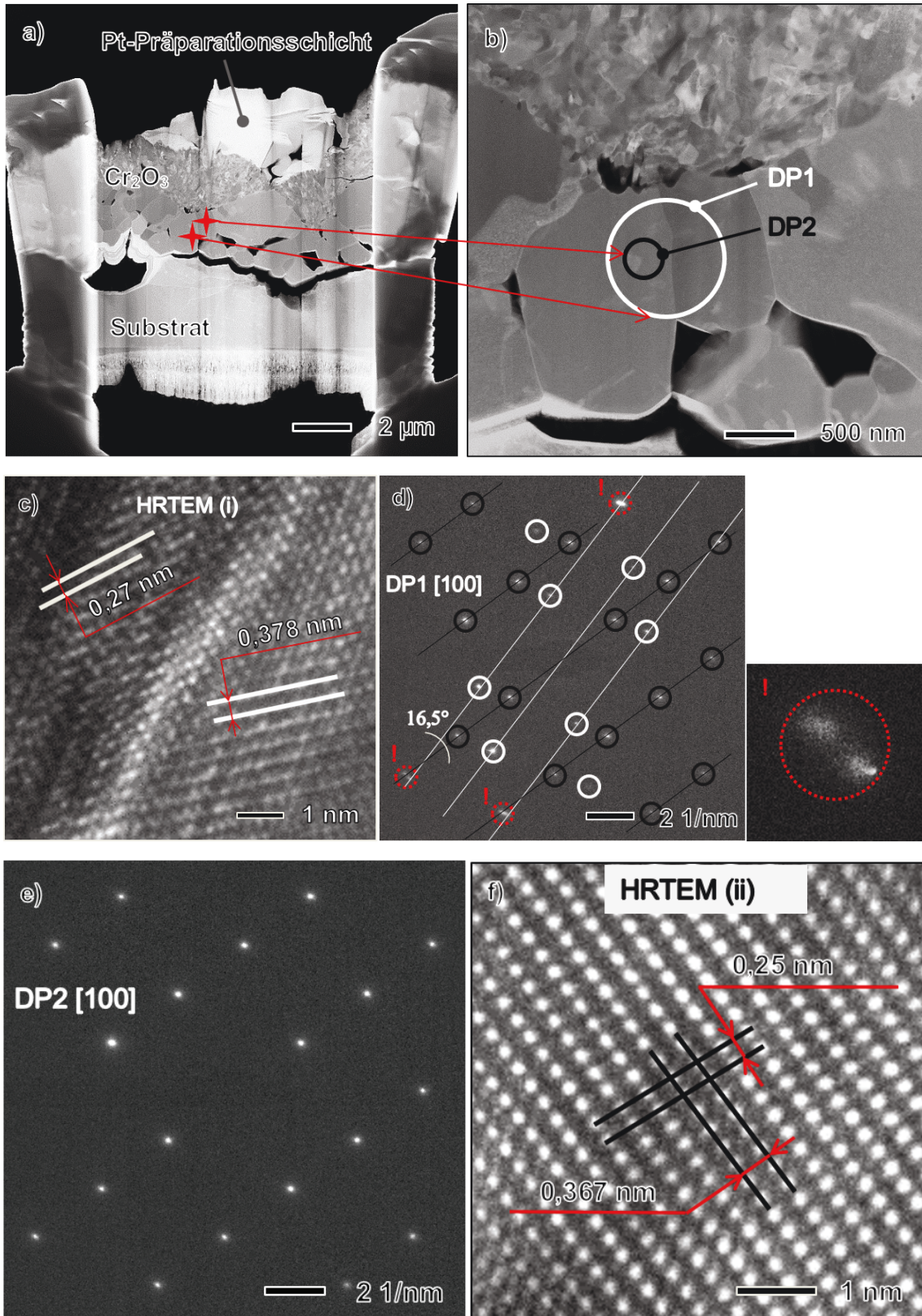


Abbildung 70: TEM-Analyse der Lamelle aus dem Oxidationsexperiment 2. a) Übersichtsaufnahme (rote Sternmarkierungen zeigen die Position der analysierten Körner aus dem Bild b). Bild c): Atomare Auflösung der Korngrenze aus dem Bereich DP1. d) Beugungsmuster der beiden Oxidkörner aus dem Bereich DP1. e) Beugungsmuster des einzelnen Kornes aus dem Bereich DP2. f) Atomare Auflösung im Bereich DP2.

Resümee:

- (**xxx**i): Durch den Wechsel von Ar – 20 % O₂ zu Ar – 7% H₂O verringert sich die Oxidationskinetik.
- (**xxx**ii): Durch den Wechsel von Ar – 20 % O₂ zu Ar – 7% H₂O verfeinert sich die Oxidschichtmorphologie.
- (**xxx**iii): Poren sind vorrangig an der Grenzfläche der zwei unterschiedlichen Oxidschichtstrukturen zu finden.

6.2.6. Mikrolegierungseffekt (Mn) auf das Oxidationsverhalten

Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt bei Oxidationsvorgängen von chromoxidbildenden Legierungen beinhaltet die Beschreibung des Einflusses von Mangan. Hierzu standen dem Institut Ni-25Cr-0,5Mn-Proben mit unterschiedlicher Dicke zur Verfügung. Durch den Anteil von Mangan innerhalb der Legierung ist zu erwarten, dass während der Oxidation das Element in die Oxidschicht diffundiert und am Oxidationsprozess beteiligt ist. Ein erstes Indiz, das diese Annahme untermauert, findet sich in dem veränderten Oxidationsverhalten im direkten Vergleich zur Ni-25Cr-Legierung (Abbildung 71). Anhand der kinetischen Kurven ist ersichtlich, dass das Wachstum einer Oxidschicht tendenziell von einer höheren Massezunahme begleitet ist, wenn Mangan zu Ni-25Cr hinzulegiert wurde. Mittels REM wurden an einigen Proben Oberflächenaufnahmen aufgenommen, um den Zustand der äußeren Schicht der Proben direkt nach der Oxidation festzustellen. Die folgende Abbildung 72 zeigt eine in Ar – 1% O₂ oxidierte Ni-25Cr-0,5Mn-Probe vor der Anfertigung eines Querschliffs. Die Aufnahmen sind stellvertretend für die Oxidationsexperimente in trockenen als auch in feuchten Atmosphären. Bei allen Proben konnten abgeplatzte Stellen auf der Oberfläche identifiziert werden (vgl.: oberen Bild a) und b)). In Bild c) und d) kann die oberflächliche Kornstruktur erkannt werden. Die Detailansicht von Bild d) macht ersichtlich, dass sich die Oxidkörner schichtweise während der Oxidation bilden müssen. Aufgrund der Informationen der TGA-Kurven, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausbrüche der Oxidschicht während der Probenabkühlung geschehen sind. Weiter zeigen die unteren zwei Bilder klar abgrenzbare Oxidkörner mit stufenähnlichen Strukturen, die auf laterales Oxidkornwachstum zurückzuführen sind.

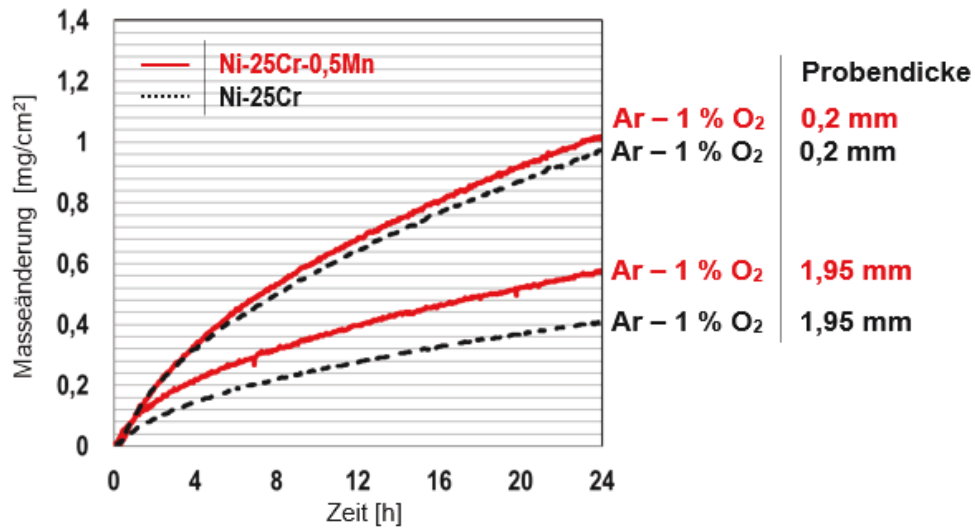


Abbildung 71: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr- und Ni-25Cr-0,5Mn-Proben bei 1000°C in Ar – 1% O₂ innerhalb von 24 h.

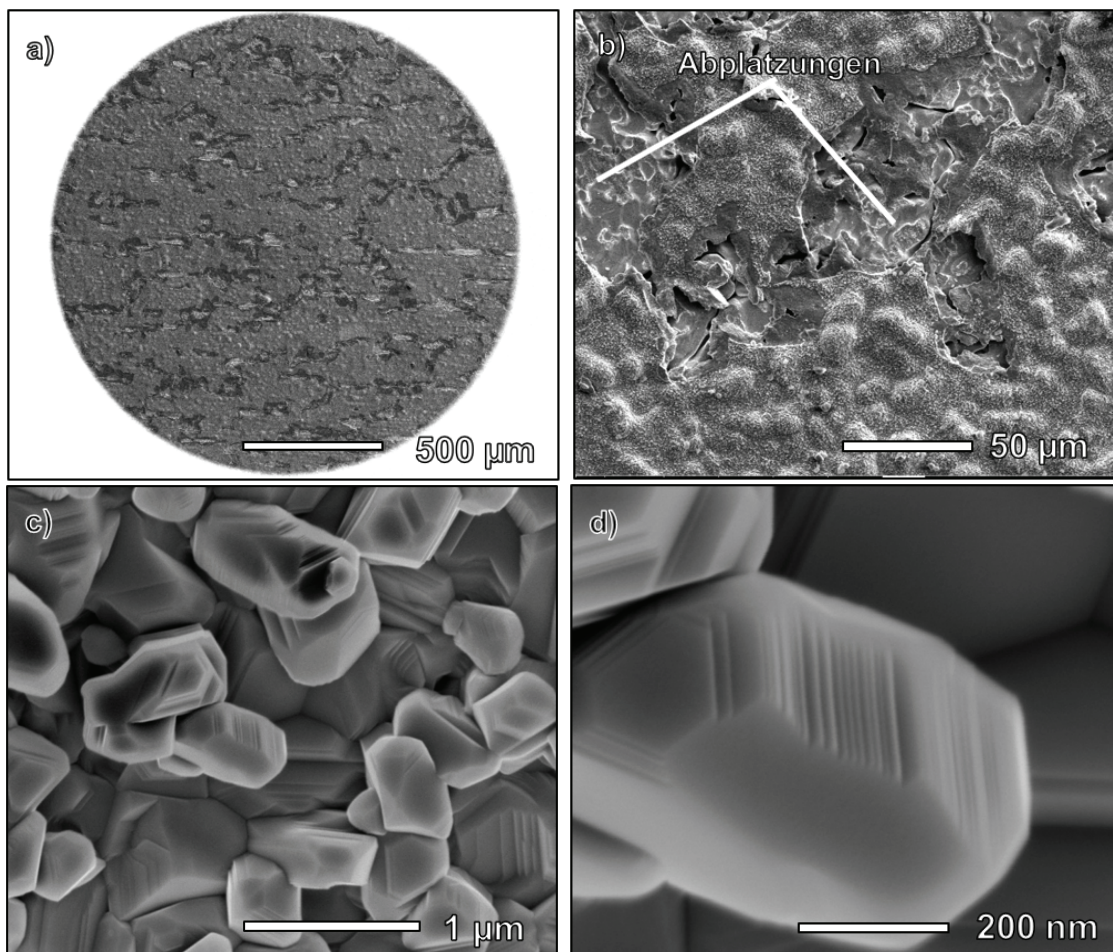


Abbildung 72: REM Oberflächenaufnahmen einer oxidierten 0,2 mm dicken Ni-25Cr-0,5Mn-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% O₂: a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme mit Abplatzungen, c) Oberflächenstruktur, d) Detailansicht der Oberflächenstruktur.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Zugehörig zu der Ni-25Cr-0,5Mn-Oxidationskinetik aus Abbildung 71 werden Querschliffuntersuchungen nachfolgend in Abbildung 73 dargestellt. Generell lassen sich drei unterschiedliche Oxidschichtmorphologien innerhalb eines Schliffbildes erkennen (s. Abbildung 73). An der Substrat/Oxid-Grenzfläche wachsen die Körner globular/sphärisch mit einem durchschnittlichen Oxidkorndurchmesser von 300 nm (s. Abbildung 73 (a)). Sofern es sich um eine dicke Probe handelt, beinhaltet die zweite Schicht, die ca. 90% der gesamten Oxidschicht ausmacht, globular/sphärische Oxidkörner die gemittelt 150 nm groß sind. Durch die Reduktion der Probendicke kommt es bei den Proben, oxidiert in Ar – 1% O₂, zu marginaler Reduktion der Oxidkorngröße (vgl. Bild (a) mit (b)). Die dritte Schicht (im Bild rechts oberhalb der roten schraffierten Linie zu erkennen) besteht aus dem Spinell MnCr₂O₄ mit Oxidkörnern, die bis zu 300 nm groß werden können.

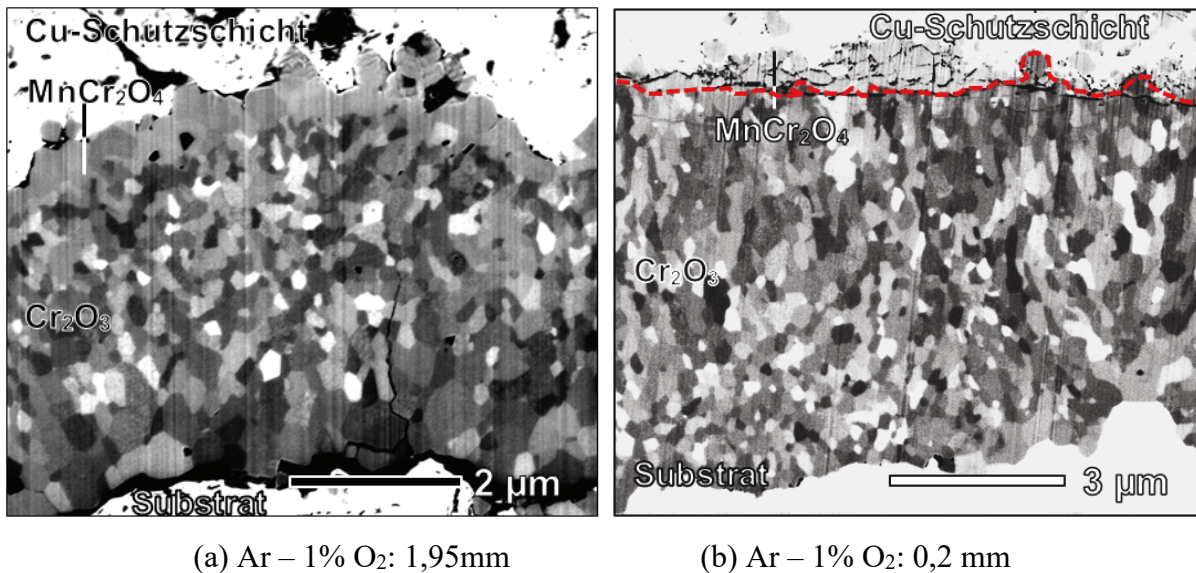


Abbildung 73: REM Querschliffaufnahmen oxidiert unterschiedlich dicker Ni-25Cr-0,5Mn-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% O₂. (a) Probendicke 1,95 mm. (b) Probendicke 0,2 mm.

Ähnlich zu den trockenen Oxidationsexperimenten aus Abbildung 71 oxidieren die Proben aus Ni-25Cr-0,5Mn schneller als das binäre Legierungssystem in wasserdampfhaltigen Atmosphären (Abbildung 74). Anhand von Querschliffuntersuchungen an einer Probe aus dem Oxidationsexperiment aus Abbildung 71 soll nachfolgend nachgewiesen werden, dass Mangan innerhalb der Oxidschicht vorzufinden ist. Es erscheint sinnvoll, vor der Analyse der Oxidmikrostruktur herauszufinden, welche Elemente sich innerhalb der Oxidschicht befinden. Hierzu wurde exemplarisch an einer 1 mm dicken Probe ein EDX-Elemente-Mapping

durchgeführt (Abbildung 75). Wie auf dem linken Bild zu erkennen ist, führt die Oxidation in Ar – 1% O₂ zu einer Duplex-Oxidschicht. Dabei kann innerhalb der dünneren äußeren Schicht (etwa 15% der gesamten Oxidschicht) anhand des EDX-Mappings (rechts in der Abbildung) eine Anreicherung von Mangan identifiziert werden. Spätere Messungen mittels XRD bestätigen, dass es sich bei diesem Oxid um das MnCr₂O₄-Spinell handelt. Weiterhin sind innerhalb der Oxidschicht geringfügige Mengen von Mangan zu finden. Dieser Bereich besteht aus dem Oxid Cr₂O₃. Wie auch bei den Untersuchungen zu der Ni-25Cr-Legierung konnten innerhalb der Oxidschicht nur marginale Nickelanteile (<0,6%) gefunden werden.

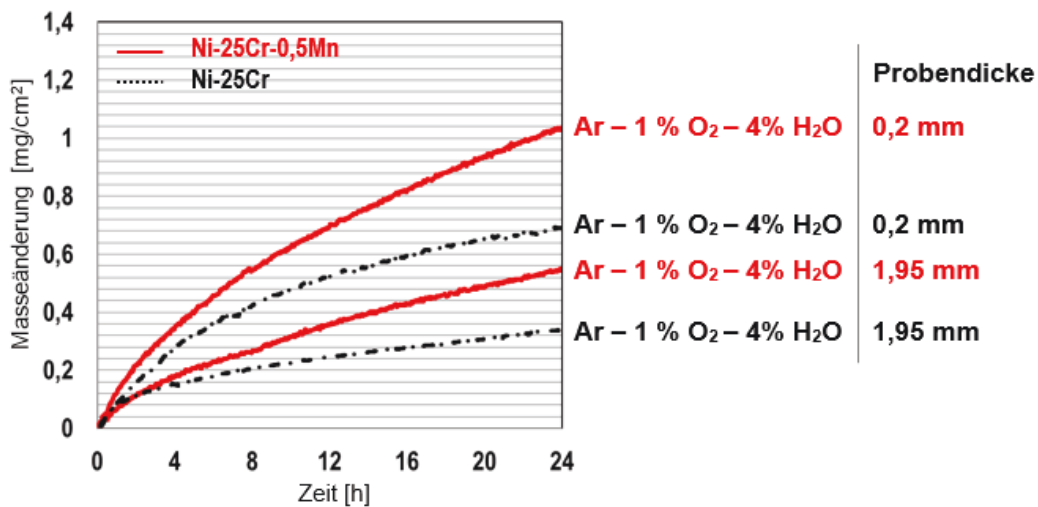


Abbildung 74: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr- und Ni-25Cr-0,5Mn-Proben bei 1000°C in Ar – 1% O₂ – 4% H₂O innerhalb von 24 h.

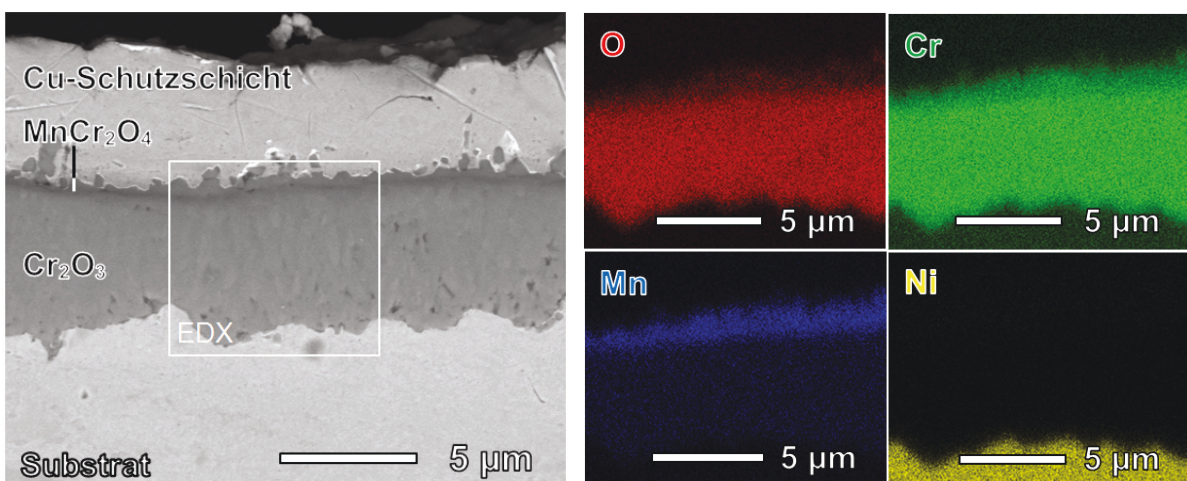


Abbildung 75: REM Querschliffaufnahme und EDX Mapping einer oxidierten 1 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% O₂.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Durch die Erkenntnisse zum Legierungssystem Ni-25Cr können weitere Annahmen auch bei dieser ternären Legierung getroffen werden. Selbst bei dickeren Proben (>1 mm) spielt die Atmosphäre einen übergeordneten Einfluss auf die Oxidationskinetik. Um diesen Effekt und den Einfluss von Wasserdampf genauer zu studieren, folgt diesem Absatz ein weiteres Diagramm mit dem direkten Vergleich von Ni-25Cr-0,5Mn-Proben. In diesem Abschnitt und unter Einbezug der Abbildung 76 wird ein Überblick über den Wasserdampfeffekt bei jeweils unterschiedlichen Probendicken dargestellt. So sind die Massezunahmekurven der Proben gleicher Dicke annäherungsweise identisch. Das schnellste Schichtwachstum findet demnach bei der dünnsten Probe statt, die in Ar – 1% O₂ – 4% H₂O oxidiert wurde.

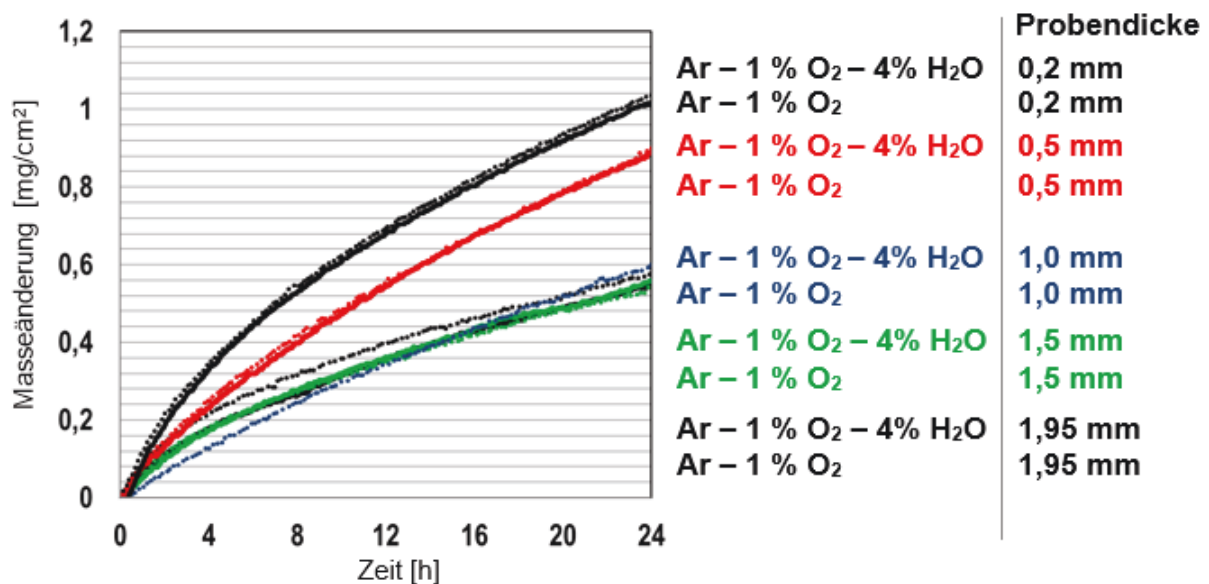


Abbildung 76: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr-0,5Mn-Proben bei 1000°C in Ar – 1% O₂ (– 4% H₂O) innerhalb von 24 h.

Weiter ist nun bekannt, dass das Oxidationsverhalten im Vergleich zu reinem Chrom und der Legierung Ni-25Cr ähnlich bezüglich des Dickeneffekts zu betrachten ist. Demnach führt in einigen Fällen eine Verringerung der Probendicke zu einer höheren Oxidationskinetik. Ab einer Probendicke von 1 mm sind die Unterschiede bezüglich der Oxidationskinetik jedoch verschwindend gering. Eine weitere Erhöhung der Probendicke verändert die Oxidationsrate nur noch marginal, sodass man von gleichen Oxidationsraten ausgehen kann. Scheinbar überlagern sich in diesen Oxidationsexperimenten die Einflüsse der Atmosphäre zunehmend, was eine genaue Identifikation erschwert. Aus diesem Grund und unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Experimenten erscheint es sinnvoll, nochmals intensiv

den Dickeneffekt bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken zu untersuchen. Anhand der Vorversuche zu Ni-25Cr wird erwartet, dass sich durch die Senkung des p_{O_2} die Oxidationskinetik, gerade bei dünnen Proben, rasch erhöht. So zeigt die Abbildung 77 die Oxidationskinetik unterschiedlicher Proben in Atmosphären mit einem p_{O_2} von 1×10^{-4} und $2,8 \times 10^{-5}$ bar. Exemplarisch ist anhand der roten Kurve aus Abbildung 77 ersichtlich, welchen Einfluss das Hinzufügen von Wasserdampf im p_{O_2} -Bereich von 1×10^{-4} bar hat. Zur Erinnerung: Das Hinzufügen von Wasserdampf bei Oxidationsexperimenten von Ni-25Cr senkte die Oxidationskinetik drastisch ab, was bei dieser Legierung nicht der Fall ist. Die Unterschiede durch die Hinzugabe von H_2O zum Testgas sind kaum sichtbar. Weiterhin im Diagramm ersichtlich ist der Effekt einer weiteren Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks (blauen Kurve). Es wird deutlich, dass die Oxidation in einem tieferen p_{O_2} -Bereich von $2,8 \times 10^{-5}$ bar nur marginale Auswirkungen auf die Oxidationskinetik hat. Darüber hinaus ist auch hier das bereits bekannte Bild erkennbar, dass sich die Oxidationskinetik reduziert, sobald die Probendicke erhöht wird. Trotzdem bleibt anzumerken, dass dieser Effekt um einiges geringer ausfällt als bei Ni-25Cr. Demnach verzeichnet die dickste Probe (untere schwarze Kurve | 1,95 mm) die geringste Massezunahme, wenngleich der Unterschied zur 1 mm Probe vernachlässigbar gering ist.

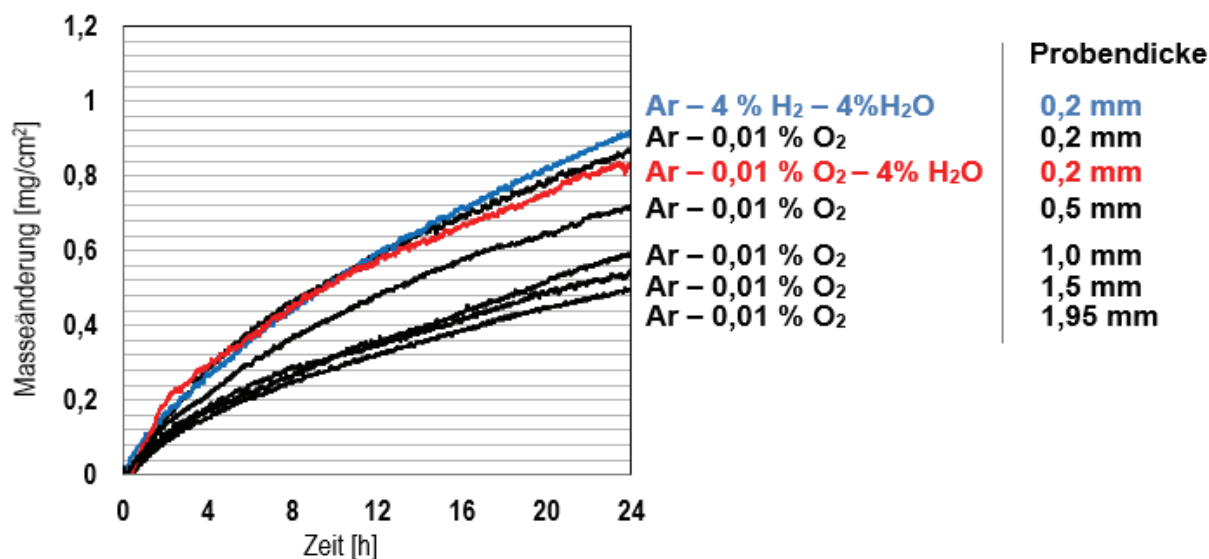


Abbildung 77: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente von unterschiedlich dicken Ni-25Cr-0,5Mn-Proben bei 1000°C in Ar – 0,01% O₂ (– 4% H₂O) sowie Ar – 4% H₂ – 4% H₂O innerhalb von 24 h.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Im weiteren Verlauf werden Details zur Oxidschichtmorphologie an wenigen Proben erläutert (s. Abbildung 78). Im Fokus der Betrachtung steht die Variation der Oxidmikrostruktur infolge der Probendickenveränderung. Es zeigt sich, dass die Reduktion der Oxidkorngröße innerhalb der gebildeten Schicht durch die Verringerung der Probendicke stattfindet. Poren sind in den Oxidschichten der trocken oxidierten Proben selten und vorrangig zwischen dem Spinell und der Cr_2O_3 -Schicht zu finden. Durch die Senkung der Probendicke wächst eine dickere Oxidschicht auf dem metallischen Substrat auf. Die Oxidkörnern sind im Durchschnitt 125 nm groß (Oxidkorngröße bei der 1,95 mm Probe (Bild (b)): 210 nm).

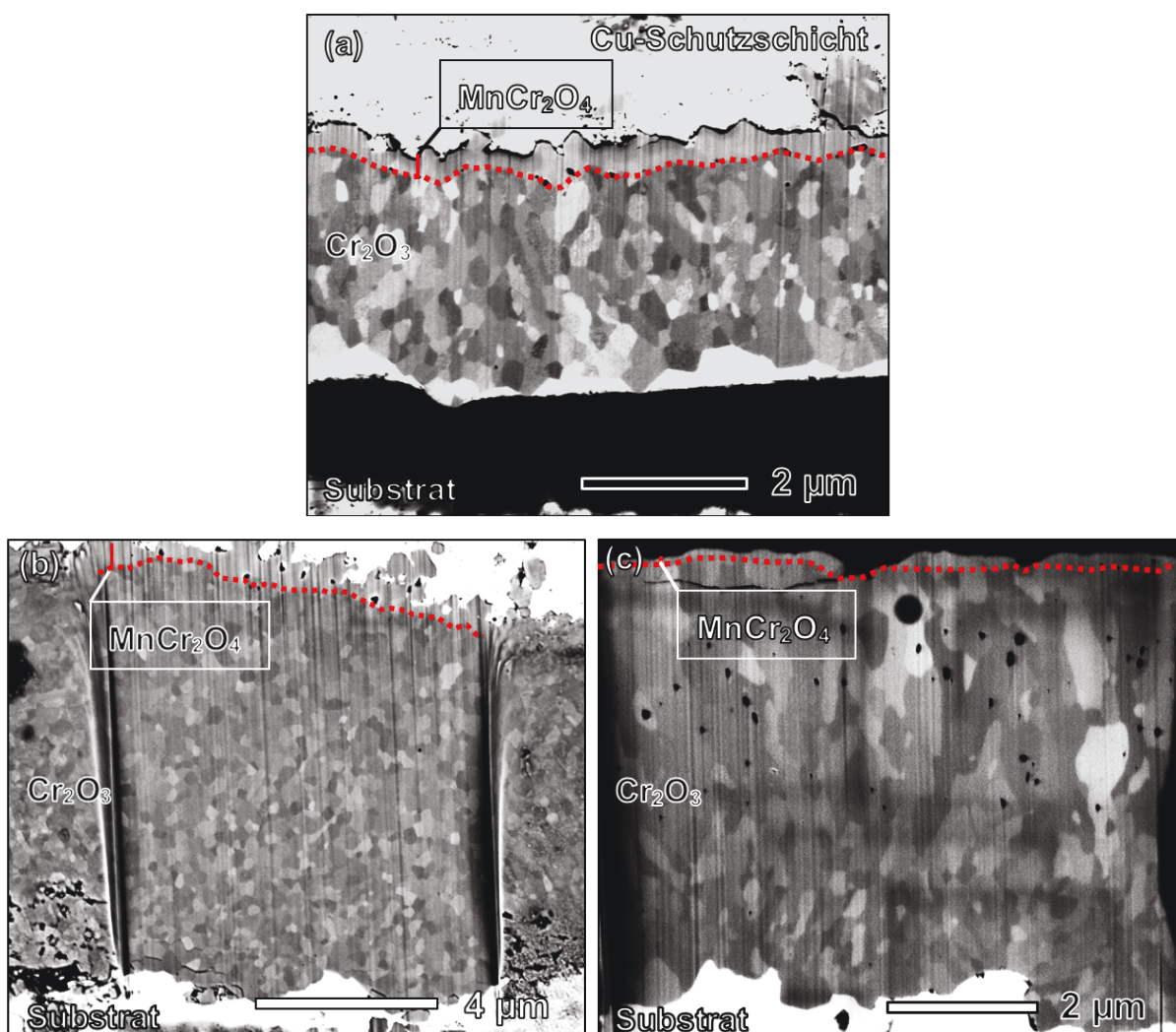


Abbildung 78: REM Querschliffaufnahmen oxidierter unterschiedlich dicker Ni-25Cr-0,5Mn-Proben nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 1000°C in unterschiedlichen Atmosphären. (a) Ar - 0,01% O₂: 1,95 mm (b) Ar - 0,01% O₂: 0,2 mm (c) Ar - 0,01% O₂ - 4% H₂O: 0,2mm.

Für die Experimente aus diesem Kapitel kann für die Ni-25-Cr-0,5Mn zusammengefasst werden, dass mittels TGA Kurven kaum Unterschiede durch das Hinzufügen von Wasserdampf festgestellt werden kann. Anhand des Querschliffes (Abbildung 78 | Bild (c)) zeigt sich jedoch eine stark veränderte Oxidschichtmorphologie im direkten Vergleich zur Oxidation einer ähnlich dicken Probe (Bild (b)). Durch die Oxidation in Ar – 0,01% O₂ – 4% H₂O wachsen die Oxidkörner nach der ersten globular/sphärischen Schicht kolumnar weiter. Dabei nimmt die Oxidkorngröße in Richtung Oxid/Gas-Grenzfläche immer weiter zu. Die größten Oxidkörner zeigen eine Breite von 700 nm und 1,5 µm in der Länge. Wie sich weiterhin zeigt, sind nahe der Oxid/Gas-Grenzfläche Poren ersichtlich, die in ihrer Größe stark variieren können (100 – 210 nm). Oberhalb der rot schraffierten Linie befindet sich eine Schicht des bereits erläuterten Spinells (MnCr₂O₄).

6.2.7. Zyklisches Oxidationsverhalten

Ni-25Cr

Am Ni-25Cr-Legierungssystem wurden in verschiedenen angefeuchteten (4% H₂O) und trockenen sauerstoffhaltigen (20%, 1%, 0,1%, und 0,01% O₂) Atmosphären zyklische Oxidationstests durchgeführt. Die effektive Oxidationszeit betrug wie bei reinem Chrom 24h, wobei die Proben im Rhythmus von 2h aus dem heißen Bereich des Ofens in eine Abkühlzone (Temperatur: ca. 24°C) angehoben wurden, um sie dort für 15 Minuten in unveränderter Oxidationsatmosphäre abzukühlen. Das Öffnen des Rezipienten war nicht nötig.

Im Vergleich zu den kontinuierlichen Experimenten können kaum Unterschiede hinsichtlich der Oxidationsraten wie auch der Oxidhaftung nach der Oxidation bei 1000°C festgestellt werden (s Abbildung 79). Abgesehen von der Probe, die in trockenem Ar – 20% O₂ oxidiert wurde, kann zusammenfassend von einem guten und stabilen Oxidationsverhalten auch unter zyklischer Oxidation gesprochen werden. Da sich die mikrostrukturellen Untersuchungen kaum zu den Untersuchungen aus den isothermen Versuchen unterscheiden, wird hier nicht weiter auf Schichtmorphologien eingegangen. Wie oben bereits beschrieben, ergab sich bei der Ni-Cr-Legierung auch die Tendenz der geringeren Oxidationsrate bei Hinzufügung von Wasserdampf zum Testgas. Schlussfolgernd ist davon auszugehen, dass die Oxidschichthaftung in feuchten Atmosphären besser ist als in trockenen Atmosphären. Die kontinuierliche Verlaufsform des Wachstums ist ein erstes Indiz für diese bessere Schichthaftung während der Oxidation in feuchten Atmosphären. Es konnte dokumentiert werden, dass sich die Oxidhaftung durch Wasserdampf innerhalb der Testgaszusammensetzung verbessert und Abplatzungen verhindert/minimiert werden.

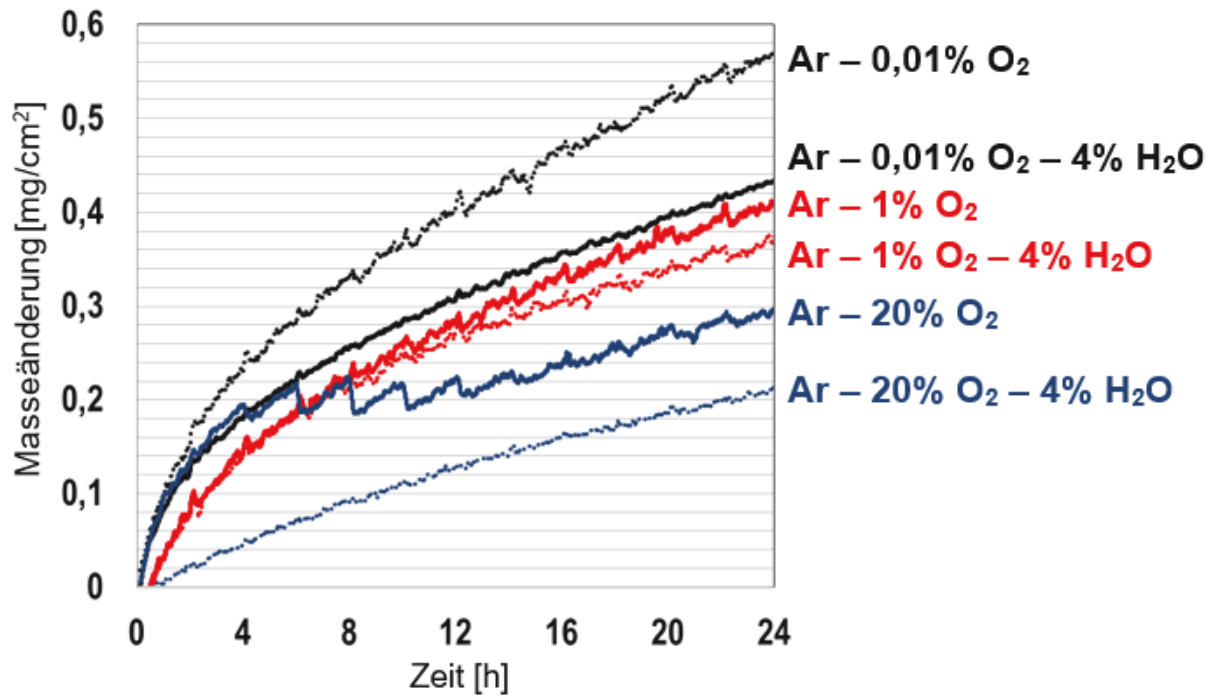


Abbildung 79: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung zyklischer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Ni-25Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Ni-25Cr-0,5Mn

Im pO₂-Bereich von 0,01 bar wurden in trockener und feuchter Atmosphäre, nach selbigem Schema wie in Kapitel 6.1.5. beschrieben, Oxidationstests durchgeführt. Wie in Abbildung 80 ersichtlich, oxidieren die Proben nach dem parabolischen Zeitgesetz. Das Hinzufügen von Wasserdampf führt in diesen Experimenten zu einer niedrigeren Oxidationskinetik. Nicht weiter gezeigt werden die rasterelektronischen Untersuchungen der Proben, da aufgrund kaum identifizierbarer Unterschiede zu den bereits gezeigten Analysen weitere Untersuchungen nicht notwendig sind. Weiter lässt sich anmerken, dass die Schichthaftung sowohl bei den Oxidationsexperimenten in trockenen als auch in feuchten Atmosphären stets gut ist. Scheinbar reichte die Zeitspanne der Oxidation im Verhältnis zur Abkühlung aus, die Oxidschicht in bestimmten Bereichen zu relaxieren, wohingegen innerhalb isothermer Versuchsdurchführung scheinbar die Spannungen stetig ansteigen und das Relaxationsvermögen abzunehmen scheint.

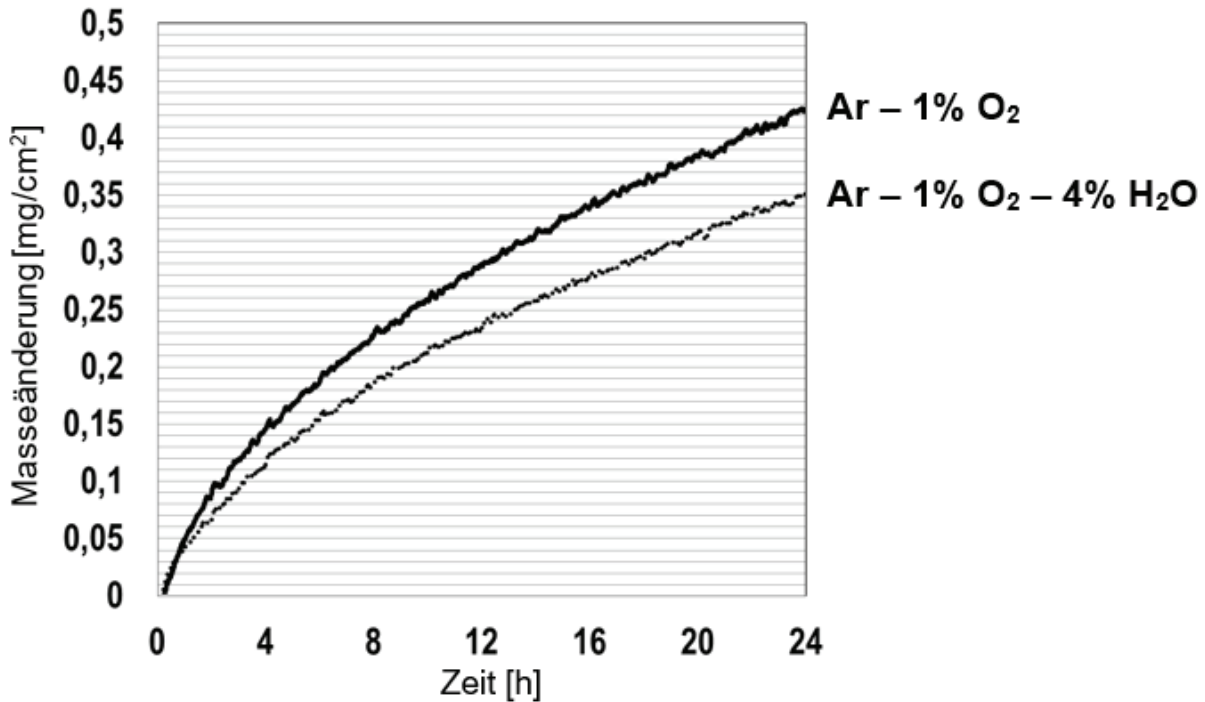


Abbildung 80: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung zyklischer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Ni-25Cr-0,5Mn-Proben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Resümee:

- (xxxiv): Ni-25Cr-0,5Mn: Durch die Oxidation etabliert sich eine äußere Spinellschicht, die auf einer Cr₂O₃-Schicht aufwächst.
- (xxxv): Durch den Mangananteil in der Ni-25Cr-0,5Mn-Legierung verschwindet der Wasserdampfeffekt, der die Oxidationskinetik beeinflusst. Durch die Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären kann eine Kornvergrößerung identifiziert werden.
- (xxxvi): Die in trockenen Atmosphären gebildete Oxidschicht zeigt Poren an der Grenzschicht zum Spinell.
- (xxxvii): Die in feuchten Atmosphären gebildete Oxidschicht zeigt Poren, sowohl an der Grenzschicht zum Spinell als auch innerhalb der Oxidschicht nahe der Oxid/Gas-Grenzfläche.
- (xxxviii): Die Reduktion der Probendicke führt zu einer feinkörnigeren dicken Oxidschicht.
- (xxxix): Sowohl die trockene als auch feuchte Atmosphären führen zu Abplatzungen während der Abkühlung der Proben. Das Schichthaftungsvermögen konnte durch Mangan verbessert werden.

6.2.8. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Ni-25Cr(-0,5Mn)-Legierung besteht während der Oxidation die Möglichkeit, dass sich neben Cr_2O_3 zusätzlich NiO oder Spinellformen als Schicht etablieren. Im Kapitel zum Mikrolegierungseffekt von Mangan (6.2.6.) wurde bereits unter Berücksichtigung von EDX Messungen darauf hingewiesen, dass die äußerste Schicht möglicherweise eine Spinellform von Chrom und Mangan darstellt. Um dies zu überprüfen wurden an vielerlei Proben die Phasen mittels XRD qualitativ bestimmt. Die nachfolgenden Abbildungen sind repräsentativ für die zwei Legierungssysteme Ni-25Cr sowie Ni-25Cr-0,5Mn. NiO wurde bei den Analysen auf keiner Probe detektiert. In Abbildung 81 zeigt sich anhand der Peak-Positionen, die abhängig von den Netzebenenabständen bzw. der $2\theta / ^\circ$ -Position des Detektors sind, dass vorrangig Chromoxid (markiert mit einem Kreuz) detektiert wird. Da die Oxidschichten der Proben relativ dünn sind und ein Durchstrahlen der Probe bis hin zur metallischen Matrix bei 45 kV nicht vermieden werden kann, bekommt der Detektor zusätzlich Informationen vom Substrat. Diese Peaks sind mit einem Kästchen markiert.

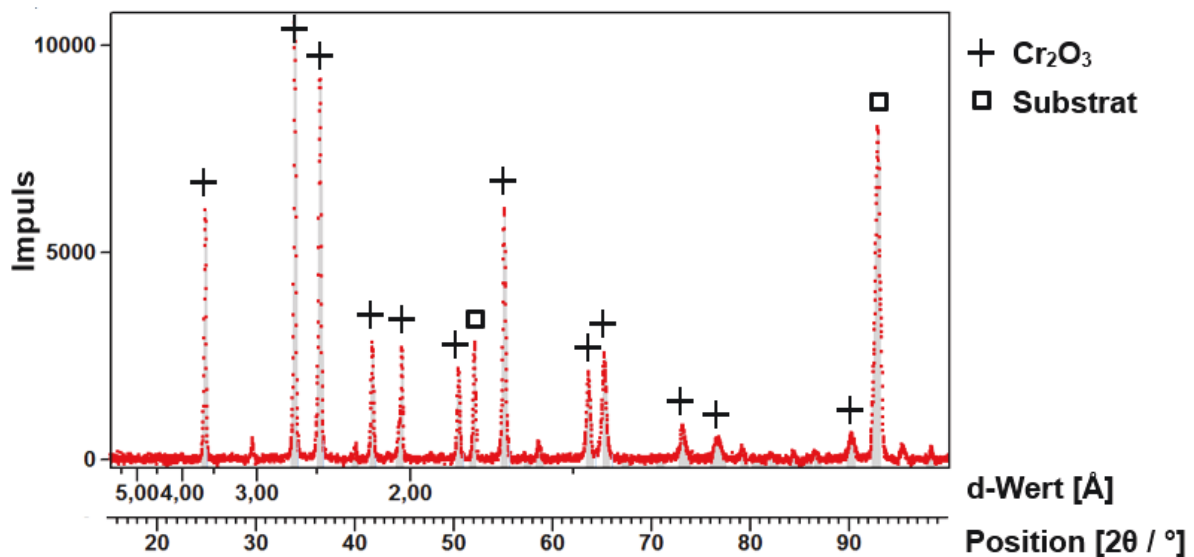


Abbildung 81: XRD Messung der Phasenverteilung oberflächennaher Gebiete einer oxidierten 0,5 mm dicken Ni-25Cr-Probe nach isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% O_2 – 4% H_2O .

Weitere XRD-Messungen an der Ni-25Cr-0,5Mn-Legierung (Abbildung 82) zeigen, dass sich neben Chromoxid die Spinellschicht MnCr_2O_4 sowie in Anteilen MnO_2 ausbilden. Auch bei diesen Messungen kommt es zu Signalen, die von der Beugung am Substrat herrühren.

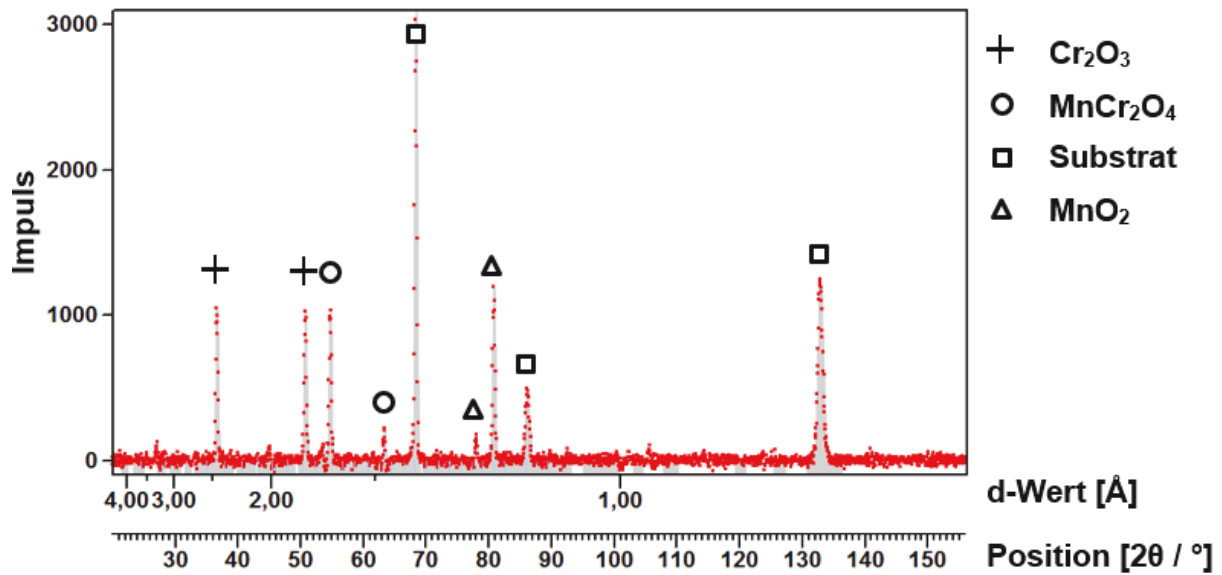


Abbildung 82: XRD Phasenverteilungsmessung oberflächennaher Gebiete einer oxidierten 0,5 mm dicken Ni-25Cr-0,5Mn-Probe nach isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar – 1% O₂ – 4%H₂O.

Neben der Phasenanalyse wurden an den Proben Spannungsmessungen durchgeführt. Stellvertretend zeigt die Abbildung 83 eine XRD Messung an einer Ni-25Cr-Probe, um die Spannungsverteilung in der Oxidschicht nach der Oxidation in Ar – 1% O₂ zu ermitteln. Durch den Wechsel der Kathode zu Cu K α kommt es zur Verbreiterung der Messpeaks, wodurch eine genauere Bestimmung des Intensitätsmaximums möglich ist. Durch Ermittlung der Peak-Positionen und Auftragung über $\sin^2\psi$ ist eine Bestimmung der Spannungshöhe, in diesem Fall Druckspannungen, anhand der Kurvensteigung möglich (Abbildung 83 rechts). Durch dieses Messprinzip konnten an Proben genaue Werte für die Höhe der Eigenspannungen ermittelt werden (Tabelle 7). Ähnlich wie bei reinem Chrom zeigt sich, dass sich unterschiedliche Eigenspannungen in der Oxidschicht infolge der Oxidation einstellen. Generell kann geschlussfolgert werden, dass die Oxidschichten auf dünnen Proben niedrigere Eigenspannungen aufweisen als dicke Proben. Die höchsten Spannungen können auf 2 mm Proben gemessen werden, die in Wasserstoff/Wasserdampf Atmosphären oxidiert wurden. Die niedrigsten Druckeigenspannungen konnten bei den dünnen (0,25 mm) Proben nach der Oxidation in relativ hohem Sauerstoffpartialdruck (Ar – 1%O₂) nachgewiesen werden. Bei den trockenen Atmosphären erhöht sich der Spannungswert sobald der Sauerstoffpartialdruck gesenkt wird. Die umgekehrte Tendenz zeigt sich sobald die sauerstoffhaltigen Atmosphären mit Wasserdampf versetzt werden. Insgesamt manifestieren sich nach der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären höhere Spannungen als bei den Vergleichsversuchen in trockener Atmosphäre. Zur Erinnerung: Dünne Proben, die in feuchter Atmosphäre oxidiert

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

wurden, zeigen keine makroskopisch sichtbaren plastischen Deformationen. Es etablieren sich generell höhere Spannungen auf Proben oxidiert in einem niedrigen Sauerstoffpartialdruckbereich ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ und CO/CO_2). Innerhalb der Versuchsreihe der $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Oxidationsexperimente erhöht sich die Druckeigenspannung bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks von 7×10^{-16} zu $4,48 \times 10^{-14}$ bar. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei den CO/CO_2 -Versuchen.

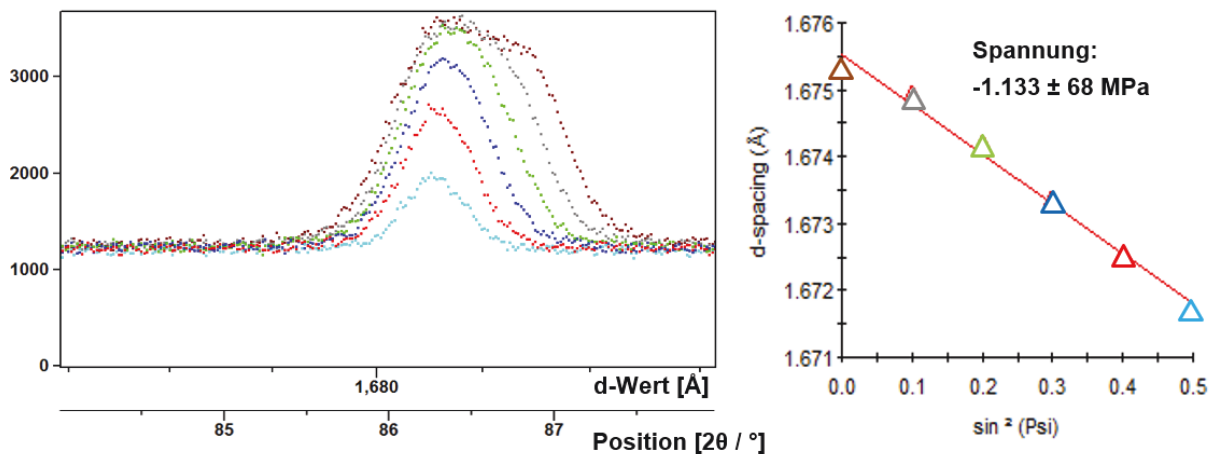


Abbildung 83: XRD Spannungsmessung einer 0,25 mm dicken Ni-25Cr-Probe oxidiert in Ar – 0,01% O_2 . Links: Reflexe abhängig vom Verkipfungswinkel um 2θ / °. Rechts: Plott der Beugungsreflexe über $\sin^2 \psi$.

Tabelle 7: Gemessene Eigenspannungen nach 24 stündiger isothermer und zyklischer Oxidation bei 1000°C unterschiedlich dicker Ni-25Cr-Proben in unterschiedlichen Atmosphären. Änderung des Gitterebenenabstands gemessen um [116].

Atmosphärentyp	Probendicke	Eigenspannung (MPa)		
		Ar – 1% O ₂	Ar – 0,1% O ₂	Ar – 0,01% O ₂
trocken	0,25 mm	-242	-1768	-1133
	2 mm	-2318	-2823	-3598
feucht (+4% H ₂ O)	0,25 mm	-1987	-1771	-1263
	2 mm	-4200	-3878	-3753
H ₂ /H ₂ O		pO₂: 7 x 10⁻¹⁶ bar	pO₂: 1,12 x 10⁻¹⁴ bar	pO₂: 4,48 x 10⁻¹⁴ bar
	0,25 mm	-1809	-1912	-1963
	1 mm	-4224	-4524	-4596
1% CO – 2% CO ₂		pO₂: 3,08 x 10⁻¹⁴ bar		
	0,25 mm	-319		
	0,5 mm	-784		
	1 mm	-4513		
	1,5 mm	-4209		
	2 mm	-4324		
3% CO – 1% CO ₂	1 mm	-4756		

Resümee:

- (xl): Die Erhöhung der Probendicke führt zu höheren Druckeigenspannungen innerhalb der Oxidschicht.
- (xli): Das Hinzufügen von Wasserdampf erhöht die Druckeigenspannungen innerhalb der Oxidschicht.
- (xlii): In H₂/H₂O- und CO/CO₂-Atmosphären führt eine leichte Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Erhöhung der Druckeigenspannungen innerhalb der Oxidschicht.
- (xliii): In trockenen Atmosphären führt die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Erhöhung der Druckeigenspannungen innerhalb der Oxidschicht.
- (xliv): In feuchten Atmosphären führt die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Senkung der Druckeigenspannungen innerhalb der Oxidschicht.

6.3. Oxidationsverhalten von Fe-10Cr und Fe-18Cr

Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels ersichtlich, wurden auch bei diesem Legierungssystem die unterschiedlichsten Oxidationsexperimente durchgeführt, um den Einfluss von Wasserdampf und die Oxidationsbeständigkeit zu überprüfen. Um innere Oxidation durch Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zu untersuchen, wurde die Fe-10Cr-Legierung ausgewählt. Durch die geringen Anteile von Chrom ist das Risiko einer kritischen Abreicherung und bevorstehender inneren Oxidation bei dieser Art von Legierung sehr wahrscheinlich. Da die Untersuchungen zu der Fe-10Cr-Legierung darauf abzielen, die Diffusionsprozesse, die innerhalb der metallischen Matrix stattfinden, zu beurteilen, wurden nur ausgewählte Oxidationsexperimente ohne die Betrachtung des Probendickeneffektes sowie Temperatureffektes unternommen. Die experimentellen Ergebnisse zur Fe-18Cr-Legierung dagegen orientieren sich, wie bereits aus den vorangegangenen Kapiteln gewohnt, an der Beschreibung der atmosphärischen Effekte, inkl. Variation der Temperatur, sowie des Effektes der Probengeometrie auf das Oxidationsverhalten. Weiterhin sei angemerkt, dass bei diesem Legierungssystem Wasserdampf außerordentlich schädlichen Einfluss haben kann. Oxidationsexperimente in feuchten Atmosphären wurden daher bei 900°C durchgeführt. Einige Versuche, die zur kompletten Durchoxidation führten, werden nicht weiter dargestellt. So auch die Oxidationsexperimente, die bei 700°C durchgeführt wurden. Weiterhin werden nur diejenigen Experimente aufgeführt, die sich klar vom Oxidationsverhalten zu den anderen Legierungen unterscheiden. Gemeinsamkeiten im Oxidationsverhalten werden an geeigneter Stelle beschrieben.

6.3.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidbildung

Fe-18Cr

Wie in Abbildung 84 ersichtlich, erhöht sich auch bei dieser Legierung die Kinetik der Oxidation sobald in trockener Atmosphäre der Sauerstoffpartialdruck stufenweise von 0,01 auf bis zu 1×10^{-4} bar reduziert wird. Die Kurven entsprechen dabei der parabolischen Oxidationskinetik und deuten auf ein stabiles Oxidwachstum mit einer schützenden Oxidschicht bei 1000°C hin. REM Querschliffaufnahmen zeigen bei diesen Oxidationsexperimenten eine kompakt schützende Oxidschicht, ohne Auffälligkeiten bezüglich Porendistribution oder Morphologie.

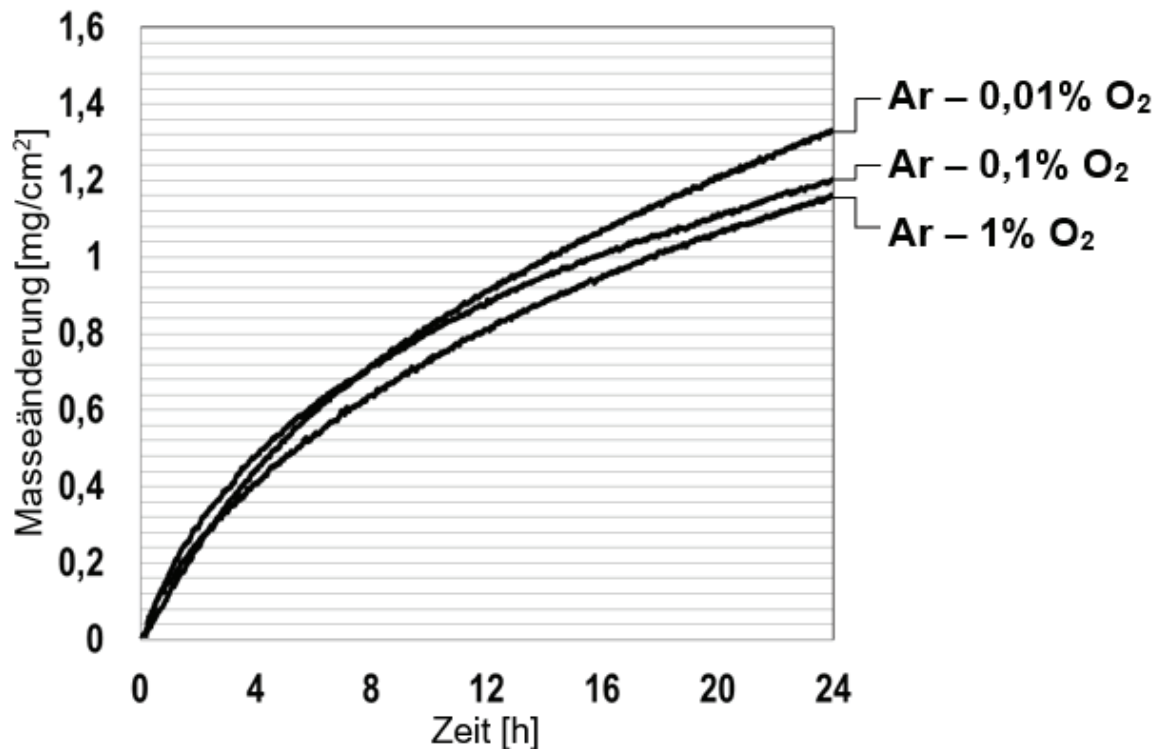


Abbildung 84: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen trockenen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Fe-10Cr

Durch die Verringerung des Chromanteils innerhalb der Legierung von 18% auf 10% zeigt sich im Vergleich zur Abbildung 84 ein etwas verändertes Oxidationsverhalten (s. Abbildung 85). Lineares Oxidwachstum bei Ar – 0,01% O₂ und unstetes Oxidwachstum bei Ar – 1% O₂ deuten darauf hin, dass auch durch die Herabsetzung der Temperatur auf 900°C zwar ein stabiles Schichtwachstum detektiert werden kann, das Oxidationsverhalten jedoch nicht dem parabolischem Zeitgesetz folgt. Nicht gezeigt sind die kinetischen Kurven bei 1000°C. Die Atmosphäre und Temperatur führten zur kompletten Umwandlung des metallischen Substrates in ein Oxid.

Wie sich anhand der Querschliffaufnahmen in Abbildung 86 zeigt, führt die Oxidation einer 1 mm dicken Probe innerhalb der Ar – 0,01% O₂ Atmosphäre zu deutlich ausgeprägtem Oxidationsangriff des metallischen Substrats. Dabei etabliert sich eine äußere Oxidschicht aus Eisenoxid und eine darüber liegende chromreiche Spinellschichten. Anhand des EDX-Mappings aus Abbildung 86 können qualitativ die Anteile der einzelnen chemischen Komponenten örtlich der Oxidschicht zugeordnet werden.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

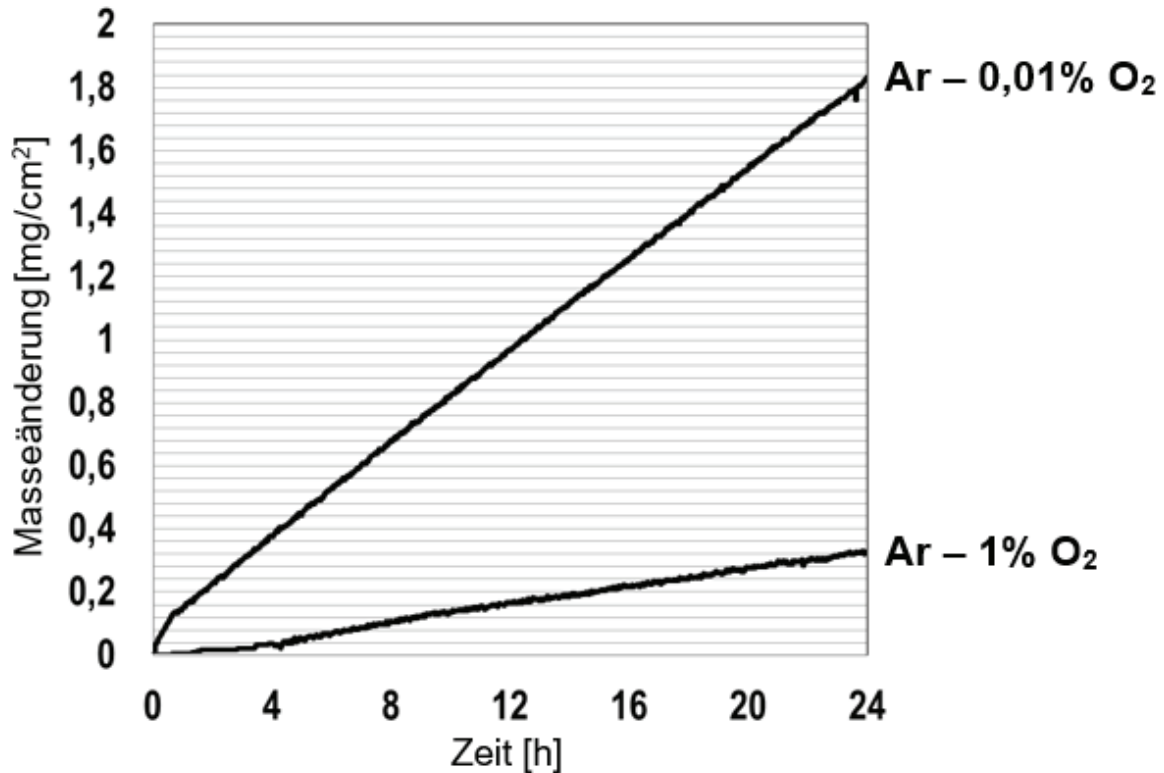


Abbildung 85: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 900°C von 1 mm dicken Fe-10Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen trockenen Atmosphären innerhalb von 24 h.

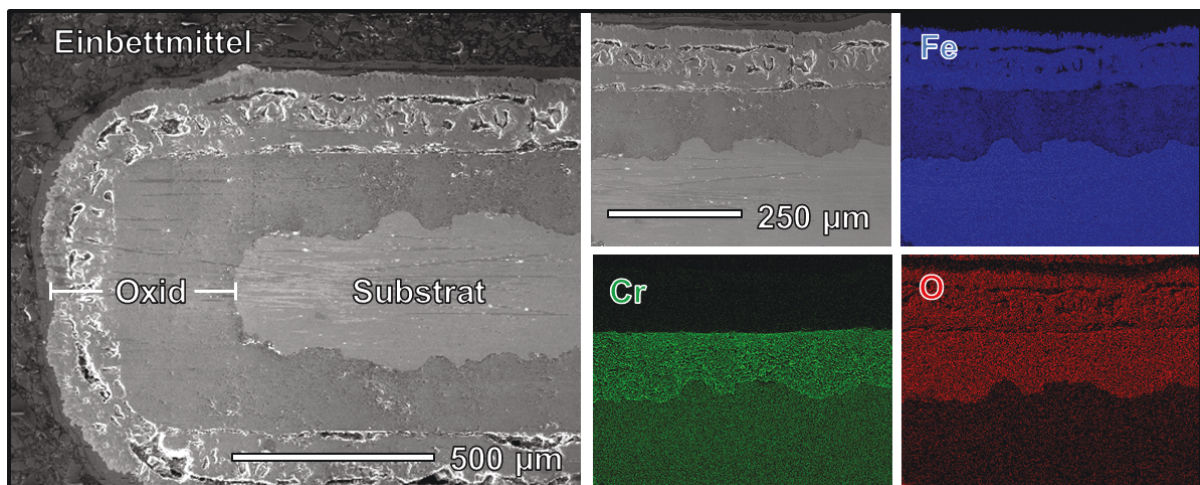


Abbildung 86: REM Querschliffaufnahmen sowie EDX Analyse einer oxidierten 1 mm dicken Fe-10Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 900°C in Ar – 0,01% O₂.

Vergleicht man die Querschliffuntersuchung aus Abbildung 86 mit den Querschliffen aus Abbildung 87, ist eine deutliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens durch die Erhöhung

des Sauerstoffpartialdrucks auf 0,01 bar zu erkennen. Durch den etwas höheren Sauerstoffpartialdruck bildet sich eine äußere Chromoxidschicht. Weiterhin ist in Abbildung 87 erkennbar, dass trotz Verbesserung des Oxidationsverhaltens die Schicht äußerst porös auf dem metallischen Substrat aufwächst. Miserable Oxidschichthaftung führt bei jeglichen Proben zu deutlichen Abplatzungen während der Abkühlung. Innere Oxidation wurde speziell bei dieser Probe nicht gefunden. Mit Hilfe von EDX Untersuchungen zeigte sich, dass Eisen innerhalb der Oxidmatrix mit einem Mengenanteil von 0,4 – 0,6% vorzufinden ist.

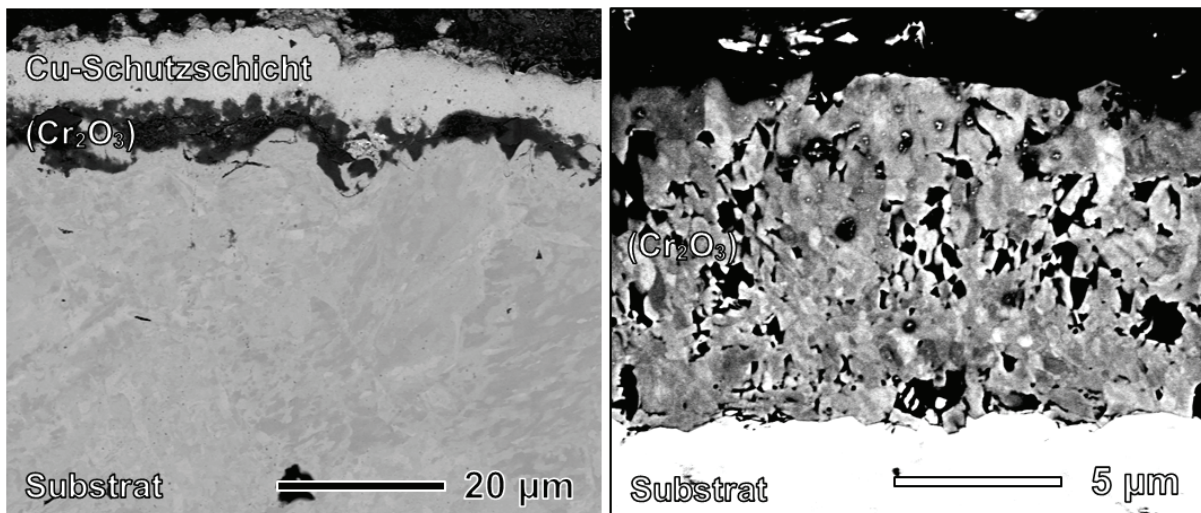


Abbildung 87: REM Querschliffaufnahmen einer oxidierten 1 mm dicken Fe-10Cr-Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 900°C in Ar – 1% O₂.

Resümee:

(xlv): *Fe-Cr*: Die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks auf 1×10^{-4} bar erhöht die Oxidationskinetik der Fe-10Cr Legierungen. Innere Oxidation von Chrom konnte nicht identifiziert werden

6.3.2. Einfluss von Wasserdampf auf die Oxidbildung

Fe-18Cr

Wie bereits angemerkt, hat Wasserdampf einen außerordentlich hohen Einfluss auf die Oxidationskinetik bzw. das Oxidationsverhalten der Fe-Cr-Legierungen. Nachfolgende Abbildung 88 zeigt das Verhalten von Fe-18Cr-Proben nach der Oxidation in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken sowie unterschiedlich hohen Anteilen von Wasserdampf. Diese wenigen exemplarischen experimentellen Ergebnisse sind die Essenz aus zahlreichen Tests, bei denen stufenweise der Sauerstoffpartialdruck (von 0,2 bar auf 1×10^{-14} bar) sowie der

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Wasserdampfgehalt von 10% auf 0,8% verringert wurde. In Anbetracht der Ergebnisse aus den trockenen Atmosphären ist es nicht verwunderlich, dass sich die höchste gemessene Oxidationskinetik bei dem Oxidationsexperiment in Ar – 0,01% O₂ – 4% H₂O einstellt (Abbildung 88). Durch eine Erhöhung des pO₂ verringert sich zwar die Rate der linearen Oxidationskinetik, trotzdem führt der Wasserdampf auch bei diesen Versuchen zu einer nicht-schützenden Oxidschicht.

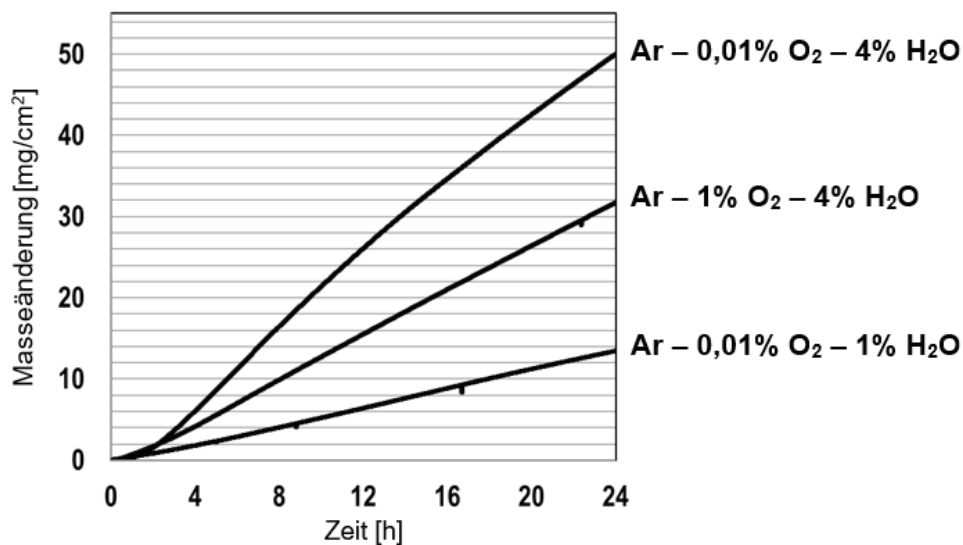


Abbildung 88: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Erst die Reduktion des Wasserdampfanteils auf 1% und schließlich auf 0,8% (Abbildung 89) minimiert die Oxidationskinetik und verbessert insgesamt das Oxidationsverhalten. Parabolisches Schichtwachstum zeigt sich jedoch erst bei Proben, die in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre ohne zusätzliches H₂O oxidiert werden (untere Kurve Abbildung 89).

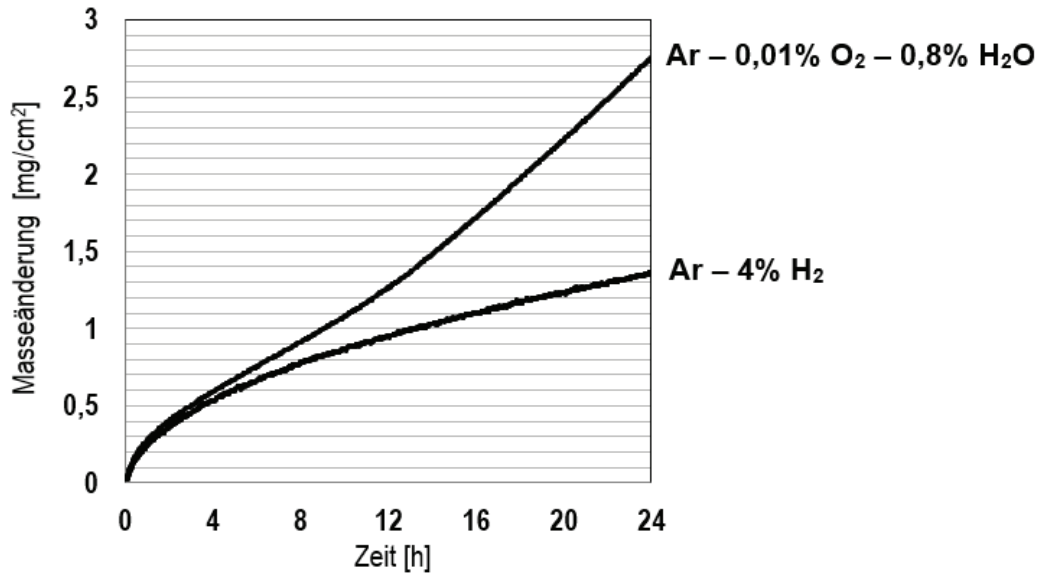


Abbildung 89: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Aufgrund der oben beschriebenen Erkenntnisse wurden weitere Oxidationstests mit unterschiedlich hohem Wasserdampfgehalt unternommen, wobei weiter der Sauerstoffpartialdruck gesenkt wurde. Aufgrund des mengenmäßig hohen Wasserdampfgehalts zeigt Abbildung 90 a), dass im p_{O_2} -Bereich von $4,5 \times 10^{-14}$ bar (obere schwarze Kurve) lineare Oxidationskinetik vorherrscht ($H_2:H_2O \cong 1:2$).

Durch die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks auf $2,8 \times 10^{-15}$ bar (Abbildung 90 (a) | $H_2:H_2O \cong 4:4$) und weiter auf 7×10^{-16} bar (Abbildung 90 (b) | $H_2:H_2O \cong 4:2$ sowie $1,75 \times 10^{-16}$ bar (Abbildung 90 (b) | $H_2:H_2O \cong 8:2$) gelang es, parabolisches Schichtwachstum auch bei 1000°C Oxidationstemperatur zu erzeugen. Die niedrigste Massezunahme verzeichnet dabei die Probe, die in der Atmosphäre mit dem niedrigsten p_{O_2} oxidiert wurde (unterste Kurve aus Abbildung 90 (b)).

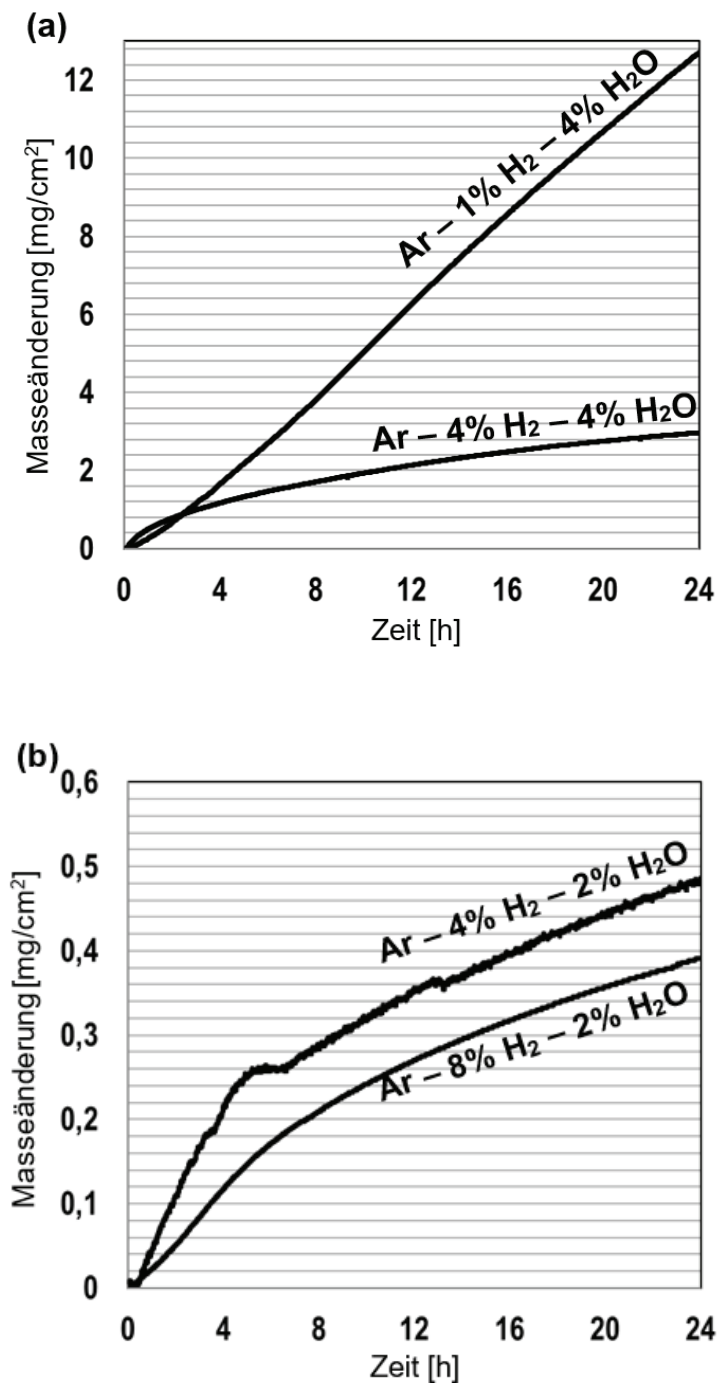


Abbildung 90: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1,95 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen feuchten wasserstoffhaltigen Atmosphären innerhalb von 24 h. (a) H₂/H₂O \cong 4:4 und 1:4, (b) H₂/H₂O \cong 8:2 und 4:2.

Resümee:

(xlvj): *Fe-18Cr*: Das Hinzufügen von Wasserdampf zu Atmosphären mit einem p_{O_2} bis $4,5 \times 10^{-14}$ bar führt zur Erhöhung der Oxidationsrate. Eine weitere Reduktion des p_{O_2} verringert die Oxidationsrate.

Fe-10Cr

Auch bei der Legierung Fe-10Cr wurde der Einfluss von Wasserdampf überprüft. Aufgrund des geringen Chromanteils wurden Oxidationstests nur bei 900°C durchgeführt (Abbildung 91). Wie in der nachfolgenden Abbildung ersichtlich, führt eine Senkung des Sauerstoffpartialdrucks zu geringerer Massezunahme. Bislang konnte der umgekehrte Effekt für die Fe-18Cr-Legierung nachgewiesen werden. Auffällig ist auch die Geschwindigkeit der Massezunahme der obersten Kurve, die ab der zehnten Stunde etwas abflacht. Im p_{O_2} -Bereich von 1×10^{-4} bar verläuft die Massezunahme (linear) gemäßiger über die Oxidationsdauer. Innere Oxidation von Chrom konnte anhand der Querschliffe und den EDX Messungen identifiziert werden (s. Abbildung 92). Durch die Ionenstrahlpoliertechnik war es zudem möglich, die auf dem Substrat verbleibende Oxidschicht genauer zu analysieren (EDX Mappings in Abbildung 92). So zeigt sich, dass sich durch die Oxidation unterschiedliche Schichten ausbilden. Gefolgt von einer dünnen Chrom-Mischoxidschicht baut sich die äußerste Schicht aus Eisenoxid auf. Darüber hinaus erkennt man die bereits angemerkte innere Oxidationszone von Chrom.

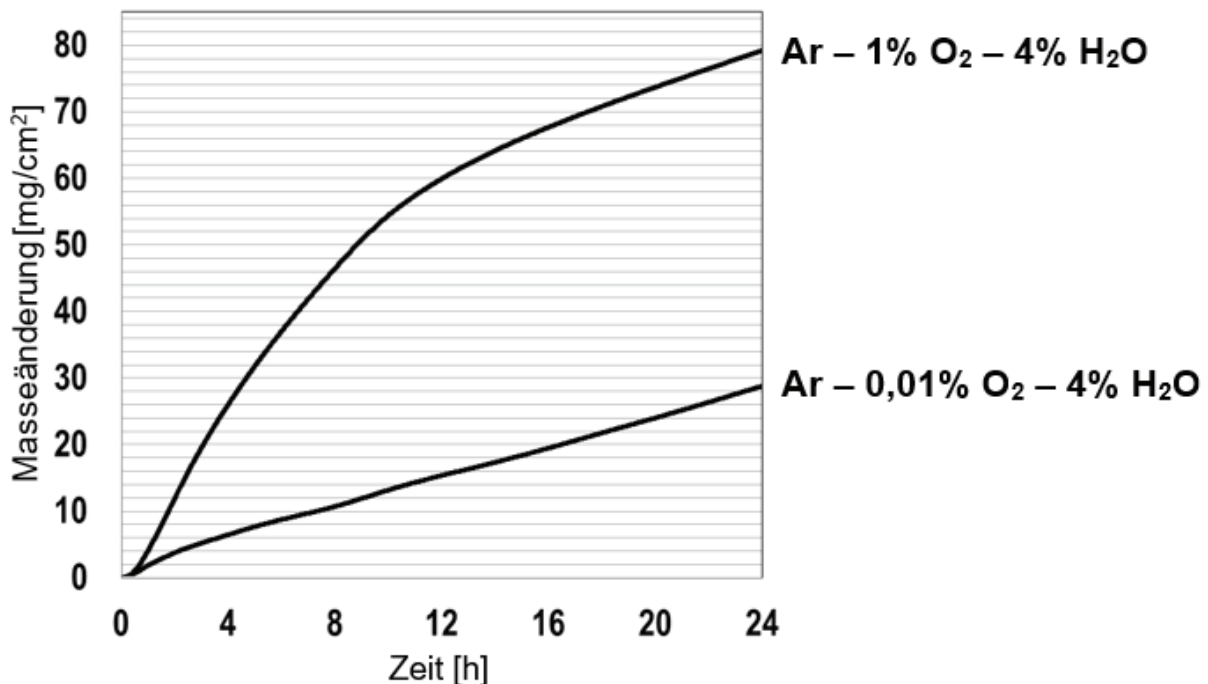


Abbildung 91: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei 900°C von 1 mm dicken Fe-10Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

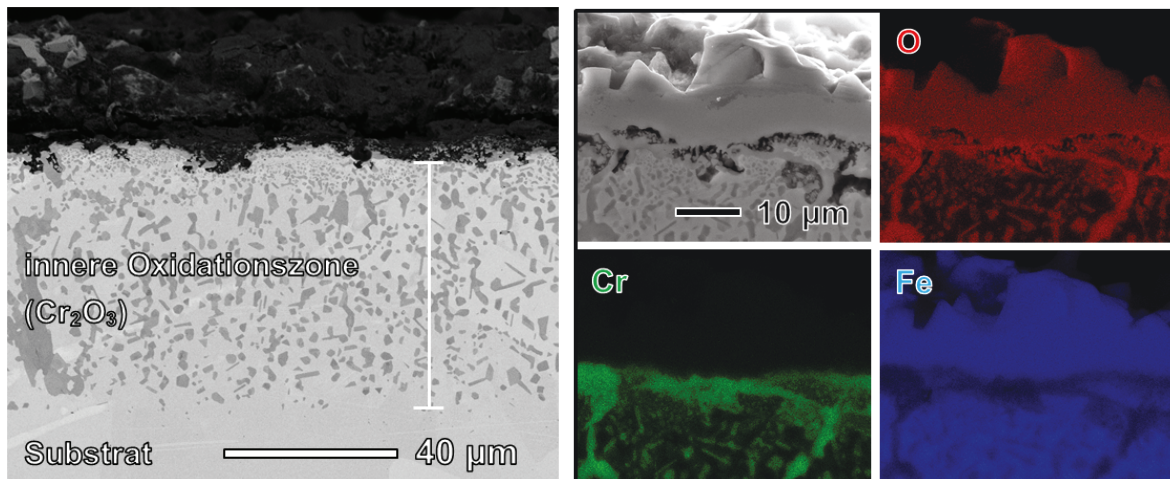


Abbildung 92: REM Querschliffaufnahme und EDX Mapping einer oxidierten 1 mm dicken Fe-10Cr-Probe nach 24-stündiger isothermer Oxidation bei 900°C in Ar – 0,01% O_2 – 4% H_2O .

Durch die Oxidationskinetik der Probe oxidiert in Ar – 1% O_2 – 4% H_2O lässt sich erahnen, wie dick die gewachsene Oxidschicht nach der Oxidation sein müsste. Nur mit Hilfe des am Institut vorhandenen Cross Section Polisher der Firma Jeol war es möglich, einen Querschliff des abgeplatzten Oxids anzufertigen. Wie in Abbildung 93 zu erkennen ist, sind nur marginale Anteile von Chrom innerhalb der Oxidschicht eingebaut. Neben den fünf unterschiedlichen Oxidschichtmorphologien (linkes Bild) ist zu erkennen, dass sich innerhalb des Oxids unterschiedliche Zonen mit unterschiedlich hohen Fe-Anreicherungen bilden. Dies deutet darauf hin, dass Eisenoxid mit unterschiedlicher Stöchiometrie innerhalb der Oxidschicht gefunden werden kann. Mithilfe von XRD Analysen konnte FeO sowie Fe_2O_3 und Fe_3O_4 detektiert werden.

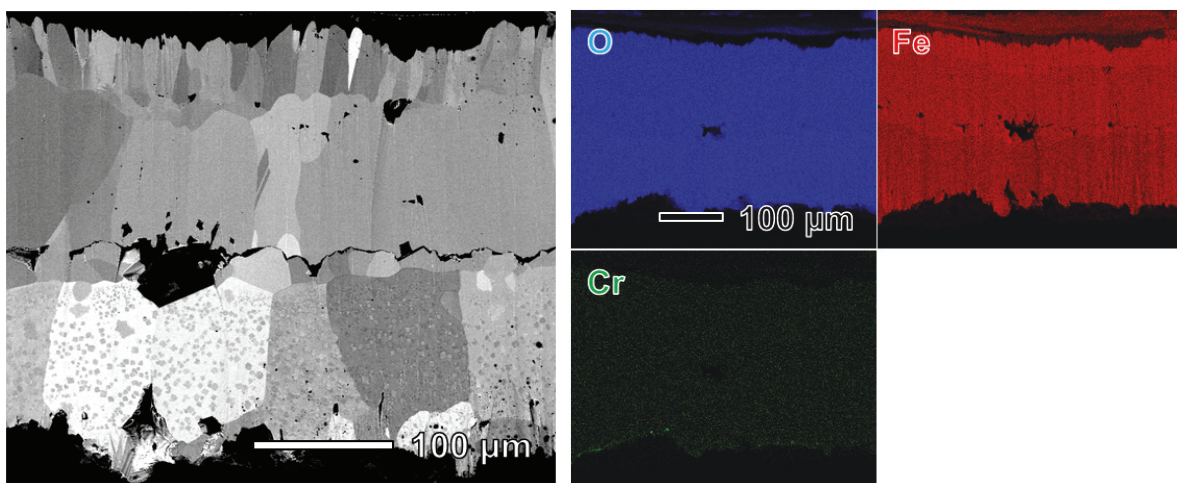


Abbildung 93: REM Querschliffaufnahme einer abgeplatzten Oxidschicht und EDX Mapping einer oxidierten 1 mm dicken Fe-10Cr Probe nach 24 stündiger isothermer Oxidation bei 900°C in Ar – 1% O_2 – 4% H_2O .

Resümee:

(xlvii): *Fe-10Cr*: Das Hinzufügen von Wasserdampf zu Atmosphären mit einem p_{O_2} von 1×10^{-4} bar führt zur inneren Oxidation von Chrom. Durch die Erhöhung des p_{O_2} bilden sich ausschließlich nicht schützende eisenreiche Oxidschichten.

6.3.3. Einfluss der Temperatur auf die Oxidbildung**Fe-18Cr**

Aufgrund der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln ist nicht verwunderlich, dass durch die Senkung der Temperatur das Oxidationsverhalten der Legierung weiter verbessert werden kann. So zeigt sich in Abbildung 94 parabolisches Schichtwachstum ab einer Temperatur von 900°C in trockenen Atmosphären.

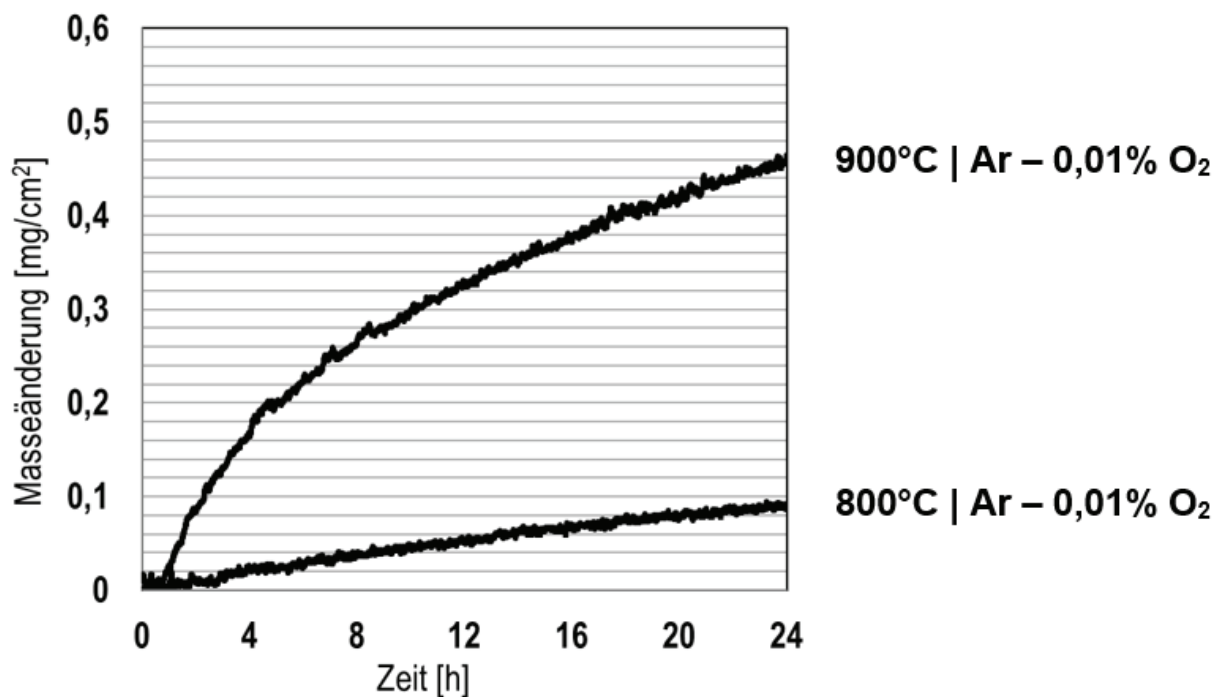


Abbildung 94: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen Atmosphären innerhalb von 24 h.

Da bereits bekannt ist, dass molekular verfügbarer Sauerstoff innerhalb einer feuchten Atmosphäre enormen Einfluss auf die Oxidationskinetik hat, wurden in einer weiteren

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Versuchsreihe Oxidationsexperimente in Atmosphären mit reinem Wasserdampf durchgeführt (Ar – 10% H₂O) (s. Abbildung 95). Anhand des Grafikplots erkennt man, dass die Massezunahme im transienten Bereich sehr schnell abläuft und nach der ersten Stunde Oxidation abrupt abflacht. Auch hier führt die Senkung der Temperatur zu einer Senkung der Oxidationsrate.

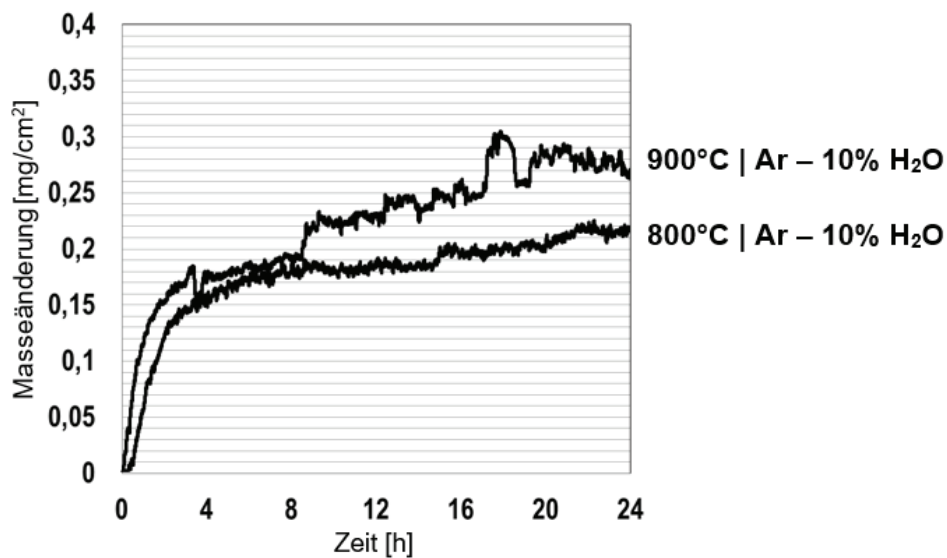


Abbildung 95: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen von 2 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in Ar – 10% H₂O innerhalb von 24 h.

Resümee:

(*xlvi*): *Fe-18Cr*: Parabolisches Oxidwachstum ist bei feuchten Atmosphären abhängig vom pO₂. Im pO₂-Bereich von 1×10^{-4} bar liegt die Grenztemperatur für das parabolische Schichtwachstum bei 800°C. In trockenen Atmosphären ist parabolisches Schichtwachstum ab 900°C möglich.

6.3.4. Einfluss der Probendicke auf die Oxidbildung

Fe-18Cr

Im Vergleich zu den bereits gezeigten Ergebnissen zu reinem Chrom und der Ni-Cr-Legierung hat die Probengeometrie bei Fe-18Cr nur mäßigen Einfluss auf die Oxidationskinetik. Trotzdem ist eine Tendenz erkennbar, dass sich mit sinkender Probendicke die Oxidationskinetik erhöht. Exemplarisch zeigt die Abbildung 96, dass die dicksten Proben (2 mm) näherungsweise mit gleicher Massezunahme oxidieren. Eine Verringerung der Probengeometrie erhöht zwar die Oxidationskinetik, größere Sprünge bleiben jedoch aus, sodass ab einer Probendicke von 1 mm die Unterschiede marginal sind.

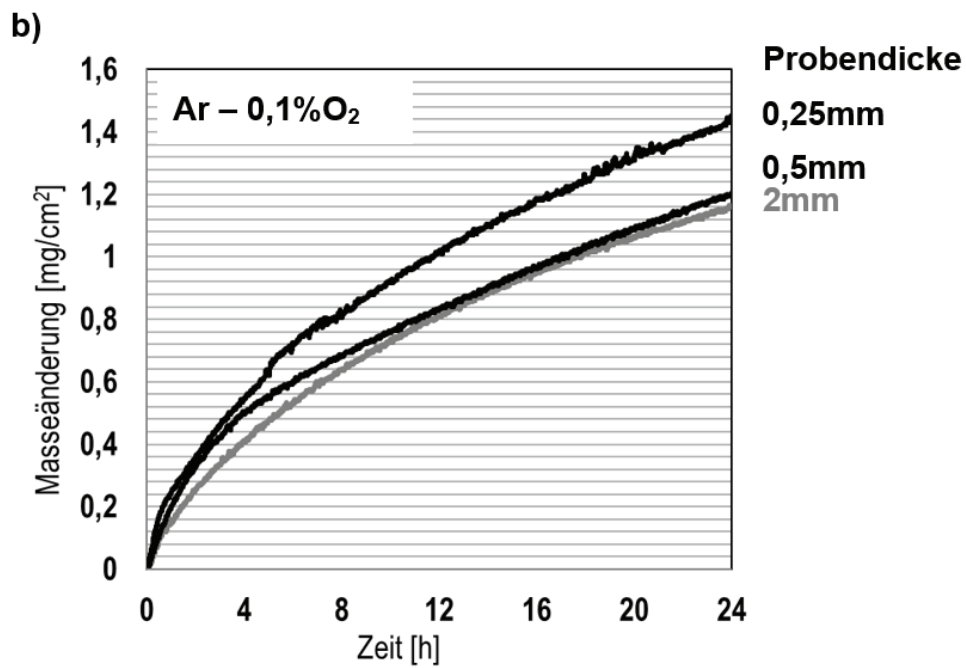
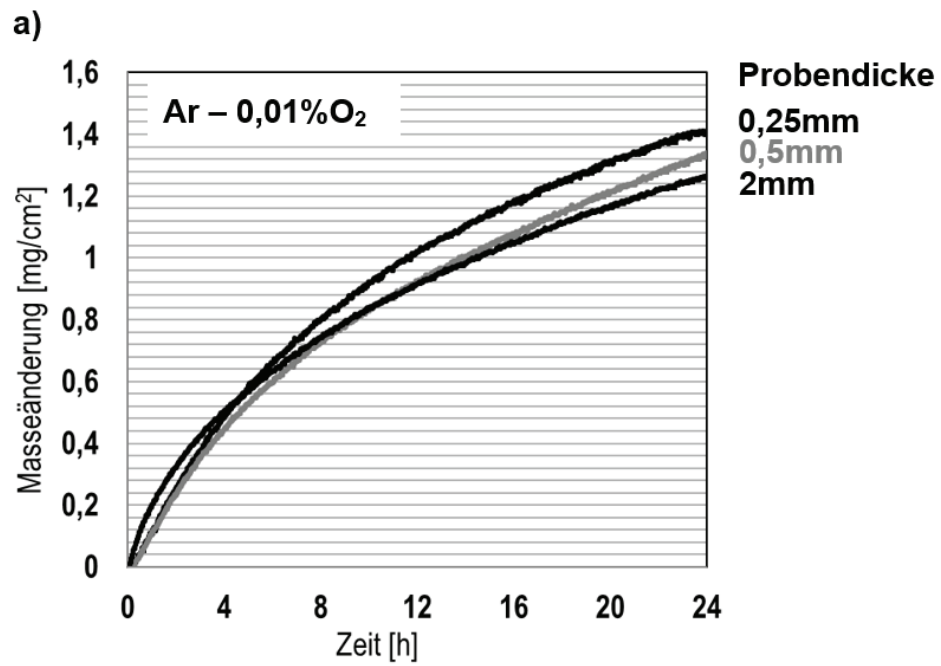


Bild c) auf folgender Seite

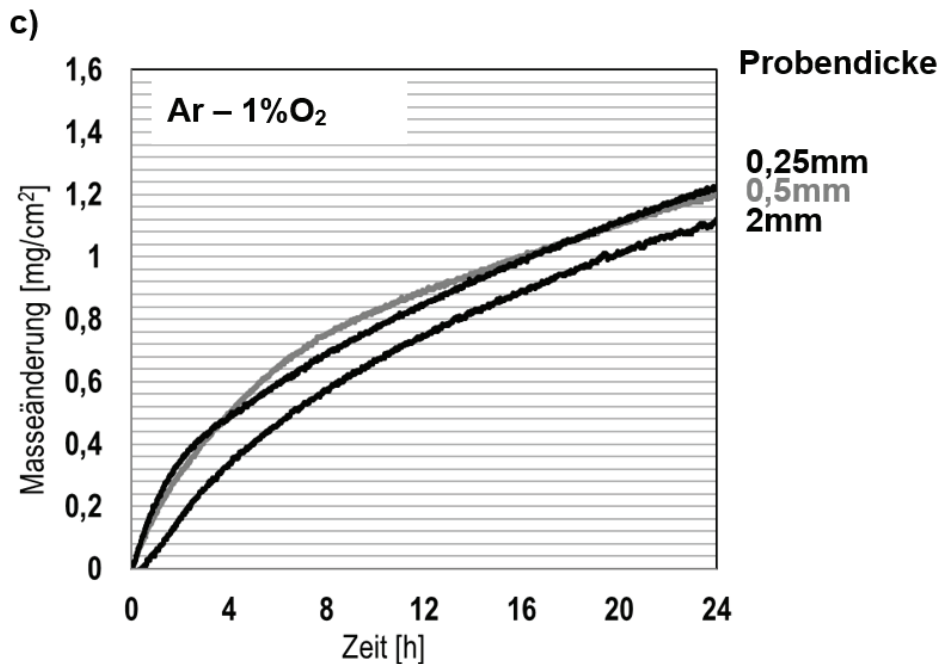


Abbildung 96: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung isothermer Oxidationsexperimente unterschiedlich dicker Fe-18Cr-Proben (0,25mm, 0,5mm und 2 mm) oxidiert innerhalb von 24 h bei 1000°C. Atmosphären: (a) Ar – 0,01% O₂, (b) Ar – 0,1%O₂, (c) Ar – 1% O₂.

Resümee:

(xlix): Marginal erkennbarer Dickenabhängigkeitseffekt im Vergleich sehr dünner (0,25 mm) Proben mit sehr dicken 2 mm Proben.

6.3.5. Zyklisches Oxidationsverhalten

Wie in Abbildung 97 ersichtlich, oxidiert die Probe aus dem zyklischen Oxidationsexperiment in Ar – 0,01% O₂ näherungsweise parabolisch. Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts auf 1% verschlechtert die Oxidschichthaftung, was zu zyklischer Abplatzung während der Abkühlphasen führt. Die Kurve zugehörig zur Ar – 20% O₂-Atmosphäre deutet auf lineares Oxidationsverhalten hin. Obwohl diese Probe das schlechteste Oxidationsverhalten zeigt, führt die stetige Abkühlung im Rhythmus von zwei Stunden zu einer recht moderaten Massezunahme. Auch bei dieser Probe konnten nach der Entnahme aus der TGA Abplatzungen identifiziert werden. Die Probe der obersten Kurve zeigt dagegen eine kompakte Oxidschicht. Abbildung 98 zeigt die Querschliffaufnahme der Fe-18Cr-Probe nach zyklischer Versuchsdurchführung passend zur Kinetik aus Abbildung 97 (obere Kurve). Einige kleine Poren können an der Grenzfläche zum Substrat erkannt werden. Weiter ist ersichtlich, dass sich eine kompakte Oxidschicht durch die Oxidation gebildet hat.

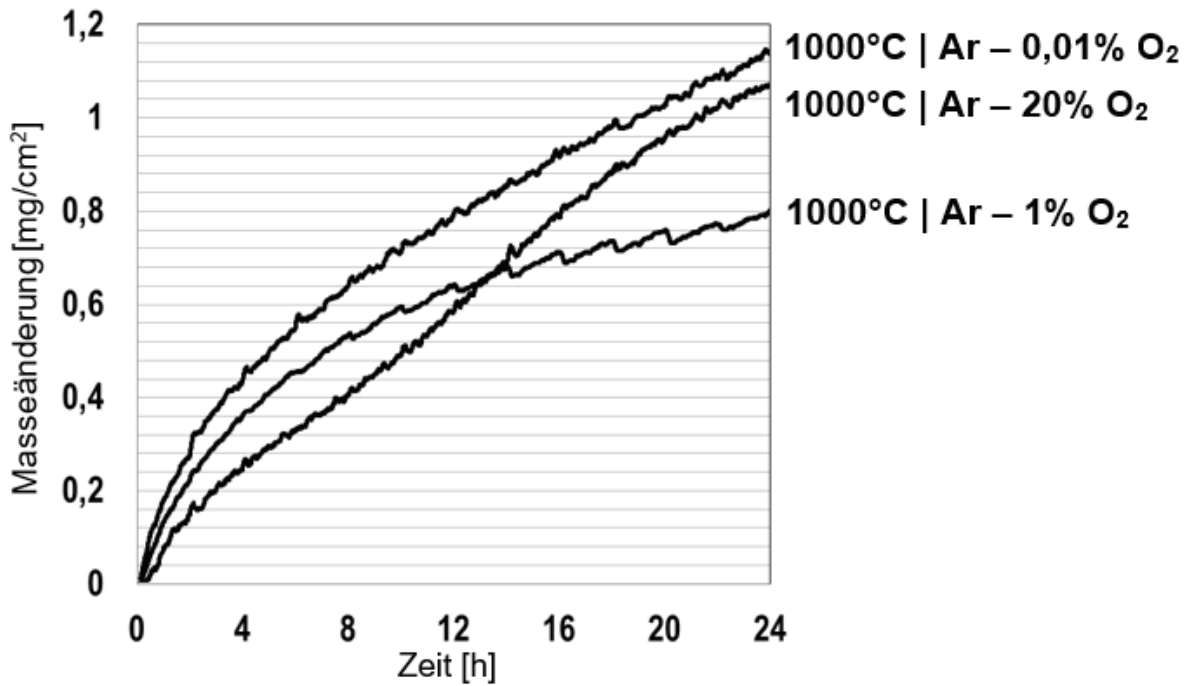


Abbildung 97: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung zyklischer Oxidationsexperimente bei 1000°C von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen trockenen Atmosphären innerhalb von 24 h.

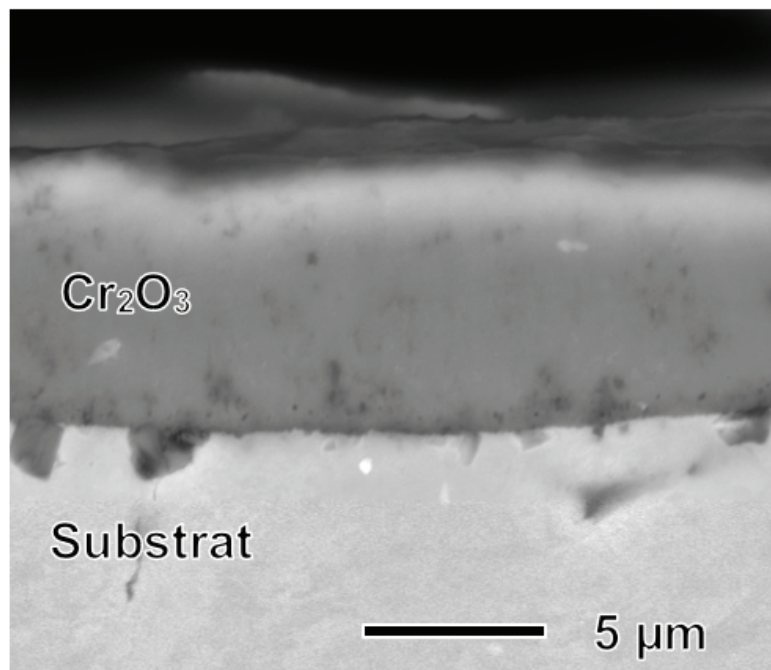


Abbildung 98: REM Querschliffaufnahme einer oxidierten 1 mm dicken Fe-18Cr-Probe nach zyklischer Versuchsdurchführung bei 900°C in Ar – 0,01% O₂.

6. Ergebnisse zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Aufgrund des schlechten Oxidationsverhaltens, das durch Wasserdampfatmosphären verursacht wird, wurden die weiteren zyklischen Oxidationsexperimente bei 900°C durchgeführt (Abbildung 99). Wie in Abbildung 99 erkennbar, sind die Unterschiede der Oxidationskinetik marginal. Alle Proben zeigen parabolisches Schichtwachstum. Nach dem Ausbau der Proben aus dem Rezipienten konnte eine schützende Deckschicht auf dem metallischen Substrat identifiziert werden. Die Probe oxidiert in Ar – 20% O₂ – 4% H₂O zeigt zwar die geringste Oxidationsrate, der Unterschied ist jedoch mit 0,06 mg/cm² äußerst gering.

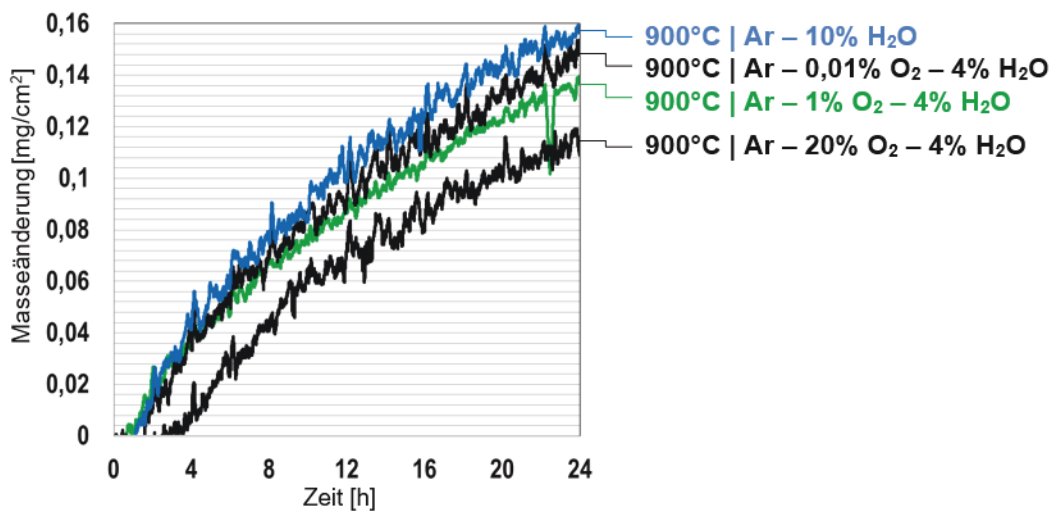


Abbildung 99: Thermogravimetrisch gemessene Masseänderung zyklischer Oxidationsexperimente bei 900°C von 1 mm dicken Fe-18Cr-Proben oxidiert in unterschiedlichen feuchten Atmosphären innerhalb von 24 h.

Die Querschliffaufnahme aus Abbildung 100 veranschaulicht exemplarisch die Oxidschicht nach der zyklischen Versuchsdurchführung in Ar – 10% H₂O. Die dünne Oxidschicht ist sehr uneben und lässt anhand der granulatähnlichen Struktur die Porosität erahnen. Womöglich ist die Oxidschichtdicke die Summe aus Oxidwachstum und Schicht-abplatzungen während der zyklischen Versuchsdurchführung. Querschliffuntersuchungen nach isothermer Versuchsdurchführung zeigten tendenziell dickere Oxidschichten. Weitere Querschliffuntersuchungen konnten aufgrund der Porosität der gebildeten Schichten nicht durchgeführt werden. So kann für die zyklischen Oxidationsexperimente in feuchten Atmosphären geschlussfolgert werden, dass die Oxidschicht zwar aus Cr₂O₃ besteht, jedoch sehr fragil in ihrem Aufbau ist.

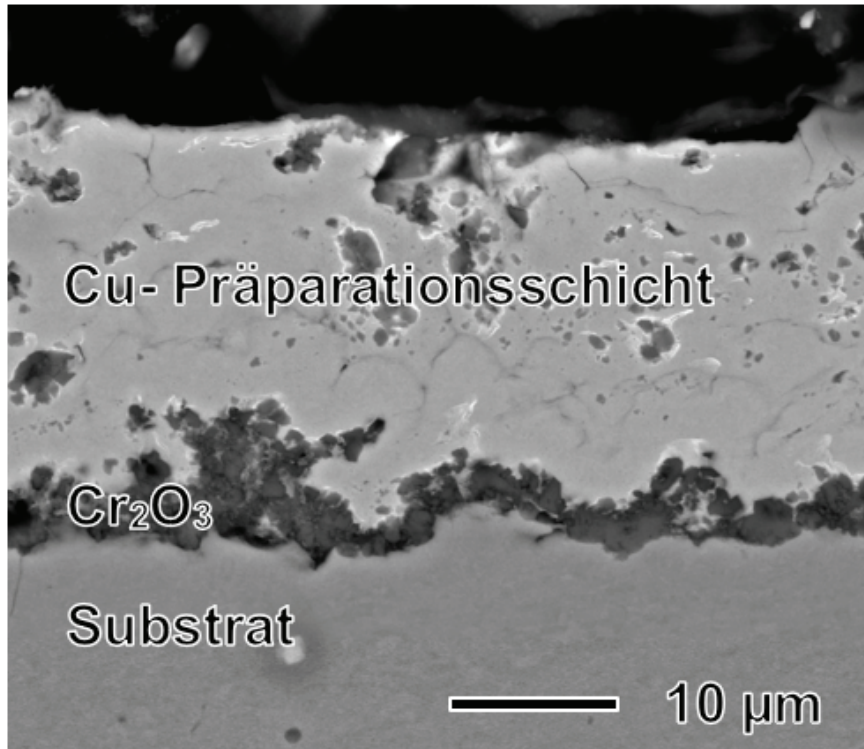


Abbildung 100: REM Querschliffaufnahme einer oxidierten 1 mm dicken Fe-18Cr-Probe nach zyklischer Versuchsdurchführung bei 900°C in Ar – 10% H₂O.

6.3.6. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen

Wie bereits im Kapitel 6.3.2. erwähnt, konnte bei der Fe-10Cr-Legierung neben Cr₂O₃ FeO, Fe₂O₃ sowie Fe₃O₄ auf den oxidierten Proben detektiert werden. Die Oxide auf der Fe-18Cr-Legierung wurden als Cr₂O₃ sowie Fe₂O₃ identifiziert. Auch bei dieser Modelllegierung wurden Spannungsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse zu den Messungen können der Tabelle 8 entnommen werden. Es zeigt sich, dass die dünnsten Proben moderate Druckeigenspannungen aufweisen, wohingegen die dicksten Proben deutlich höhere Spannungen ausbilden. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass Proben, die in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffanteil oxidiert wurden, tendenziell höhere Spannungen aufweisen. Auch das Hinzufügen von Wasserdampf zum Testgas erhöht die Eigenspannungen innerhalb der Oxidschicht. Die auf diesen Proben gemessenen Druckspannungen reichen von 1 GPa bis zu 1,4 GPa.

Tabelle 8: Gemessene Druckeigenspannungen nach 24 stündiger isothermer und zyklischer Oxidation bei 1000°C unterschiedlich dicker Fe-18Cr-Proben in unterschiedlichen Atmosphären.

Atmosphärentyp	Probendicke	Eigenspannung (MPa)		
		Ar - 1% O ₂	Ar - 0,1% O ₂	Ar - 0,01% O ₂
trocken	0,25 mm	-115	-236	-441
	0,5 mm	-725	-741	-836
	1 mm	-746	-933	-996
	2 mm	-918	-1192	-1281
feucht (4% H₂O)	1 mm	-1066	-1450	-1474

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Aufgrund der technischen Relevanz chromoxidbildender Werkstoffe wurden bereits jahrzehntelang Grundsatzdiskussionen über das Oxidationsverhalten geführt, um weiterhin Komponenten für Hochtemperaturanwendungen zu verbessern [Kof-4]. Unter diesem Aspekt sollen die Experimente und die darauffolgenden Analysen, die die Grundlage dieser Arbeit darstellen, der Erforschung des Oxidationsverhaltens Rechnung tragen, um eine systematische Diskussion unter Einbezug der markantesten Einflussfaktoren zu gewährleisten. Daher gliedert sich dieser vorletzte Abschnitt in vier Unterkapitel. Beginnend mit dem Einfluss des Werkstoffes werden atmosphärische Effekte sowie Effekte der Probengeometrie und der Temperatur aufgegriffen, um im vierten Unterkapitel allgemeingültige Aussagen treffen zu können. Ein Vergleich mit Literaturdaten soll etwaige Unterschiede ersichtlich machen. Innerhalb der Versuchsreihen konnten mikrostrukturelle Unterschiede der Oxidschicht den einzelnen Oxidationsexperimenten sowie den Testgasatmosphären und somit den Oxidationsgeschwindigkeiten zugeordnet werden.

Chrom oxidiert, wie allgemein anerkannt, über einen weiten Temperaturbereich parabolisch, was der nachfolgenden Abbildung 101 zu Grunde gelegt werden muss. Young et al. zeigen in einem Diagramm, dass unterschiedliche Forscher zu unterschiedlichen Messwerten gelangen. Daher bietet das Diagramm nur hinreichend genaue Erkenntnisse, die zu Oxidationsexperimenten in Atmosphären oberhalb eines p_{O_2} von 0,2 bar (Ar – 20% O₂) passen. Darüber hinaus ist stets zu ergründen, welche Effekte zu unterschiedlichem Oxidationsverhalten bzw. Oxidationsraten führen (z.B. mikrostrukturelle Gegebenheiten, atmosphärische Bedingungen, Probenvorbereitung, Temperatur etc.). So ist nicht verwunderlich, dass sich die im Diagramm (Abbildung 101) eingetragenen Oxidationskonstanten um bis zu drei Größenordnungen unterscheiden können. Unter Umständen ist es hilfreich, mittels der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_A für die Oxidation zu errechnen. Da die parabolische Schichtwachstumskonstante k_p unmittelbar mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft ist, kann durch Einzeichnen einer Ausgleichsgerade und der zu Grunde liegenden Steigung im ersten Ansatz qualitativ ein Vergleich der Aktivierungsenergie durchgeführt und sofern nötig errechnet werden (eingezeichnete Gerade in Abbildung 101).

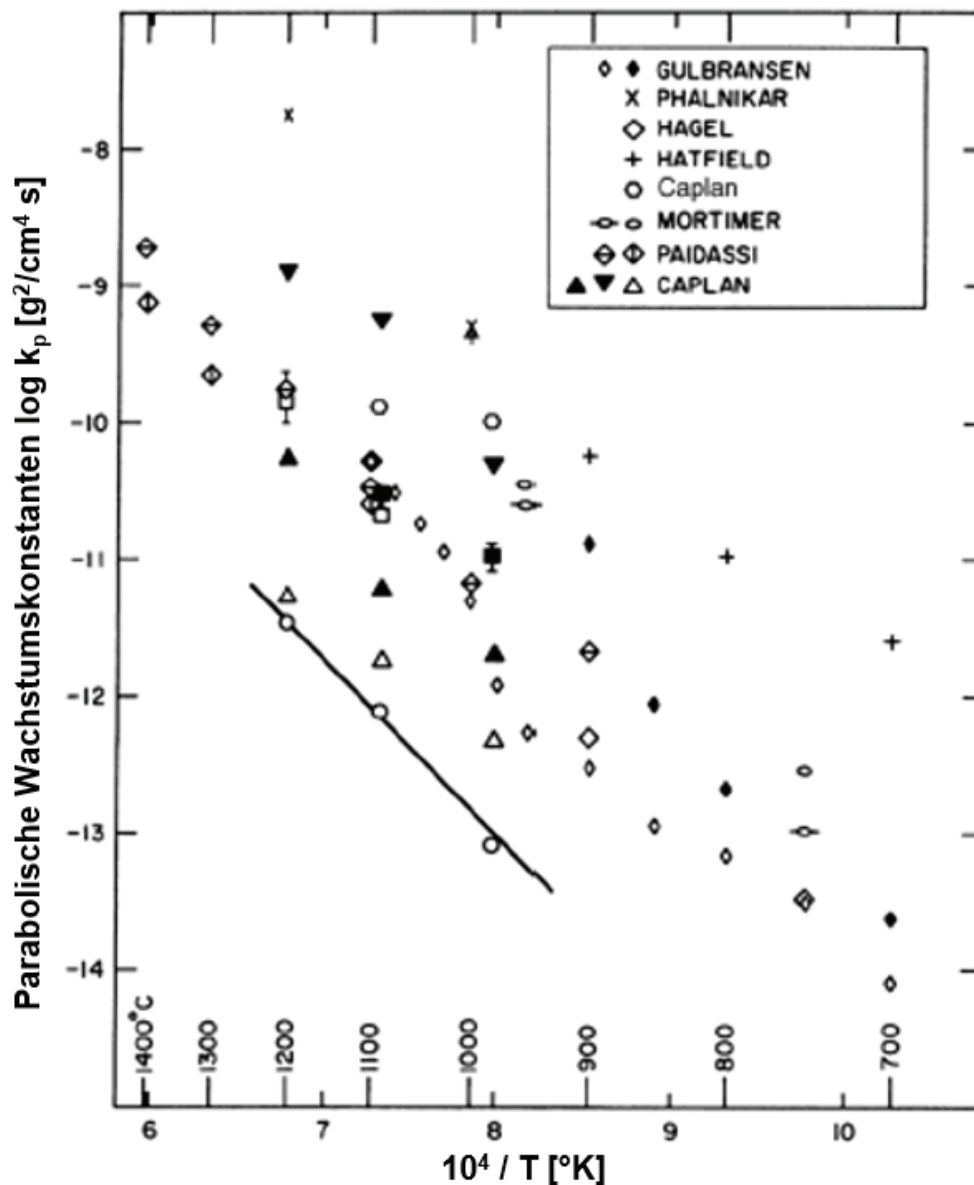


Abbildung 101: Vergleich von parabolischen Oxidationsraten für die Oxidation von Chrom [You-1].

7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum

Durch die mechanistische Beschreibung der Oxidationsvorgänge konnte nachgewiesen werden, dass das Basismaterial einen sehr großen Einfluss auf das Oxidationsverhalten und somit auf die Schutzwirkung gegen korrosive Angriffe hat. Anhand Abbildung 102 werden einige ausgewählte Ergebnisse für die parabolischen Zunderkonstanten aufgetragen, um einen ersten Überblick zu liefern, welchen Einfluss das metallische Substrat auf das Wachstumsverhalten von Chromoxid hat. Es werden im Folgenden ausgewählte Zunderkonstanten repräsentativ in einem Diagramm aufgenommen, um die einzelnen Effekte zu verdeutlichen.

7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum

Regressionsgeraden geben dabei qualitativ Aufschluss über die Aktivierungsenergie (E_A) für die Oxidation.

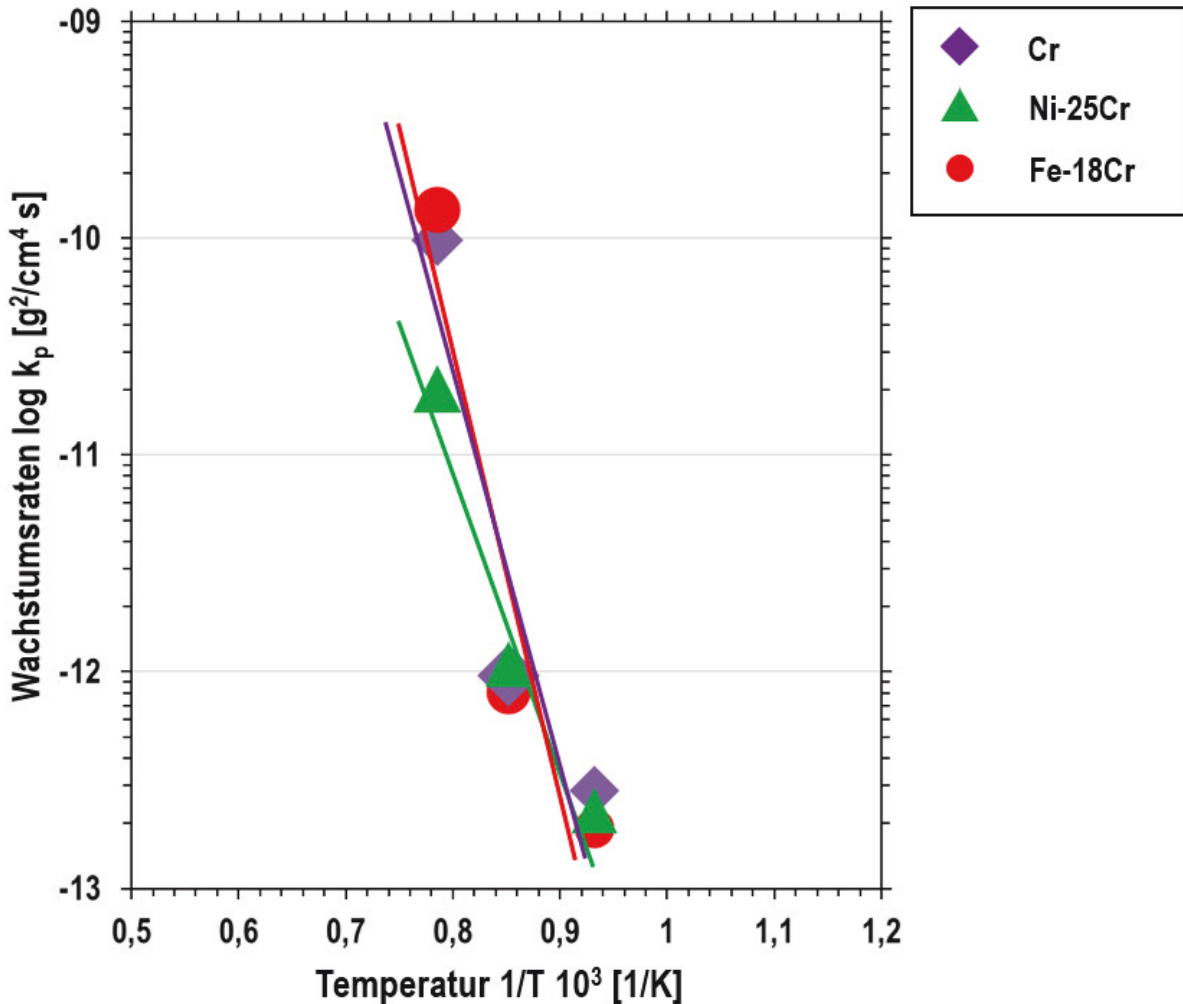


Abbildung 102: Arrhenius Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten für die Bildung von Cr_2O_3 in verschiedenen Ar- O_2 -Atmosphären mit einem $0,2 \text{ bar} > p_{\text{O}_2} > 0,01 \text{ bar}$ auf unterschiedlichen Metallsubstraten. Probendicke 1,0 mm.

Wie sich in den Experimenten gezeigt hat, haben die chemische Zusammensetzung sowie die Kristallstruktur des metallischen Substrats hohen Einfluss auf das Wachstum der Chromoxidschicht. Anhand Abbildung 102 wird deutlich, dass oberhalb bei 1000°C die Nickelbasislegierungen eine vergleichsweise moderatere Oxidationsrate aufweisen. Geht man vom Einbau von Nickelkationen in die Oxidschicht aus, sind die Ergebnisse aus Abbildung 102 widersprüchlich zu Schlussfolgerungen, die mittels Defektchemie gezogen werden können. Den hier dargelegten experimentellen Ergebnissen entsprechend und unter Berücksichtigung

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

des veränderten Oxidationsverhaltens im Vergleich zu reinem Chrom, kann angenommen werden, dass die Defektstruktur von Chromoxid durch Nickelkationen (Ni^{2+}), die sich in ihrer Valenz von Chromkationen (Cr^{3+}) unterscheiden, beeinflusst wird. Wie in der Ergebnisdarstellung schon angemerkt wurde, konnten in den oxidierten Ni-Cr-Proben einige Anteile von Nickel innerhalb der Oxidschicht gefunden werden. Die substitutionelle Dotierung von Cr_2O_3 muss auf regulären Chromplätzen angenommen werden. Der Einbau von Nickelkationen führt dabei zu negativ geladenen Defekten, die auf regulären Chromplätzen (Ni'_{Cr}) verbleiben können. Diese Punktdefekte können beispielsweise durch Elektronenlöcher (h^\bullet) oder Sauerstoffleerstellen kompensiert werden:



Die Elektroneutralitätsbedingung kann dabei wie folgt angenommen werden:

$$p = [Ni'_{Cr}] \quad 7.3$$

$$[Ni'_{Cr}] = 2[V_o^{2+}] \quad 7.4$$

Durch die Gleichung 7.2 folgt, dass der Einbau von Nickelionen zu einer Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration führt. Ausgehend von der Dotierung mit niedrig valenter Nickelkationen und der Annahme, dass Sauerstoff vorrangig über Sauerstoffleerstellen diffundiert, sollte angenommen werden, dass sich eine Erhöhung der Oxidationsrate ergibt. Abbildung 102 zeigt hingegen, dass gerade bei hohen 1000°C die Oxidationsrate bei Nickelbasislegierungen im Vergleich zu Fe-Cr sowie Cr geringer ist. Auch hier muss davon ausgegangen werden, dass mikrostrukturelle Veränderungen der Oxidmorphologie eine hinreichende Begründung für das Schichtwachstumsverhalten liefern. Diesem Ansatz folgend können die mikrostrukturellen Unterschiede der gebildeten Oxidschichten miteinander verglichen werden.

Anhand der Querschliffaufnahmen in Kapitel 6 wird deutlich, dass sich die Mikrostruktur, sowie Form und Größe der gebildeten Oxidschichten stets auf den unterschiedlichen metallischen Substraten unterscheiden. Bei gleichen Oxidationsrandbedingungen kann das beschleunigte Schichtwachstum mit erhöhter Korngrenzdiffusion in Verbindung gebracht werden (Resümee: *xxi*, *xxiii* sowie *xxxii*). Wesentlich feiner aufwachsendes Korngefüge führt demnach zu einer hohen Oxidationsrate bei Cr. Verglichen mit Ni-25Cr und Ni-25Cr-0,5Mn

7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum

muss laut Abbildung 102 für die Oxidation von Fe-18Cr und Cr eine geringere Energiebarriere überwunden werden. Die Ergebnisse aus Abbildung 102 deuten somit darauf hin, dass laterales Wachstum von Oxidkörnern mit einer hohen Aktivierungsenergie für die Oxidation in Verbindung steht. Derartige Erkenntnisse sind unter anderem auch in [Ber-1] niedergeschrieben.

Verglichen mit Zunderkonstanten aus der Literatur fällt auf, dass die Oxidationsraten aus dieser Arbeit oftmals niedrigere Werte aufweisen. Literaturdaten zeigen dabei ein größeres Streuband und unterscheiden sich teilweise um drei Größenordnungen (Abbildung 101). Randbedingungen wie die Probenpräparation, das Substratgefüge aber auch die Versuchsdurchführung sind maßgebende Faktoren, die eine derartige Variation der Oxidationsraten begründen können. Unglücklicherweise kann nur in Ausnahmefällen auf Erkenntnisse einer Verknüpfung von Oxidschichtmorphologie und Oxidationsraten zurückgegriffen werden. So ist es in den meisten Fällen nicht möglich, die aus der Literatur stammenden Zunderkonstanten einer Oxidmikrostruktur zuzuordnen. Weitläufig durchgeführt sind unterdessen analytische Beschreibungen des Oxidationsverhaltens mit Bezug zur Defektchemie. Als allgemein anerkannt gilt, dass Chromoxid als Konsequenz aus dem Transport von Metall und Sauerstoff durch die Oxidschicht wächst, wobei die Kationendiffusion als dominierend betrachtet werden sollte [Sim-1]. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass Punktdefekte mit positiver Ladung (interstitielle Metallkationen sowie Sauerstoffleerstellen) in Atmosphären mit geringer Sauerstoffaktivität die vorherrschende Defektart beschreiben. In höheren Sauerstoffaktivitäten verändert sich die Punktdefektkonzentration dahingehend, dass Kationenleerstellen an Bedeutung zunehmen [Kof-7]. Die unterschiedlichen Oxidationsatmosphären führen dabei zu unterschiedlich großen Oxidkörnern. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Oxidation konnte eingehend in dem experimentellen Teil dieser Arbeit überprüft werden. Steigende Wachstumsraten und deren Verknüpfung mit einem sinkenden Sauerstoffpartialdruck sind unmittelbar mit einer sich verändernden Oxidmikrostruktur verbunden. Wie sich nunmehr gezeigt hat, kann dieses Phänomen mit der klassischen Defekttheorie nicht erklärt werden. Beispielhaft wird die Bildung einer dreifach geladenen Chromleerstelle mit folgender Gleichung beschrieben:



Durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks erhöht sich die Konzentration von Chromleerstellen. Berücksichtigt man die weitestgehend akzeptierte Annahme, dass die Diffusion von Chromkationen über Chromleerstellen abläuft, wäre eine Erhöhung der

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Diffusionsrate und somit eine Erhöhung der Oxidationsrate eine notwendige Folgerung. Dies stimmt für reines Chrom steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen der Ni-25Cr-Legierung (Kapitel 6.2.1).

Durch das Hinzufügen von Wasserdampf zu den Testgasen wird der bereits beschriebene Effekt des Sauerstoffpartialdrucks noch komplizierter in dessen Interpretation. Hier ist es enorm wichtig, die bereits gefundenen Abhängigkeiten dem Einfluss von H₂O zuzuordnen, um Gemeinsamkeiten deutlich zu machen bzw. anhand der Erkenntnisse die Veränderung im Schichtaufbau beschreiben zu können. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass auch schon geringe Anteile von Wasserdampf in der Testgasatmosphäre großen Einfluss auf die Oxidationsrate aber auch auf Schichthaftung, Porendistribution etc. haben können (Resümee: *iii, iv, ix, xiii, xix, xxxi, sowie xlv*). Hält man die Sauerstoffaktivität in Vergleichsversuchen (trocken vs. feucht) konstant, zeigt sich, dass Wasserdampf mit Chromoxid interagiert und Veränderungen in der Defektstruktur berücksichtigt werden müssen. Das Ausmaß dafür wird offensichtlich, wenn man Oxidschichtmorphologien aus Oxidationsexperimenten in trockener und feuchter Atmosphäre vergleicht. Um den Effekt der Korngrenzdiffusion zum Zwecke einer ersten mechanistischen Beschreibung vernachlässigen zu können, müssen die zu vergleichenden Oxidschichten annähernd die gleiche Korngröße und Mikrostruktur aufzeigen (im Ergebnisteil dieser Arbeit dargelegt). Als Resultat zeigt sich, dass, wenn sich die Oxidschichten in ihrer Morphologie und der Oxidschichtdicke ähneln, man die Oxidationsrate aber auch die Oxidschichthaftung kaum miteinander vergleichen kann (Bsp.: 6.2.1.). Dies verifiziert, dass die Defektchemie unbedingt berücksichtigt werden muss.

Wie Kofstad [Kof-7] bereits erklärte, kann sich Wasserstoff innerhalb von Chromoxidschichten einlagern. Eine signifikante Veränderung der Defektstruktur sowie der elektrischen Leitfähigkeit ist die Konsequenz aus der Einlagerung von Wasserstoff [Tve-1]. Wasserstoff löst sich als Proton in der Oxidschicht, beispielsweise als interstitielles Proton (H_i^\bullet) oder als Hydroxidion (OH'). Besetzt ein Hydroxidion ein regulären Sauerstoffplatz im Oxidgitter, führt dies zu einem positiv geladenen Gitterplatz ($OH_{O^{2-}}^\bullet$), so das gilt:



Sind höhere Protonenkonzentrationen vorherrschend, können diese durch Elektronen oder Metallleerstellen kompensiert werden. So zeigen Tveten et al. [Tve-1], dass ein erhöhter Einbau von interstitiell gelöstem Wasserstoff zu einer Erhöhung der Metallleerstellenkonzentration

7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum

führen kann. Ein höherer Metalltransport innerhalb der Oxidschicht wäre die Konsequenz. Weiter hat es zur Folge, dass simultan die Konzentration von Sauerstoffleerstellen sinkt und somit weniger Sauerstofftransport wahrscheinlich ist [Gal-3]. Unter Berücksichtigung dessen, kann die Interaktion von Wasserdampf mit Sauerstoffleerstellen mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Letztgenannte Gleichung verdeutlicht, dass während der Reaktion mit Wasserdampf Sauerstoffleerstellen aufgefüllt werden und Hydroxidionen sich in das Gitter einbauen. Aufgrund der außerordentlich schnellen Diffusion von Hydroxidionen [Gal_2] ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Konzentration von Leerstellen markant verringern kann. Dies wiederum würde sich auf den Diffusionsstrom von Sauerstoff auswirken. Eine Verlangsamung der Oxidationskinetik wäre die logische Konsequenz. Mikrostrukturell ist auch hier die geringere Oxidationsrate in Ar-O₂-H₂O-Atmosphären mit Veränderungen in der Schichtmorphologie verknüpft (Resümee xxi). Speziell in diesen Atmosphären wirkt der Wasserdampf der Nukleationsrate von neuen Oxidkörnern entgegen. Somit stehen während des kontinuierlichen Schichtaufbauprozesses weniger Korngrenzen für schnelle Diffusionspfade zur Verfügung.

Warum Wasserdampf einen so hohen Einfluss auf die Oxidationsmechanismen hat, kann durch die nachfolgende Betrachtung erklärt werden. Allem voran deuten die Ergebnisse der Oxidationstests von reinem Chrom darauf hin, dass die Dissoziation von Wasserdampf leichter verläuft als die Dissoziation von Sauerstoffmolekülen und somit der Beitrag von Wasserstoffspezies zum Oxidationsprozess sehr markant ist [Wri-1]. H₂O ist im Vergleich zu O₂ polarer in seinem Aufbau, was die Wahrscheinlichkeit für dessen Interaktion während der Oxidation erhöht. Auf der folgenden Seite wird demonstriert, wie hoch der Energiebeitrag sein muss, damit sich Sauerstoff vom Wasserstoff lösen kann. Dabei ist durchaus die Bildung andersartiger sauerstoffhaltiger Wasserdampfspezies möglich:



$$K_d = pO_2^{0,5} \cdot \frac{pH_2}{pH_2O} \quad 7.10$$

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

K_d beschreibt die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von Wasserdampf. Diese Gleichgewichtskonstante ist abhängig von der freien Enthalpie unter Standardbedingung und folgt somit den zwei Gleichungen:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad 7.11$$

und [Kub-1]

$$\Delta G^0 = -230000 \frac{J}{mol} - R \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right) \cdot T \cdot \ln + 9,25 \cdot T \quad 7.12$$

Während Wasserdampf bei reinem Chrom sowie Fe-Cr-Legierungen die Oxidationsrate erhöht (Resümee: *iii* und *xlvi*), führt der zum Testgas hinzugefügte Wasserdampf bei Nickelbasislegierungen zu einer Reduktion des Oxidschichtwachstums (Resümee: *xix*). Ein allgemeingültiges Modell für Chromoxidwachstum ohne Berücksichtigung des metallischen Substrats ist daher nicht möglich. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von Wasserdampf dediziert diskutiert.

Nachfolgend werden einige fundamentalen Zusammenhänge erläutert: In vergleichenden Oxidationsexperimenten in denen Wasserdampf zu einem vormals trockenen Trägergas hinzugefügt wird, verändert sich schon ab der ersten Sekunde der Oxidation das Oxidationsverhalten merklich. Dabei ist von enormer Bedeutung welches Basismaterial dem korrosiven Medium ausgesetzt wird und welche geringen Anteile des Basismaterials im späteren Verlauf der Schichtbildung in das Oxid eingebaut werden. Unterschiedlich geladene Ionen (beispielsweise Ni^{2+} oder Fe^{3+}) innerhalb der Oxidmatrix führen dabei zu verändertem Leiterverhalten. Ein umfassendes Bild über das Oxidationsverhalten ergibt sich dabei durch Berücksichtigung aller Einflussparameter. Dies führt dazu, dass der Sauerstoffpartialdruck, die Wasserdampfsättigung, die Temperatur sowie verschiedene in Verbindung stehende Defekte aber auch strukturelle Unterschiede der Oxidmorphologie einem Modell zu Grunde gelegt werden müssen.

Wie sich feststellen lässt, liefern mikrostrukturelle Unterschiede innerhalb der Oxidschicht die wichtigste Begründung für die Variation im Oxidationsverhalten. Der Vergleich der Oxidmikrostruktur in Abbildung 55 verdeutlicht dies. Durch das Hinzufügen von Wasserdampf zur Oxidationsatmosphäre kann laterales Wachstum von Oxidkörnern zunehmen und die Nukleationsrate von neuen Oxidkörnern abnehmen. Besondere Aufmerksamkeit sollte dabei der Diffusion über Korngrenzen zugesprochen werden, die einen fundamentalen Mechanismus

7.1. Einfluss des metallischen Substrats auf das Chromoxidwachstum

während Oxidationsvorgängen beschreibt. Die Anzahl von Oxidkörnern und die damit in Verbindung stehende Oxidationsgeschwindigkeit müssen zwei feste Bestandteile bei der Beschreibung von Oxidationsvorgängen sein. Weiteren Aufschluss geben die Form sowie Größe der Oxidkörner, die unmittelbar die Werkstoffantwort auf die umgebende Atmosphäre sowie die Temperatur sind. Vergleicht man die Oxidmorphologie gebildet auf Chrom (z.B.: Abbildung 24) mit der Oxidschicht gebildet auf Ni-25Cr (z.B. Abbildung 39), wird dies sehr deutlich. Die gröbere Kornstruktur der Ni-25Cr-Legierung bedingt dabei die geringere Wachstumsrate. Der Einbau von Nickel in die Oxidschicht hat unmittelbar Einfluss auf die Oxidmorphologie oder sogar die Nukleationsrate von Chromoxidkörnern. Wo allem Anschein nach Nickel die Oxidationsrate hemmt, erhöhen andere Legierungselemente den Stofftransport während der Oxidation und führen zu schnellem Schichtwachstum. Mangan als mikrolegierendes Spurenelement führt bei der Nickelbasislegierung zu einer messbaren Erhöhung der Oxidationsrate. Eine Veränderung von Diffusionsvorgängen innerhalb des Oxids scheint sehr wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass sich ein Spinell in der Form $MnCr_2O_4$ bildet:



Die Löslichkeit von Mangan innerhalb von Chromoxid ist sehr gut. Mangankationen sind dabei zweifach positiv und Chromkationen dreifach positiv geladen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität im Vergleich zu Chromkationen liegt nahe, dass sich die Leitereigenschaften während der Oxidationsvorgänge ändern. Hoher Diffusionsstrom von Mangan begründet die höhere Oxidationsrate, wenn Ni-25Cr-0,5Mn den Temperaturen und Atmosphären aus den vorgestellten Oxidationsexperimenten ausgesetzt wird. Es konnte im sechsten Kapitel gezeigt werden, dass sich stets eine äußere Spinellschicht auf einer Cr_2O_3 -Schicht aufbaut, was für die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Mangan spricht (Resümee *xxxiv*). Mangan auf einem regulären Chromkationenplatz verändert dabei die Wertigkeit des regulären Gitterplatzes. Eine erhöhte Anzahl von Elektronenlöcher bzw. Sauerstoffleerstellen müssen zum Ausgleich gebildet werden. Die Gleichgewichtsbedingungen sind wie folgt:

$$p = [Mn'_{Cr}] \quad 7.15$$

$$[Mn'_{Cr}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad 7.16$$

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Im Vergleich zu Ni-25Cr erhöht der Mangananteil in der Ni-25Cr-0,5Mn-Legierung offensichtlich die O₂-Diffusion und führt so zu höheren Oxidationsraten.

Einen Spezialfall in der Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse bildet die Fe-Cr-Legierung. Bei Temperaturen oberhalb von 900°C führt die Oxidation der Proben zu linearem Massezuwachs (Resümee *xlvii*). Unter Berücksichtigung der atmosphärischen Bedingungen kommt es während der Oxidation nicht zur Bildung von Cr₂O₃. Es muss angenommen werden, dass die Affinität von Eisen mit Wasserdampf zu reagieren um einiges höher ist als von Chrom. Der Einbau von Hydroxidionen in die Oxidmatrix bzw. deren Verbindung mit Eisenkationen scheint mehr als wahrscheinlich.

Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsexperimente zeichnete sich schon sehr früh ein Bild makroskopischer Vorgänge ab. In einigen Fällen konnte nachgewiesen werden, dass Proben während der Oxidation in hohen Temperaturen plastisch deformiert werden. Dies legt den Schluss nahe, dass sich Eigenspannungen innerhalb der Oxidschicht aufgebaut haben. Chrom, als sehr sprödes Material, ist dabei kaum plastisch deformierbar und wirkt während des Oxidschichtaufbaus den sich ausbildenden Druckspannungen entgegen. Dabei können sowohl die dicksten als auch die dünnsten Proben im getesteten Temperaturbereich als nahezu nicht deformierbar betrachtet werden. Lokale Deformationen sind durch die Gitterstruktur und der hohen Festigkeit nur gering möglich. Wachstumsinduzierte Spannungen in der Oxidschicht können als Resultat der materialspezifischen Gegebenheiten nicht leicht abgebaut werden. Der Schichtaufbau während der Hochtemperaturkorrosion ist als dynamischer Ausdehnungs- und Kontraktionsprozess zu betrachten. Gerade an der Grenzfläche zum Substrat spielt dieser Aspekt eine wichtige Rolle, da eine simultane Anpassung von Oxid und metallischer Matrix erforderlich ist, damit sich die Oxidschicht nicht löst. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, dass das Relaxationsvermögen der metallischen Proben mit den Haftungseigenschaften in Verbindung steht. Bekräftigt wird diese Auffassung aufgrund der stets besseren Oxidschichthaftung auf dünnen, teils deformierten Proben der Ni-Cr- und Fe-Cr-Legierung. Wie sich gezeigt hat, sind derartige Spannungszustände in oxidischen Schichten nicht ungewöhnlich und konnten beispielsweise von Galerie et al. [Gal-1] auf Eisenbasislegierungen nachgewiesen werden. Dabei haben die Eigenspannungen direkten Einfluss auf die Diffusivität der transportierenden Spezies innerhalb der Oxidschicht [Qua-2]. Der Auffassung von Quadackers et al. folgend muss ein Spannungsgradient innerhalb der Oxidschicht unbedingt berücksichtigt werden. Vergleicht man die unterschiedlichen Wachstumsraten im Hinblick auf unterschiedlich hohe Spannungszustände (vgl. Röntgendiffraktometrische Beobachtungen / Kapitel 6) wird deutlich, dass nicht nur die Oxidationsrate durch unterschiedlich hohe

Eigenspannungen verändert wird. Auch die Schichthftung und Oxidmikrostruktur kann sich dem Einfluss der Druckspannungen nicht entziehen. Die Höhe der Spannungszustände korreliert mit der Höhe von Oxidationsraten und morphologischen Gegebenheiten der Oxidmikrostruktur (Vergleich Resümee: *iii* mit *xiii* oder *xix* mit *xli*) und stehen wechselseitig in Verbindung (Resümee: *xiv* sowie *xl*). Geht man nun von einer Erhöhung der Spannungskonzentration in Richtung Oxid/Gas-Grenzfläche aus, scheint die Theorie stimmig, wenn Anionen sowie Kationen verstärkt in Richtung Zugspannungen transportiert werden. Quadackers et al. [Qua-2] begründen die theoretische Vorüberlegung mit einer sich variierenden Leerstellenkonzentration, die in Verbindung mit der Bildung von Punktdefekten steht. Die Theorie aus 2008 validiert die hier gefundenen Abhängigkeiten.

Mithilfe der zyklischen Oxidationsexperimente ist nun bekannt, dass Nickel als Basismaterial die Haftungseigenschaften auch unter widrigsten Bedingungen verbessert. Die Fe-Cr-Legierung wies im Vergleich zu reinem Chrom eine Verbesserung der Hafteigenschaften auf, sofern es sich während der Oxidation um trockene Gasmixturen handelte. Die extrem schlechte Oxidschichthftung von reinem Chrom lässt zudem darauf schließen, dass die Relaxationsfähigkeit während der Oxidation mit dem Schichthftungsvermögen in Verbindung steht. Es bleibt anzumerken, dass die auf reinem Chrom-Proben gemessenen und in der Oxidschicht verbleibenden Eigenspannungen tendenziell geringer sind als auf den anderen hier getesteten Werkstoffen. Es erscheint möglich, dass sich eine wachsende Oxidschicht beim Überschreiten eines Spannungsmaximums von dem Substrat löst und so teilweise relaxiert.

7.2. Einfluss von Wasserdampf- und des Sauerstoffpartialdrucks

Abhängig vom Werkstoff ist das Oxidationsverhalten sehr unterschiedlich und kann sogar umgekehrte Effekte aufweisen. Aufgrund dessen ist dieses Kapitel in vier unterschiedliche Abschnitte (Cr, Ni-25Cr, Fe-10Cr und Fe-18Cr) unterteilt, um die Einflüsse auf die unterschiedlichen Basismaterialien adäquat beschreiben zu können. Vorher folgt jedoch eine kurze Erläuterung zum Wachstum von Whiskern.

Grundsätzlich konnte auf allen hier verwendeten Materialien Whisker nachgewiesen werden, sofern spezielle atmosphärische Bedingungen das Wachstum ermöglichen. Dementsprechend konnten die in der Fachliteratur als Einkristall deklarierten Strukturen stets dann gefunden werden, wenn die Testgasatmosphäre einen Sauerstoffpartialdruck unterhalb von 10^{-14} bar aufwies. Die Bildung von Whisker wurde unter anderem von Caplan und Sproule [Cap-2] sowie Saunders et al. [Sau-1] beschrieben. Eine Voraussetzung für das Wachstum der Whisker liegt in der Diffusionsgeschwindigkeit von Chromkationen begründet. Diese muss

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

entsprechend hoch genug sein. Somit kann die Bildung weitestgehend mit der Defektchemie erklärt werden. Die Reduktion des p_{O_2} resultiert demnach aus der Dominanz von Chromkationen im Zwischengitter (Typ- n -Leiter-Eigenschaften). Im Bereich niedrigem Sauerstoffpartialdrucks erhöht sich der Kationenstoffstrom, was die hohe Wachstumsrate der Einkristalle erklären kann.

Chrom

Eine Übersicht über einen sehr interessanten Effekt von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten von Chrom zeigt Abbildung 103. Das Balkendiagramm illustriert die Massezunahme unterschiedlicher Chromproben nach 24 stündiger isothermer Oxidation in Atmosphären, die in den jeweiligen Kapiteln genau beschrieben wurden. Grundsätzlich handelt es sich um Oxidationsexperimente der unterschiedlich hohen Sauerstoffpartialdrücken. Die Gegenüberstellung der Resultate isothermer Oxidation wurde so gewählt, dass das Oxidationsverhalten in feuchter und trockener Atmosphäre verglichen werden kann und den Bereich von Typ- p - und Typ- n -Leiter-Eigenschaften abdeckt. Wie in Kapitel 3.1 dargelegt, soll davon ausgegangen werden, dass n -Leiter-Eigenschaften nahe der Substrat/Oxid-Grenzfläche vorherrschen und das Oxidationsverhalten maßgeblich hierdurch bestimmt wird. Geht man davon aus, dass der Kationenstrom den Schichtaufbau dominiert, muss ungeachtet dessen in Atmosphären mit hohen Sauerstoffaktivitäten zumindest an der Oxid/Gas-Grenzfläche eine weitere Annahme getroffen werden. An dieser Grenzfläche stellen sich p -Leiter-Eigenschaften ein und wirken sich auch strukturell auf die Gegebenheiten aus. Verstärkte Einwärtsdiffusion von Sauerstoff in das Oxid führt demnach zu lateralem Kornwachstum. Eine schrittweise Verringerung der Sauerstoffaktivität verringert die Wachstumsrate der Oxidkörner (vgl. Abbildung 24). Weiterhin wird deutlich, dass in trockenen Atmosphären eine stufenweise Senkung des Sauerstoffpartialdrucks zu weniger Massezunahme führt, was grundlegend der Theorie der Defektchemie entspricht und unter anderem mit Gleichung 7.5 begründet werden kann.

In feuchten Atmosphären hingegen, führt die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks (von 0,2 bar auf 1×10^{-6} bar) zu höherer Massezunahme. Mikrostrukturell erhöht sich durch das Hinzufügen von Wasserdampf die Anzahl der Oxidkörner (vgl. Abbildung 24 mit Abbildung 29). Auch in diesem Fall kann die Erhöhung der Oxidationsrate durch die verstärkte Diffusion über Korngrenzen begründet werden. Des Weiteren lässt sich durch Abbildung 103 erahnen, dass sich im p_{O_2} -Bereich zwischen 1×10^{-12} und 1×10^{-6} bar ein Maximum der Massezunahme befindet. Verringert man den Sauerstoffpartialdruck weiter in Richtung Zersetzungsdruck von Chromoxid, zeigt sich, dass die Massezunahme wieder absinkt. Wie im Grundlagenkapitel der

Defektchemie erwähnt, geht man in solch niedrigen Sauerstoff-partialdruckbereichen von *n*-Leiter-Eigenschaften aus, wobei die Aktivität von Chrom am Zersetzungsdruk am höchsten sein sollte. In diesem Partialdruckbereich dominieren interstitielle Chromkationen die Defektart. Dabei wird die Oxidmorphologie weitestgehend von der Anwesenheit von Wasserdampfspezies und dem H_2/H_2O -Verhältnis bestimmt. Wasserdampf erhöht demnach die Wahrscheinlichkeit für die Nukleation neuer Oxidkörner und fördert ein feinkörniges Gefüge. In Bereichen höheren Sauerstoffpartialdrucks ($>1 \times 10^{-6}$ bar) dominiert dagegen das Typ-*p*-Leiterverhalten und somit findet dort ein Wechsel der Dominanz von interstitiellen Chromkationen zu Chromleerstellen statt. Auch in diesen atmosphärischen Bedingungen zeigt sich, dass Wasserdampf das Oxidationsverhalten maßgeblich beeinflusst, bzw. die Mikrostruktur der sich bildenden Oxidschicht verändert. Dieses ungewöhnliche Verhalten konnte auch bei der Ni-25Cr-Legierung nachgewiesen werden und soll im nächsten Kapitel weiter erläutert werden.

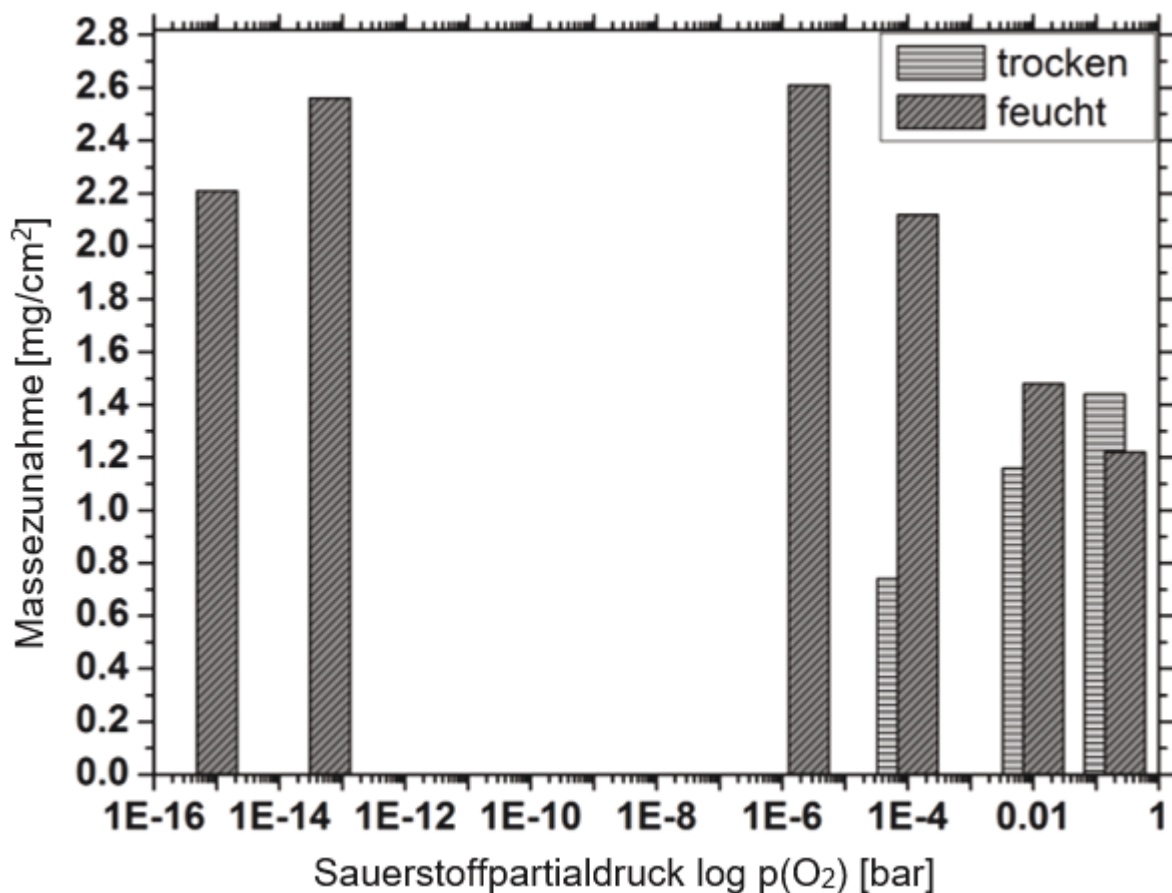


Abbildung 103: Massezunahme nach 24 h Oxidation von Chromproben bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten im Temperaturbereich von 1000°C. Wasserdampfgehalt bei den feucht oxidierten Oxidationsexperimenten: 4%.

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Wenngleich einige lang angenommenen Gesetzmäßigkeiten in feuchten Atmosphären keine Anwendung finden, konnte in trockenen Testgasen dagegen das von der Defektchemie vorgegebene Verhalten verifiziert werden ($p_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ bar). Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck erhöht sich die Konzentration von Chromleerstellen sobald sich die Sauerstoffaktivität erhöht. Dies führt so zu erhöhter Chromdiffusion und somit zu schnellerem Schichtwachstum. Die Oxidmikrostruktur zeigt entsprechend ausgeprägt große Oxidkörner. Insgesamt ist die Anzahl von Korngrenzen sehr viel geringer im Vergleich zu den Oxidationstests in feuchten Atmosphären, was den Schluß zulässt, dass der Mikrostruktureffekt in derartigen Gasatmosphären kaum ausgeprägt ist. Auch bei diesen Oxidationsexperimenten führte die Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks tendenziell zur Reduktion der Oxidkorngröße (Resümee: *ii*).

Neben den Resultaten zu reinem Chrom aus dieser Arbeit zeigen auch Michalik et al. [Mic-1], dass sich die Oxidationskinetik beim gleichen Werkstoff erhöht sobald Wasserdampf einem Testgas hinzugefügt wird. Abbildung 104 demonstriert die vorher erwähnte Abhängigkeit für Chrom. Zusätzlich ist der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks der Abbildung zu entnehmen. In trockenen Atmosphären sinkt die Oxidationsrate sobald der Sauerstoffpartialdruck reduziert wird. In angefeuchteten Atmosphären ist die umgekehrte Abhängigkeit zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Informationen zu reinem Chrom aus dem sechsten Kapitel kann zusammengefasst werden, dass die Reduktion der Oxidationsrate unmittelbar mit der Oxidschichtmorphologie verknüpft ist. Bestätigung der hier dargelegten Erkenntnisse können in einer Reihe von Publikationen gefunden werden [Cap-2, Mic-3, Oth-2, Par-1, Sau-1].

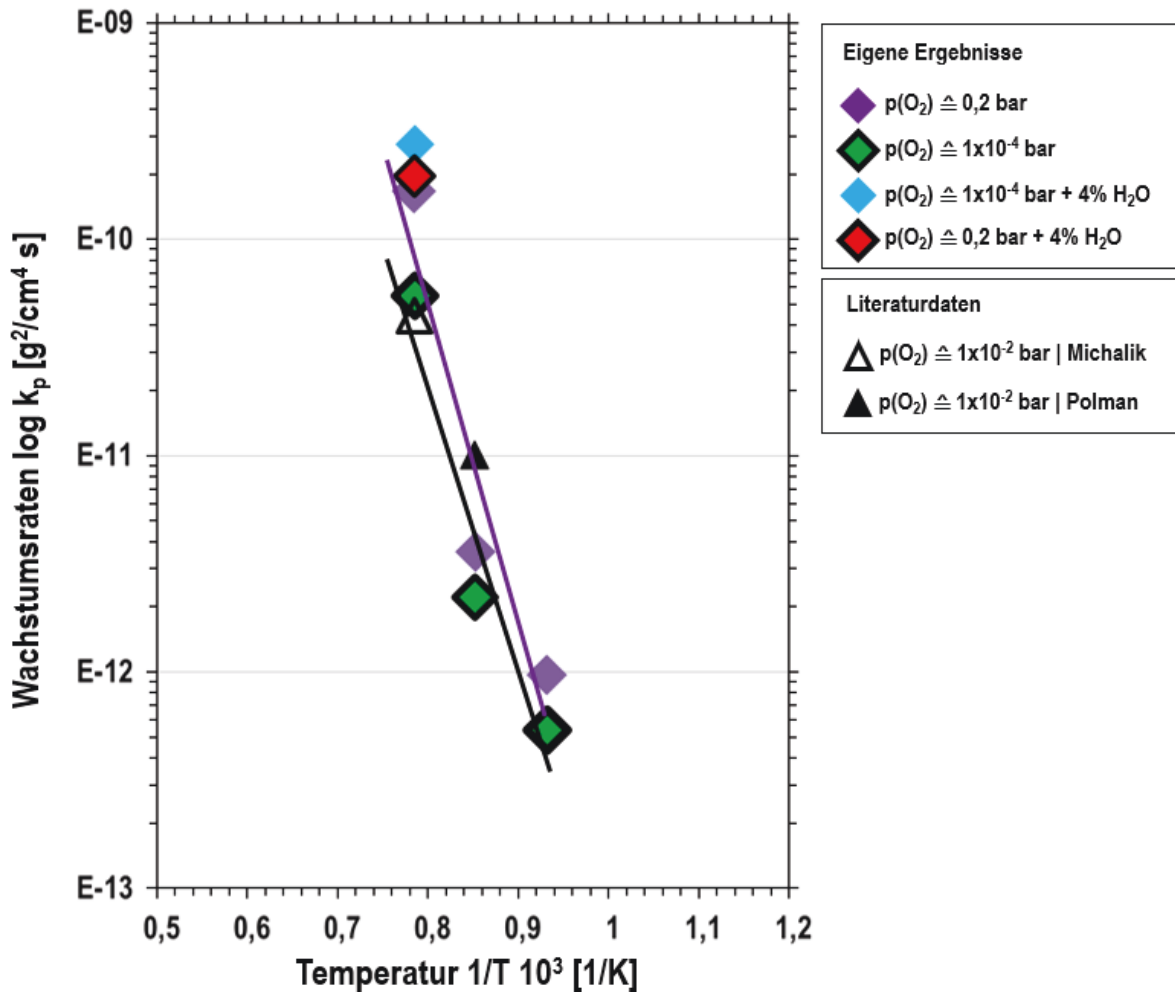


Abbildung 104: Arrhenius Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten für die Bildung von Cr_2O_3 in feuchten sowie trockenen Atmosphären ($0,2 \text{ bar} > \text{pO}_2 > 1 \times 10^{-4} \text{ bar}$). Probenmaterial Chrom.

Ni-25Cr

Herrschen gleiche Randbedingungen, oxidieren die Proben der Nickelbasislegierung im Vergleich zu den anderen Basismaterialien mit geringeren Oxidationsraten. Zusätzlich konnte bereits im Ergebnisteil veranschaulicht werden, dass Wasserdampf im direkten Vergleich zu Chrom und Fe-Cr in der Nickelbasislegierung zu sehr markanten Effekten führt. Diese werden in diesem Abschnitt genauer erläutert und unter fundamentaler Sichtweise diskutiert. Weiterhin werden stets Erkenntnisse berücksichtigt, die der Defektchemie entstammen. Zusätzlich sollen Erkenntnisse aus mikrostrukturellen Gegebenheiten berücksichtigt werden. Sofern von Volumendiffusion innerhalb der Oxidschicht ausgegangen werden kann, muss der Einfluss der Defektstruktur als notwendige Bedingung berücksichtigt werden.

Wie auch bei reinem Chrom, kann durch unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke die Geschwindigkeit der Schichtbildung beeinflusst werden. Es zeigt sich jedoch, dass, anders als

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

für reines Chrom beschrieben, die Senkung des p_{O_2} in trockenen Atmosphären zu einer Erhöhung der Oxidationsraten führt (Resümee *xvi*). Offensichtlich beeinflussen drei Größen die Oxidationsrate. Die Höhe des Chromanteils innerhalb der Legierung, der Einbau von Nickel in die Oxidschicht sowie die Gegebenheiten der Makrostruktur sind unter diesem Aspekt Einflussparameter, die berücksichtigt werden müssen. Gleichung 7.4 bestätigt, dass durch die Dotierung mit Nickel zunehmend Sauerstoffleerstellen gebildet werden. Somit könnte die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff über Leerstellen die höhere Massezunahme erklären. Weiter kommen strukturelle Gegebenheiten zum Tragen, wie sie beispielhaft Abbildung 39 entnommen werden können. Die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks in trockenen Atmosphären erhöht die Anzahl von Oxidkorn Grenzen, verringert die Größe der Oxidkörner und eröffnet so den Ionen eine hohe Anzahl von Möglichkeiten für schnell ablaufende Diffusion.

Da die Variation der Atmosphäre großen Einfluss auf die Oxidschichtbildung nimmt, soll das Balkendiagramm aus Abbildung 105 a) eine Übersicht über die absolute Massezunahme nach 24 stündiger Oxidation liefern. Der Sauerstoffpartialdruckbereich wurde so gewählt, dass ein möglichst großes Spektrum erfasst werden kann. In Bereichen mit relativ hohem Sauerstoffpartialdruck führt eine Reduktion des selbigen zu einer Erhöhung der Massezunahme. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Erhöhung der Oxidationskinetik nur bis zum Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-14} bar stattfindet. Die oben erwähnten mikrostrukturellen Veränderungen durch die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks sind schematisch in Abbildung 105 b) zu erkennen. Die markanteste Erscheinung liegt in der immer feiner werdenden Oxidmikrostruktur. Globular/sphärisch anmutende Kristallkörner wandeln sich zu immer kleiner werdenden kolumnaren Körnern. Es wird deutlich, dass die Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks bis 10^{-14} bar die Nukleation neuer Oxidkörner begünstigt und/oder das Wachstum von Oxidkörnern hemmt. Resultat ist eine Erhöhung der Diffusionsrate von Chromkationen. Begünstigt wird dies durch mehr verfügbare Korngrenzen, über die präferiert Diffusion stattfindet. Senkt man weiter den p_{O_2} ($< 10^{-16}$ bar) setzt erneut Kornwachstum ein, sodass sich eine Verminderung von Diffusionspfaden in einer Absenkung der Oxidationskinetik bemerkbar macht (Abbildung 41 sowie Abbildung 105b).

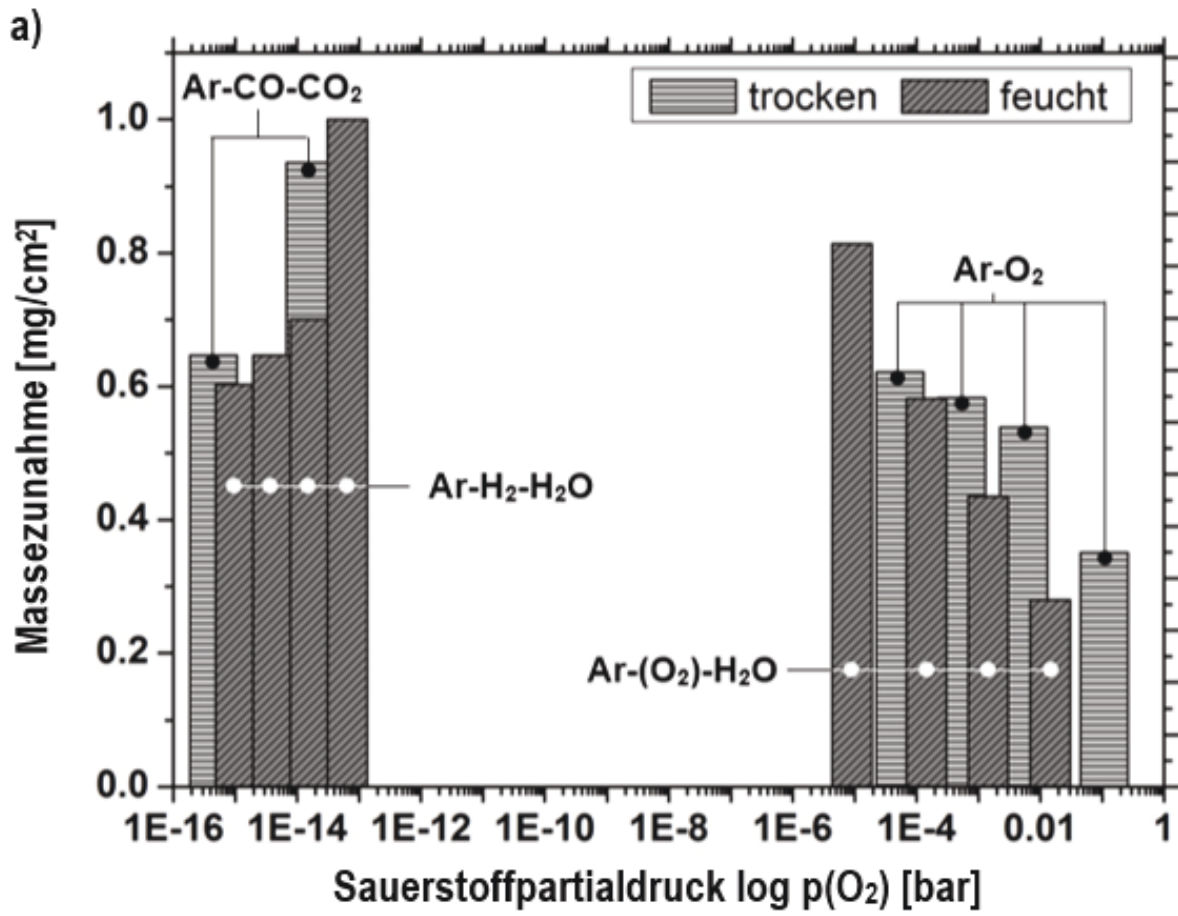


Bild b) auf folgender Seite

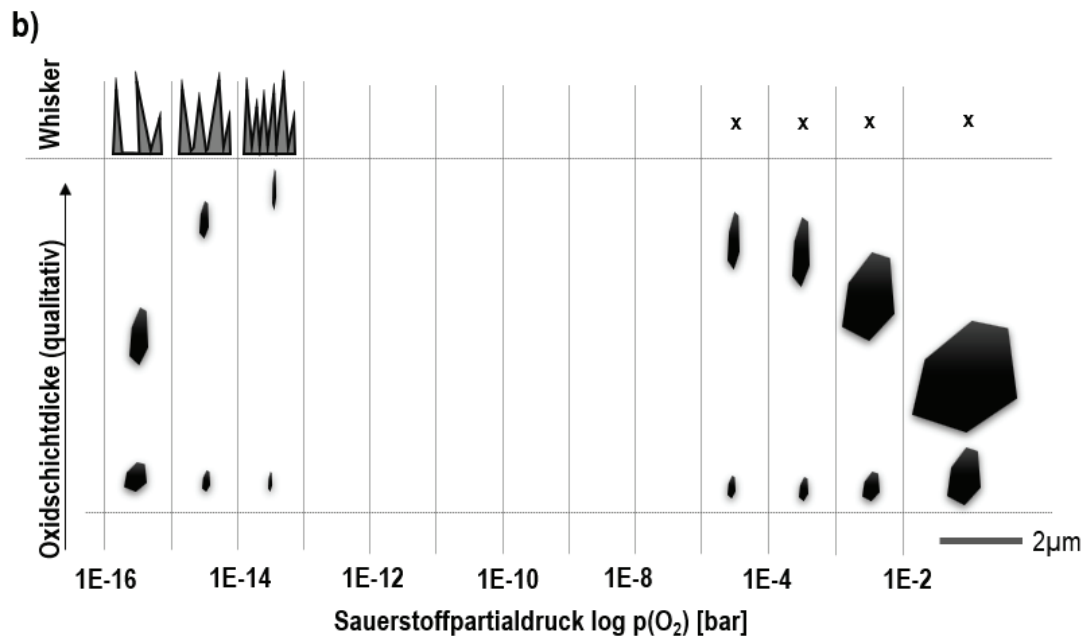


Abbildung 105: a) Massezunahme nach 24 h Oxidation von Ni-25Cr-Proben bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten im Temperaturbereich von 1000°C. b) Qualitative Darstellung der Kornstruktur sowie gemittelten Korngröße, abhängig von der Oxidschichtdicke bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks in Ar-H₂-(H₂O)-, Ar-CO-CO₂- und Ar-O₂-(H₂O)-Atmosphären.

Fügt man einem trockenen Trägergas Wasserdampf hinzu, führt dies zu einer merklichen Verminderung der Oxidationsrate. Abbildung 106 a) zeigt deutlich den Einfluss von Wasserdampf, der tendenziell die absolute Massezunahme nach 24 stündiger Oxidation der Proben vermindert. Abbildung 106 b) zeigt, welche Oxidationsraten sich in niedrigen Sauerstoffpartialdrücken einstellen können. Dem Diagramm liegen H₂/H₂O- sowie CO/CO₂-Oxidationsexperimente zu Grunde, die ausführlich in Kapitel 6 beschrieben wurden. Die dort dargelegten Oxidschichtmorphologien sowie die in Abbildung 106 b) dargestellten Oxidationsraten sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [Ber-2, Hän-6, Zur-2]. In den Oxidationsexperimenten konnte festgestellt werden, dass tendenziell kleinere Oxidkörner auf dem metallischen Substrat aufwachsen, wenn H₂O dem Testgas hinzugefügt wurde. Vergleicht man die hier dargelegten Morphologien der Oxide, die sich in niedrigem $p\text{O}_2$ ($<10^{-4}$ bar) gebildet haben, wird deutlich, dass die schrittweise Senkung der Sauerstoffaktivität ein immer feinkörnigeres Gefüge im Oxid hervorruft. Zwar kann bis jetzt der $p\text{O}_2$ -Effekt deutlich hervorgehoben werden, übergeordnet bleibt jedoch der Einfluss des Wasserdampfes, der zusätzlich zu den sich einstellenden strukturellen Gegebenheiten die Wachstumsmechanismen von Chromoxid verändern kann. Im $p\text{O}_2$ -Bereich zwischen $1,8 \times 10^{-6}$ und $3,9 \times 10^{-7}$ bar sind zwar die Mikrostrukturunterschiede innerhalb des Oxids verschwindend gering (vgl. Abbildung 58

7.2. Einfluss von Wasserdampf- und des Sauerstoffpartialdrucks

sowie Abbildung 61), trotzdem verändert sich durch die Hinzugabe bzw. das Verringern des Wasserdampfanteils das Oxidationsverhalten wie in Tabelle 9 dargelegt. Die Reduktion des Wasserdampfanteils führt zu einer Reduktion der Oxidationsrate um bis zu einer Größenordnung. Anhand der Oxidationsraten wird deutlich, dass nicht nur die bloße Anwesenheit von Wasserdampf, sondern dessen mengenmäßiger Anteil das Oxidationsverhalten beeinflussen kann. Young et al. [You-3] postulierten dahingehend, dass das Verhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}$ zu p_{O_2} ein bestimmender Faktor für selektive Adsorption ist und die Permeabilität der Oxidschicht dadurch beeinflusst werden kann. Dies konnte in den Experimenten aus Kapitel 6.2.2. nachgewiesen werden. Weiterhin zeigen Hänsel et al. [Hän-6] in ihren Studien zum gleichen Legierungssystem in verschiedenen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasmixturen ein ähnliches Bild der Schichtbildung. Aufgrund der atmosphärischen Bedingungen folgt der Schichtaufbau dem n -Leiter-Verhalten.

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

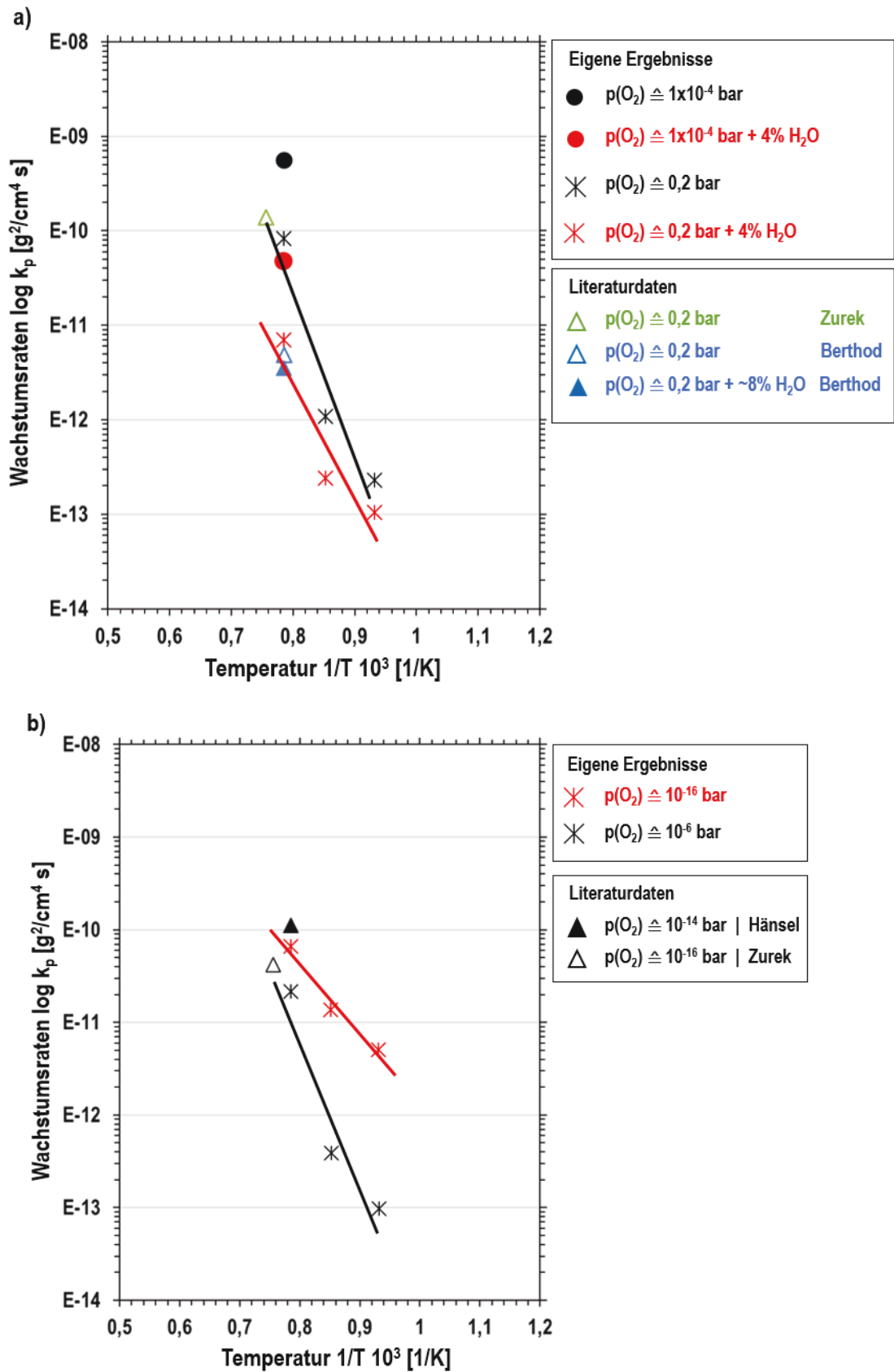


Abbildung 106: Arrhenius Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten für die Bildung von Cr_2O_3 . a) $0,2 \text{ bar} > p\text{O}_2 > 1 \times 10^{-4} \text{ bar}$. b) $1 \times 10^{-6} \text{ bar} > p\text{O}_2 > 1 \times 10^{-16} \text{ bar}$. Probenmaterial Ni-25Cr. Probendicke 1,5 mm.

Tabelle 9: Parabolische Oxidationskonstanten k_p für die Bildung von Cr_2O_3 in Atmosphären mit verschiedenen hohen Wasserdampfanteilen bei 1000°C . Probendicke 1 mm, Probenmaterial Ni-25Cr.

Nr.	Atmosphäre	k_p [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$]
1	Ar-1% H_2O	$2,17 \times 10^{-11}$
2	Ar-2% H_2O	$8,55 \times 10^{-11}$
3	Ar-4% H_2O	$1,82 \times 10^{-10}$
4	Ar-10% H_2O	$1,79 \times 10^{-10}$

Weiter muss davon ausgegangen werden, dass das Wachstum abhängig vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck ist. Dabei liefert der dissoziierte Wasserdampf den nötigen Sauerstoff für den Schichtaufbau:



Das Maximum des mengenanteiligen Einflusses von Wasserdampf scheint bei 4% H_2O bei dieser Temperatur erreicht (s. Tabelle 9). Zusätzlich ist vorstellbar, dass Nickelkationen innerhalb der Oxidschicht durch die positiv geladenen Wasserstoffprotonen kompensiert werden können. Im Vergleich zu Chromkationen unterscheiden sich die Nickelkationen ($\text{Ni}^{\bullet\bullet}$) anhand ihrer Ladung. Dies würde bedeuten, dass die Konzentration von Sauerstoffleerstellen geringer sein muss, sobald die Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären stattfindet:



Dies würde zusätzlich die Oxidationskinetik verlangsamen, da die Sauerstoffdiffusion weiter gehemmt wird. Wie die Untersuchungen zu der Ni-25Cr-Legierung gezeigt haben, stützen die Resultate diese Annahme und untermauern den Einfluss von Wasserdampf auf die Defektchemie von Chromoxid (Resümee: *xix*).

Fe-10Cr

An der Fe-10Cr-Legierung wurde nachgewiesen, dass innere Oxidation unterhalb von 900°C stattfinden kann. Zwar oxidieren die Proben mit dem mengenmäßig geringstem Chromgehalt nach dem linearen Zeitgesetz, trotzdem konnte durch graduelle Senkung des Sauerstoffpartialdrucks das Oxidationsverhalten leicht verbessert werden, sodass die Proben nach 24 Stunden noch metallisches Substrat mit einigen Mikrometer innerer Oxidation von

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Chrom aufwiesen. Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, führt eine Senkung des Sauerstoffanteils zu einer Senkung der Oxidationskinetik bei dem Fe-Cr-Legierungssystem. Da das Hauptreaktionsprodukt aus Eisenoxid besteht und Chromoxid nur marginal am Oxidationsprozess beteiligt ist, wird dieses Verhalten nicht mit dem bislang diskutierten p_{O_2} Effekt der anderen Werkstoffe verglichen. Grundsätzlich muss jedoch davon ausgegangen werden, dass gebildetes Chromoxid durch extrem schnell wachsendes Eisenoxid „verzehrt“ wird. Das Risiko für innere Oxidation ist bei dieser Legierung zwar sehr wahrscheinlich, konnte jedoch erst ab einem p_{O_2} von 1×10^{-4} bar nachgewiesen werden, sofern Wasserdampf innerhalb der Testgasatmosphäre vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass durch die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks die Oxidation von Eisen gebremst wird und innere Oxidation von Chrom in Erscheinung tritt.

Fe-18Cr

Anhand der Oxidationsexperimente aus Kapitel 6 konnte der drastische Einfluss von Wasserdampf gezeigt werden. Gerade das Legierungssystem Fe-Cr ist anfällig für den Einfluss von Wasserstoffspezies. Im Vergleich zu trockenen Atmosphären führte die Oxidation bei 1000°C bei fast allen Versuchen zu nichtschützenden schnell wachsenden Schichten. Ein Überblick über die Oxidationsexperimente in den verschiedenen p_{O_2} Regimen nach 24 stündiger Oxidation bietet Abbildung 107. Die Ausbildung eines schützenden Oxids mit mäßig schnellem parabolischem Schichtwachstumsverhalten konnte nur in trockenen Atmosphären nachgewiesen werden. Durch die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks innerhalb der Testgasatmosphäre verhalten sich die Fe-Cr-Proben ähnlich zur Ni-Cr-Legierung. Auch hier überwiegt der Effekt der Oxidmikrostruktur gegenüber dem Effekt der Defektchemie und erklärt so, dass die Senkung des p_{O_2} zur allmählichen Steigerung der Oxidationsraten führt (Abbildung 108 a). Drastischer werden die Effekte sobald Wasserdampf einem trockenen Trägergas hinzugefügt wird (Abbildung 107 / schraffierte Balken). Senkt man den p_{O_2} oder den p_{H_2O} innerhalb feuchter Atmosphären kann die Massezunahme beträchtlich reduziert werden. Im Vergleich zu den vorangegangenen Oxidationsexperimenten muss die gebildete Oxidschicht als sehr fragil betrachtet werden. Trotzdem weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die Verminderung des Sauerstoffpartialdrucks sowie ein Hinzufügen von Wasserdampf zu einer Reduktion der Oxidkorngröße innerhalb der Oxidschicht führen.

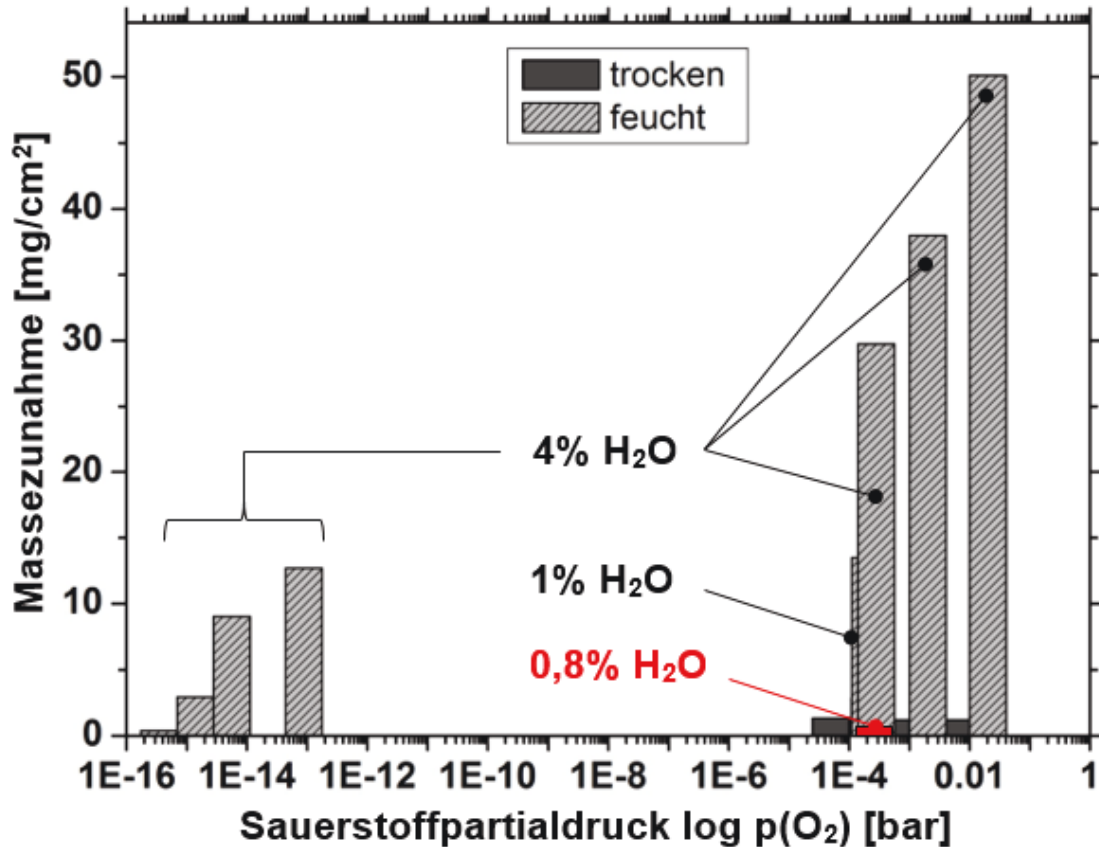


Abbildung 107: Massezunahme nach 24 h Oxidation von Fe-18Cr bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten und variierendem Wasserdampfgehalt im Temperaturbereich von 1000°C. Probendicke 1 und 1,5mm.

In Kapitel 7.1 wurde bereits erläutert, dass sich eine Senkung des p_{O_2} auf die Defektkonzentration innerhalb der Oxidschicht auswirkt. Sinkt der Sauerstoffanteil, verringert sich die Konzentration von Chromleerstellen. Eine Verringerung der Oxidationsrate begründet sich durch die Verminderung von Platzwechselfvorgängen. Damit die Diffusion von Materie über den Leerstellenmechanismus schnell abläuft, ist eine ausreichend hohe Anzahl von Leerstellen erforderlich. In diese Überlegung muss jedoch zusätzlich der mikrostrukturelle Einfluss der Oxidschicht auf das Oxidationsverhalten berücksichtigt werden. Eine statistische Auswertung der Oxidschichtquerschliffe ist aufgrund ihrer Fragilität nur ansatzweise möglich. Trotzdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Wasserdampf die Nukleationsrate der sich bildenden Oxidkörner erhöht und laterales Wachstum der selbigen hemmt. Nach Begutachtung der Oxidationsraten aus Abbildung 108 b) kann jedoch geschlossen werden, dass die Effekte der Defektchemie überwiegen und somit die vorher erwähnte Theorie bezüglich Punktdefektkonzentrationen speziell für diese Legierung in wasserdampfhaltigen Atmosphären bestätigt wird.

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

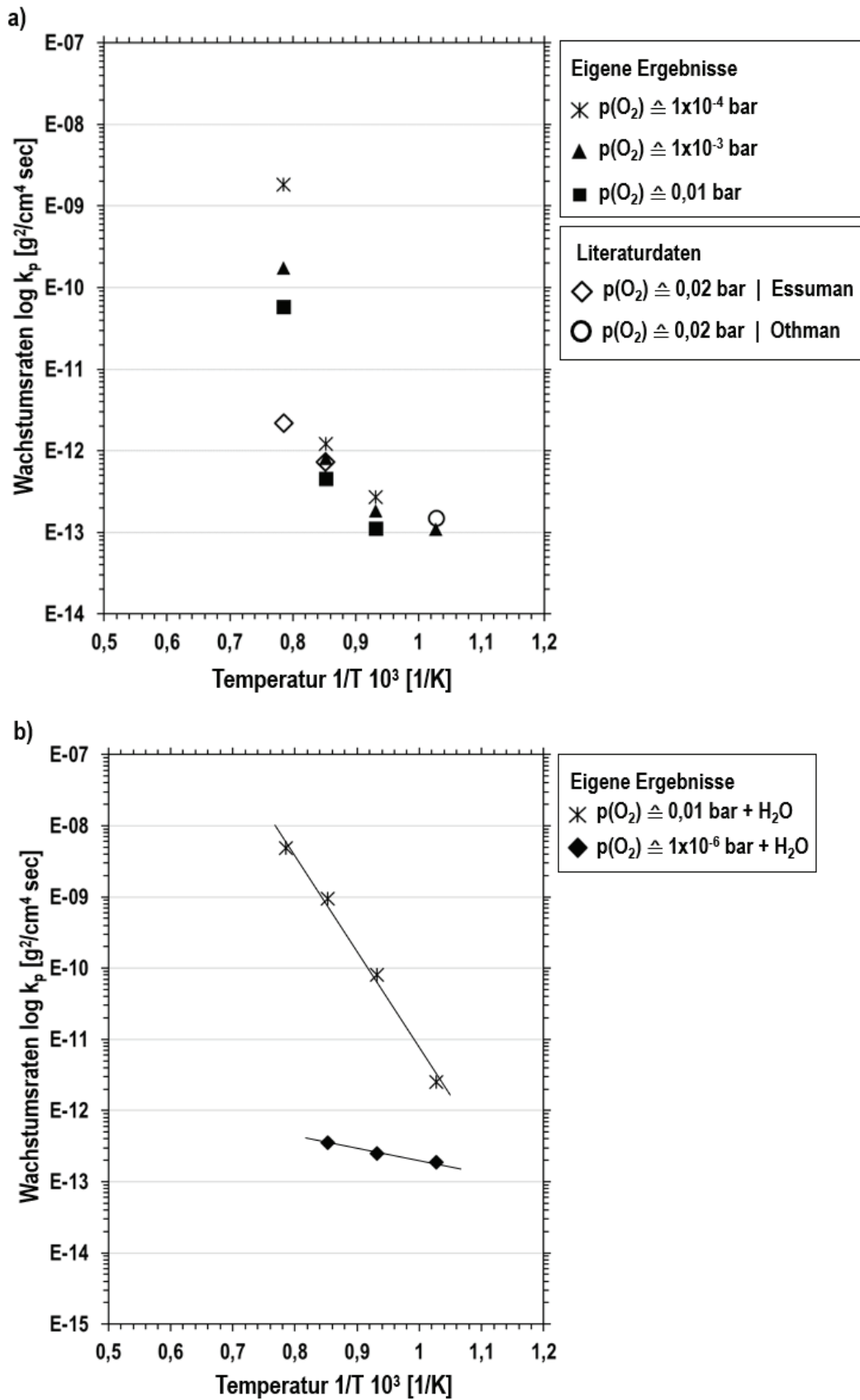


Abbildung 108: Arrhenius Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten für die Bildung von Cr_2O_3 in a) trockenen und b) in Atmosphären mit Wasserdampfanteilen (0,8% H_2O bei 1000°C und 4% H_2O bei $700\text{-}900^\circ\text{C}$). Probenmaterial 18Fe-Cr . Probendicke 1,5 mm.

7.2. Einfluss von Wasserdampf- und des Sauerstoffpartialdrucks

Durch H_2O im Testgas erhöht sich die Oxidationsrate von Chromoxid um fast drei Größenordnungen. Mikrostrukturell sind die Unterschiede nicht greifbar, sodass davon auszugehen ist, dass Wasserdampfspezies innerhalb der Oxidschicht den Transport von schichtbildenden Ionen unterstützt. Hydroxidionen können während der Oxidation durch das Oxidkornvolumen oder aber über Korngrenzen in der Schicht diffundieren. Zusätzlicher Einbau von Eisenkationen innerhalb der Oxidschicht stören dabei sensibel die Stöchiometrie von Cr_2O_3 . Fe-Kationen ähneln aufgrund ihrer Valenzstufe und der Ionenradien den Cr-Kationen, was den Einbau in das Oxidgitter erheblich erleichtert. Anders als beim Einbau von Nickel in ein Oxidgitter, ist zwar die Matrix lokal gestört, die elektrische Ladung verändert sich jedoch nicht. Vergleicht man den Schichtbildungsprozess von Oxiden gewachsen in trockenen Gasatmosphären mit Oxiden gewachsen in feuchten Atmosphären, wird bewusst, wie groß der Einfluss und die Beteiligung des Wasserstoffs bei der Störung der Defektkonzentrationen sein muss. Im direkten Vergleich zur Ni-Cr-Legierung findet der Schichtaufbau um einiges schneller statt. Berücksichtigt man, dass die treibende Kraft der Oxidation mit der Kinetik der Schichtbildung in Verbindung steht, liegt der Schluss nahe, dass die Halbleitereigenschaften durch das Basismaterial modifiziert werden können.

Tabelle 10 belegt, dass durch eine gezielte Variation des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses, die vorher beschriebenen Effekte noch verstärkt bzw. abgeschwächt werden können. Die Senkung des Wasserdampfanteils, bei annähernd gleichem Sauerstoffpartialdruck, verringert die Oxidationsrate beträchtlich. Zwar ist eine Reduktion der Oxidationsrate durch Verringerung des pO_2 ersichtlich (ca. eine Größenordnung im jeweiligen pO_2 -Regime), der primäre Effekt besteht jedoch durch den Einfluss von Wasserdampf. Wie Michalik et al. [Mic-1] mit SNMS-Untersuchungen nachweisen konnten, funktioniert der Schichtaufbau von Chromoxid in wasserdampfhaltigen Atmosphären überwiegend durch den von Wasserdampf entstammenden Sauerstoff. Dies konnte anhand der Oxidationsraten bestätigt werden.

Führt die Oxidation der Fe-Cr-Legierung zur linearen Oxidation (nicht dargestellt in den jeweiligen Arrhenius Auftragungen), wie sie beispielhaft in Kapitel 6.3. (z.B. Abbildung 90) dargestellt wurde, greift die vorangegangene Beschreibung des Wasserdampfeinflusses mit spezieller Berücksichtigung, dass die gebildeten Schichten aus eisenhaltigen Oxiden bestehen und Cr_2O_3 nicht mehr vorzufinden ist. Da die Oxidation von Eisen durch Wasserdampfspezies sehr rasch verläuft, erkennt man an der erheblich höheren Oxidationsrate, sobald nur geringe Mengen von H_2O dem Testgas hinzugefügt wird. Durch den Einfluss von Wasser kann die selektive Oxidation bei 1000°C nicht aufrechterhalten werden, sodass Eisen maßgeblich an der Schichtbildung beteiligt ist bzw. das Wachstum dominiert.

Tabelle 10: Parabolische Oxidationskonstanten k_p für die Bildung von Cr_2O_3 in feuchten Atmosphären mit Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von $p_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ bar bei 1000°C . Probendicke: 1,5 mm Probenmaterial Fe-18Cr.

Nr.	Atmosphäre	k_p [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$]
1	Ar-4%H ₂ -4%H ₂ O	$1,81 \times 10^{-8}$
2	Ar-4%H ₂ -2%H ₂ O	$2,88 \times 10^{-11}$
3	Ar-8%H ₂ -2%H ₂ O	$9,99 \times 10^{-12}$

7.3. Einfluss der Probendicke auf das Oxidationsverhalten

Seit geraumer Zeit weiß man, dass die Bildung von Oxiden zu Wachstumsspannungen führt [Zur-1]. Mithilfe der hier vorgestellten Oxidationsexperimente konnte nachgewiesen werden, dass die in einer Oxidschicht gebildeten Spannungen Einfluss auf die Schichtbildungsgeschwindigkeit nehmen. Dieser Nachweis wurde durch unterschiedliche Oxidationsexperimente mit unterschiedlich dicken Proben und anschließender Aufnahme der Eigenspannungswerte erbracht.

Bezüglich Probengeometrie sind die wesentlichsten Unterschiede beim Oxidationsverhalten der Chrom-Proben in Abbildung 109 illustriert. So zeigt das Balkendiagramm anhand der absoluten Masseänderung, welchen Einfluss die Veränderung der Probendicke auf die Massezunahme während der Oxidation hat. Insgesamt wird deutlich, dass die Unterschiede der Massezunahme durch die Variation der Probendicke in trockenen Atmosphären ausgeprägter sind als in feuchten Atmosphären. Der Effekt der Probendicke auf das Oxidationsverhalten konnte bei allen Legierungen, die den Tests zur Verfügung standen, nachgewiesen werden. Die Oxidationsraten verifizieren die aus dem Kapitel 6 dargelegten Erkenntnisse beispielhaft in Tabelle 11. Eigenspannungen in der Oxidschicht sind, wie in Kapitel 2.5 dargelegt, mit dem Schichtwachstum verknüpft. Darüber hinaus kann der Probendickeneffekt je nach Oxidationsatmosphäre mehr oder weniger in Erscheinung treten. Wie bereits ausgiebig ergründet, variiert die Oxidmikrostruktur, sobald die atmosphärischen Bedingungen während der Versuchsdurchführung geändert werden.

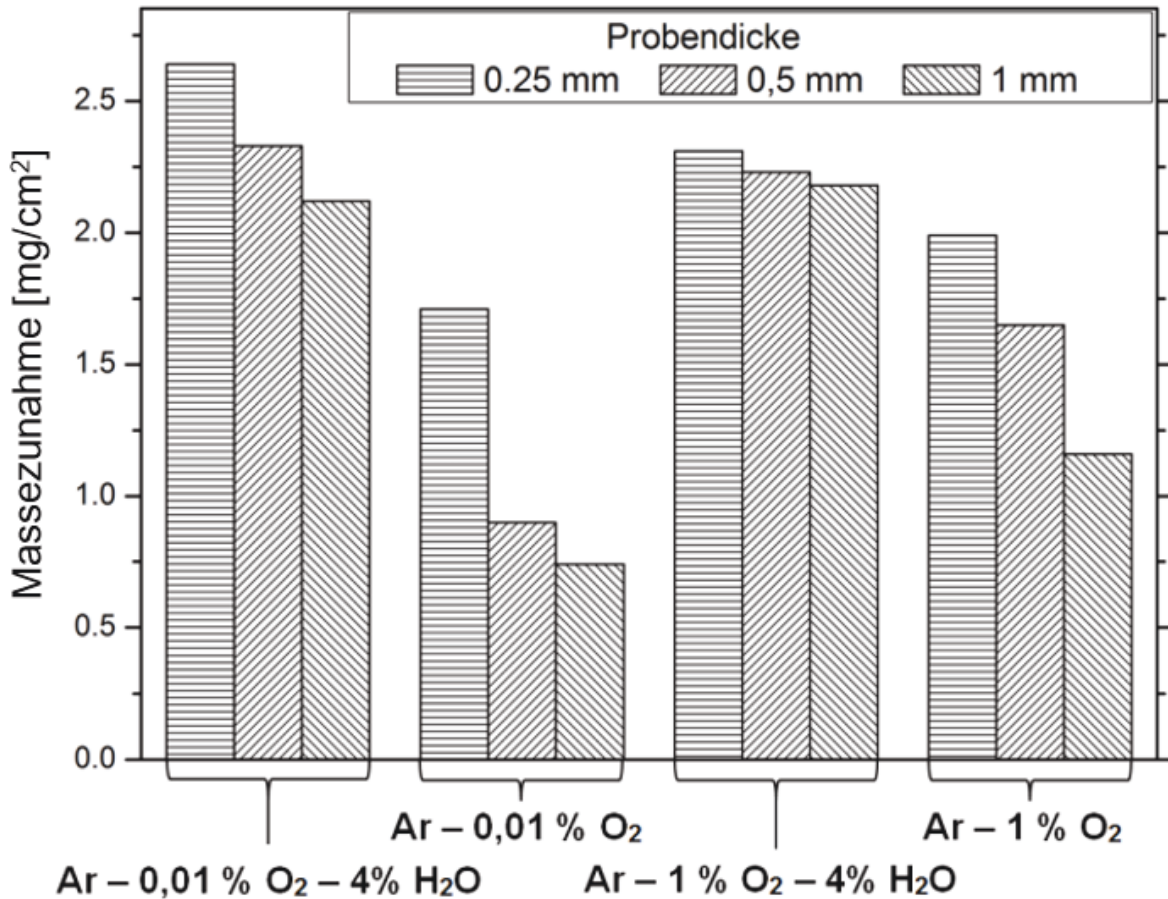


Abbildung 109: Massezunahme nach 24 h Oxidation von Chromproben bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten und unterschiedlichen Probendicken im Temperaturbereich von 1000°C.

Tabelle 11: Parabolische Oxidationskonstanten k_p für die Bildung von Cr_2O_3 in $\text{Ar}-1\%\text{O}_2$ auf unterschiedlich dicken Proben bei 1000°C. Probenmaterial Ni-25Cr.

Nr.	Probendicke [mm]	k_p [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$]
1	0,2	$1,35 \times 10^{-9}$
2	0,5	$1,01 \times 10^{-9}$
3	1,0	$3,69 \times 10^{-10}$
4	1,5	$1,98 \times 10^{-10}$
5	2,0	$9,71 \times 10^{-11}$

Bei der Betrachtung des Probendickeneffektes sind zunächst zwei wichtige Aspekte zu beachten: Fundamentale Untersuchungen zeigten, dass der **Chromgehalt** entscheidend für die Geschwindigkeit bzw. die Schutzwirkung während der Korrosion sein kann [Kof-1, You-1].

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Bei reinem Chrom spielt dies aufgrund des nicht abnehmenden Chromreservoirs erst einmal keine Rolle. Wichtiger erscheint es nun, die Höhe der **Eigenspannungswerte** innerhalb des Oxids in die Betrachtungen miteinzuschließen. So konnte bereits gezeigt werden, dass Veränderungen der Widerstandskraft gegen plastische Deformation (Kriechresistenz) im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit für die Schichtbildung stehen. Beispielhaft konnten Huczkowski et al. [Huc-1, Huc-2] an ferritischen Stählen nachweisen, dass dünne Proben zu erhöhten Oxidationsraten neigen. Der Bezug zur Oxidmikrostruktur wurde nicht hergestellt und doch wurde geschlussfolgert, dass die plastische Deformationsfähigkeit des metallischen Substrates einen wichtigen Einflussfaktor für die Schichtbildung bereitstellt. Dies konnte auch in den hier durchgeführten Experimenten und Analysen geschlussfolgert werden. Eine detaillierte Überprüfung von Quadackers et al. [Qua-2] liefert, dieser Ausarbeitung entsprechend, Erkenntnisse, dass Spannungen in der Oxidschicht die Defektkonzentrationen beeinflussen können. So liegt der Fokus auf der Beschreibung des veränderten Oxidationsverhaltens ausgehend von Spannungen sowie Kriechprozessen, die während isothermer Oxidation stattfinden. Bei den Werkstoffen Cr, Ni-25Cr(-0,5Mn) und Fe-18Cr kann zunächst davon ausgegangen werden, dass Chrom in ausreichend hohem Anteil innerhalb der metallischen Matrix gelöst ist, um innerhalb von 24 Stunden eine stabil schützende Oxidschicht aufzubauen. Dies schließt sowohl die dünnsten Proben (0,25 mm) als auch die dicksten Proben (1,95 mm) ein. Wie im Ergebnisteil bereits dargestellt, zeigen einige Proben nach der Oxidation merkliche plastische Deformationen, die mit bloßem Auge sichtbar sind. Aufgrund des Oxidwachstums und der dabei entstehenden Eigenspannungen innerhalb der Oxidmatrix wirken sich Druckspannungen auf die gesamte Probe aus und führen zu plastischer Deformation während der Oxidation. Aufgrund der Kriechfähigkeit ist es dem metallischen Substrat möglich, sich den Wachstumsspannungen zu „beugen“, sodass die Proben sich verbiegen können. Gerade bei dünnen Proben, die meist deutlich höhere Oxidationskinetiken aufweisen als dickere Proben, konnte anhand zahlreicher Oxidationsexperimente nachgewiesen werden, dass die hohen Spannungen die Proben verbiegen. Demzufolge scheint es einen Zusammenhang zwischen Spannungen und Diffusivität der Reaktanten zu geben. Die durchgeführten Spannungsmessungen zeigen deutlich, dass dünne Proben meist geringere Spannungen aufweisen als dickere Proben. So ist es folgerichtig anzunehmen, dass die Relaxation der Oxidschicht durch die Kriechverformung des metallischen Substrats förderlich für eine schnellere Diffusion von schichtbildenden Elementen ist. Abhängig vom Grad der Kriechverformung zeigt sich anhand der durchgeführten XRD-Spannungsmessungen eine Variation von Spannungswerten. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Oxidationskinetiken, Oxidationsraten und die zugehörigen Spannungsmessungen aus den Kapiteln der

7.4. Allgemeingültige und übergreifende Einflussfaktoren

Ergebnisdarstellung, so wird deutlich, dass die Defektstruktur bzw. die Defektkonzentration von Chromoxid massiv von den Spannungen innerhalb der Oxidschicht abhängt. Eine Erhöhung der Eigenspannung in der Oxidschicht führt zu einer Verminderung der Leerstellenkonzentration. Durch eine geringere Anzahl an Anionenleerstellen und Leerstellen im Kationenuntergitter nimmt die Wahrscheinlichkeit für Platzwechselfvorgänge ab, die sich in einer verminderten Oxidationsrate manifestieren. Die Diffusion von Chromkationen ist in verspannten oxidischen Gittern gehemmt und bewirkt eine Reduktion des Stoffstroms ausgehend von der Metall/Oxid-Grenzfläche in Richtung Oxid/Gas-Grenzfläche. Der Einfluss von Spannungen auf die Defektkonzentration kann z.B. durch Gleichung 2.25 errechnet werden und stimmt mit den Vorüberlegungen dieses Kapitels überein. Durch die Variation der Defektkonzentration ist es nur natürlich, dass die Diffusivität von Anionen, Kationen etc. beeinflusst wird. Bereits Quadackers et al. zeigen diesen Sachverhalt in ihren Untersuchungen aus dem Jahr 2008 (Qua-2). Auch Pieraggi et al. [Pie-1] zeigten, dass Spannungen sich auf die Defektkonzentrationen auswirken können. Mikrostrukturell führt eine Erhöhung der Spannungen innerhalb der Oxidschicht zu einer Erhöhung der Korngröße (s. Abbildung 61 oder Abbildung 55). Somit kann geschlussfolgert werden, dass sich die Nukleationsrate neuer Oxidkörner in spannungsärmeren Oxidschichten erhöht. Weiter erscheint es stimmig, dass sich hohe Druckspannungen auf die zweidimensionalen Gitterfehler auswirken und womöglich den Anionen oder Kationenstrom hemmen können.

7.4. Allgemeingültige und übergreifende Einflussfaktoren

Die Einflussfaktoren, die den Schichtaufbau von Chromoxid bestimmen, sind vielfältig. Durch systematische Experimente konnte nachgewiesen werden, dass einige grundlegende Mechanismen dem Oxidationsverhalten zugrunde gelegt werden können. Schon Kofstad und Lillerud [Kof-2] erkannte sehr früh, dass die Zusammenhänge zwischen Schichtbildung, atmosphärischen Einflüssen und Werkstoffen komplex in ihrer Natur sind. Auch marginale Veränderungen während der Oxidation können Hinweise liefern, welche Hochtemperaturmechanismen für ein verändertes Oxidationsverhalten verantwortlich sind. Dabei sollte beachtet werden, dass die Vergleichbarkeit anfänglicher Oxidationsexperimente aus frühen Jahren nur bedingt gegeben ist. Nicht reproduzierbare Versuchsrandbedingungen, wie z.B. Testgaszusammensetzungen oder aber der Reinheitsgrad von Werkstoffen, begründen in manchen Fällen, warum das Oxidationsverhalten von Experiment zu Experiment sehr unterschiedlich sein kann. Im Hinblick auf den Wasserdampfeinfluss wird dies drastisch deutlich. Es konnte gezeigt werden, dass auch nur geringste Anteile von H₂O-Zusätzen im

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Testgas zu einem stark veränderten Oxidationsverhalten führen können. Es ist nun bekannt, dass die oft nachgewiesene schädliche Wirkung von Wasserdampf mitunter positive Auswirkungen auf das Oxidschichtwachstum hat. Unter diesem Aspekt sind Testgase in ihrer Reinheit optimiert, Analyseapparaturen verbessert und Werkstoffe in ihrer Komposition verfeinert worden. Diesem Drang nach Akribie ist es zu verdanken, dass einige Mechanismen getrennt voneinander studierbar sind. In Anbetracht dessen, liefert diese Arbeit fundamentale Ergebnisse zur Wachstumsgeschwindigkeit von Chromoxid bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen. Durch die strukturierte Aufteilung der Oxidationsexperimente kann der Einfluss von Wasserdampf nun differenziert an morphologischen Querschliffuntersuchungen verifiziert werden. Zielführend sollte in weiterführenden Oxidationsexperimenten eine weitere Verknüpfung mit bereits vorhandenen Daten vorgenommen werden. Durch den Einsatz von Atomsondenmessungen, elektrischer Leitfähigkeitsmessungen oder PEC-Analysen (photoelektrochemische Messungen) versucht man schon geraume Zeit auf elementarer Ebene dem Geheimnis des Oxidationsverhaltens auf die Schliche zu kommen. Viele Daten über Halbleitereigenschaften und Berechnungen der Defektstruktur wurden ausgewertet, um die Veränderung in der Schichtbildung zu ergründen. Durch die Verknüpfung derartiger Daten mit experimentellen Erkenntnissen z.B. aus diesen Untersuchungsergebnissen könnte ein weiterer Schritt zur Ergründung eines universellen Modells zur Bestimmung des Oxidationsverhaltens chromoxidbildender Materialien unternommen werden.

Speziell der bildgebenden Rasterelektronenmikroskopie ist es zu verdanken, dass die Unterschiede im Oxidationsverhalten hier tiefgreifend untersucht werden konnten. Das Potential der Elektronenmikroskopie wurde weit ausgeschöpft. Zwar war es auch in frühen Jahren der Transmissionselektronenmikroskopie schon möglich, hochauflösend mikrostrukturelle Untersuchungen an Oxiden vorzunehmen, statistische Auswertungen waren jedoch aufgrund der extrem schwierigen und zeitaufwendigen Probenpräparation kaum möglich. Wie sich unter anderem auch in dieser Arbeit gezeigt hat, bieten Querschliffaufnahmen und durchstrahlbare Oxidfilme einen hohen Informationsgehalt und ermöglichen einen nicht dagewesenen Wissenszuwachs. Die Untersuchung der Oxidschichtmorphologie unterschiedlich oxidierten Proben zeigt deutlich, dass neben der Kenntnis über die Defektchemie, die mikrostrukturellen Gegebenheiten in vielerlei Fällen Aufschluss über ein verändertes Oxidationsverhalten geben können. Demnach ist die Schichtbildung ein Wechselspiel zwischen vier sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren: **Atmosphärische Einflüsse**, **Spannungen** innerhalb der oxidischen Schichten, die **Temperatur** sowie der **Werkstoff**. Alle vier beeinflussen die Defektkonzentration innerhalb

der wachsenden Schicht sowie die Ausprägung und Form der sich bildenden polykristallinen Oxidstruktur.

Ausgehend von den Oxidationsexperimenten und unter Einbezug theoretischer Grundlagen sowie Erkenntnissen aus der Literatur, deutet alles darauf hin, dass Wasserdampf in Form von Molekülen, Ionen oder auch atomar beim Aufbau einer Oxidschicht beteiligt sein muss. Hierzu kann davon ausgegangen werden, dass Wasserdampf entweder in die Oxidschicht eindiffundiert oder während der Oxidbildung am Kornwachstum und der Nukleation neuer Körner beteiligt ist. Dies entspricht unter anderem Messungen, die mittels SNMS aber auch mittels Atomsondenmessungen [Hal-2, Her-1] durchgeführt wurden. Neben der Veränderung der Oxidmorphologie durch unterschiedliche Nukleationsraten und Kornwachstum, ist eine empfindliche Störung der Kristallstruktur bzw. der Defektchemie die Folge des Wasserdampfeinflusses und führt gleichermaßen und im Vergleich zu trocken oxidierten Proben zu gut unterscheidbarem Oxidationsverhalten. Dabei ist maßgebend, welches Basismaterial dem Testgas ausgesetzt wird. Anhand der Oxidationsexperimente zu reinem Chrom als Referenzwerkstoff konnte nachgewiesen werden, dass der Einbau geringster Mengen von Nickel oder Eisen in die Oxidschicht die Wachstumsmechanismen ändern kann. Sobald sich Nickel in die Oxidschicht einbaut, ändert sich lokal die Wertigkeit von Ionen auf regulären Plätzen. Insgesamt werden so die Geschwindigkeit der Oxidation sowie die Bildung der Oxidschichtmorphologie und Poren nachhaltig beeinflusst. Dabei ist enorm wichtig, welcher Reaktionspartner dem metallischen Material zur Verfügung steht. Hier bestimmt zunächst die Valenzstufe, welcher Defekt sich innerhalb der Oxidschicht etabliert. Darüber hinaus muss die Beteiligung von Wasserstoff sowie Protonen berücksichtigt werden. Lokal sind Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks, oder aber der elektrischen Ladung möglich und variieren z.B. das Vorkommen von Poren.

Folgende Aussagen beziehen sich auf das Oxidationsverhalten in Atmosphären mit molekular verfügbarem Sauerstoffanteil und der Annahme, dass die Oxide einem Typ-*p*-Leitverhalten entsprechen. In Atmosphären mit niedriger Sauerstoffaktivität kann sich dieses Verhalten stark verändern, sodass Typ-*n*-Halbleitereigenschaften angenommen werden müssen. Als Konsequenz werden die Schichtbildungsmechanismen beeinflusst, die abgesehen vom Sauerstoffpartialdruck auch durch geringe Mengen zusätzlicher Elemente beeinflusst werden können. Die Folge des Einbaus anderswertiger Kationen ist ein im Vergleich zu reinem Chrom verändertes Verhalten der Schichtbildung (vgl.: Resümee *i* mit *xvi* sowie *iii* mit *xix*). Demnach zeigen Chrom und die Fe-Cr-Legierung ähnliche Tendenzen bezüglich Oxidationskinetik und Oxidschichtmorphologie. Der Modellwerkstoff Ni-Cr wird dahingehend dediziert betrachtet. Beim Basismaterial Eisen gleichen die Eisenkationen den Chromkationen in ihrer

7. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Wertigkeit, sodass sich durch die Variation des p_{O_2} die gleichen Tendenzen bezüglich Oxidationskinetik ergeben (vgl.: Resümee *i* mit *xlv*). Auch die Tendenz der Erhöhung der Oxidationskinetik von reinem Chrom ähnelt der Eisenbasislegierung (vgl.: Resümee *iii* mit *xlvi*).

Weiterhin führt die Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu erhöhter Nukleationsrate bei reinem Chrom und der Fe-Basislegierung (Resümee *v*). Auch hier zeigt die Ni-Cr-Legierung im Vergleich zu den beiden anderen Werkstoffen die umgekehrte Tendenz und somit ein laterales Kornwachstum (Resümee: *xxi*).

In Atmosphären mit besonders niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zeigen alle drei Werkstoffe die gleiche Tendenz. Reduziert man in derartigen Atmosphären schrittweise zusätzlich den Sauerstoffanteil, verringert sich die Oxidationskinetik zunehmend. Latu et al. [Lat-1] zeigten in ihren Untersuchungen, dass sich ab einem p_{O_2} von 10^{-14} bar Typ-*n*-Leiterverhalten einstellt. Die Oxidationsexperimente aus dieser Ausarbeitung verifizieren, dass eine weitere Reduktion des Partialdrucks von Sauerstoff zu verändertem Oxidationsverhalten führt und darüber hinaus die Oxidschichtmorphologie verändert (vgl.: Resümee: *vi* sowie *xvi* mit *xvii* und *xlvi*). Abseits der fundamentalen Theorie der Defektchemie zeigt sich, dass die unterschiedlichen Sauerstoffverbindungen unterschiedliche Nukleations- sowie Kornwachstumsmechanismen während der Oxidation hervorrufen. Aufgrund der feinen Oxidkornmikrostruktur und der hohen Nukleationsrate verringert sich der Einfluss der 0-dimensionalen Gitterbaufehler und die Korngrenzdifffusion tritt verstärkt in Erscheinung. Dies wurde durch die zahlreichen mikrostrukturellen Aufnahmen in dieser Arbeit bestätigt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In großer Anzahl unterliegen technische Komponenten Hochtemperaturoxidationsmechanismen und in diesem Zusammenhang dem Einfluss von Wasserdampf. Eine Verschlechterung des Oxidationsverhaltens wurde bei martensitischen und austenitischen Stählen beobachtet, wohingegen bei Nickelbasislegierungen die nachteiligen Effekte nicht in Gänze nachgewiesen werden konnten. Oftmals kann zwar der Einfluss von Wasserdampf als Ursache identifiziert werden, ein profunder Nachweis und die Identifikation der schädlichen Wirkung bzw. des zugrunde liegenden Mechanismus ist in vielen Fällen nicht einfach möglich.

Diese Arbeit verfolgt das Ziel, grundlagenorientiert den Wasserdampfeinfluss auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten chromoxidbildender Legierungen modellmäßig zu beschreiben. Die verwendeten Werkstoffe Ni-Cr(-Mn) sowie Fe-Cr ähneln technisch verfügbaren Legierungen. Chrom bildet den Referenzwerkstoff, um die Bildung von Chromoxid zu vergleichen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen physikalisch begründet dazu führen, die Effekte anhand von Hochtemperaturoxidationsexperimenten an Modelllegierungen charakterisieren zu können. In einem späteren Stadium soll es grundsätzlich möglich sein, die gewonnenen Erkenntnisse einem umfassenden Modell zuzuführen, um technische Legierungen dem Einsatzgebiet entsprechend zu verbessern. Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit wurden den gängigen Theorien und Modellen gegenübergestellt.

Die experimentellen Untersuchungen wurden so gewählt, dass die unterschiedlichen Einflussfaktoren abgegrenzt untersucht werden können. So kann der Effekt des Sauerstoffpartialdrucks sowie des Wasserdampfdrucks durch die gezielte Variation der Versuchsparameter unabhängig betrachtet werden. Kinetische sowie mikrostrukturelle Analysen formen die Grundlage. Unterschiedliche Temperaturen und atmosphärische Bedingungen wurden gewählt, damit der Einfluss von Wasserdampf sowie der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf unterschiedlich dicken Proben genau betrachtet werden kann. So verfolgte man das Ziel, den Wasserdampfeinfluss auf das Oxidationsverhalten anhand von thermogravimetrischen Untersuchungen zu identifizieren und mittels bildgebenden Analysemethoden die Unterschiede sichtbar zu machen. Anhand von rasterelektronischen, röntgenographischen und transmissionselektronischen Nachuntersuchungen werden die gewonnenen Erkenntnisse verifiziert.

Alle Oxidationsexperimente hatten die Gemeinsamkeit, dass die Atmosphäre einen entscheidenden Einfluss auf das Oxidationsverhalten ausübt. Darüber hinaus konnten einige Unterschiede im Schichtwachstumsverhalten in Abhängigkeit vom Basismaterial identifiziert werden.

Wasserdampf vermindert die Schutzwirkung der Oxidschicht bei Chrom sowie bei der Fe-Basislegierung und führt entweder zu schnellem Schichtwachstum oder aber erhöht das Abplatzverhalten der Oxidschicht. Die stufenweise Senkung des Sauerstoffpartialdrucks verringert die Oxidationsrate beider Werkstoffe. Eine Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks in einem feuchten Testgas, erhöht die Oxidationsrate. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck führt die Oxidation der Fe18-Cr-Legierung zu einer Inneren Oxidation von Chrom und zu einer äußeren eisenreichen Oxidschicht. Eine Absenkung des Cr-Anteils innerhalb der Fe-Cr-Legierung erhöht das Risiko für lineares Schichtwachstum.

Die Ni-Cr-Legierung weist im Vergleich zu Chrom und der Fe-Cr-Legierung stabilstes Oxidationsverhalten auf. So führt das Hinzufügen von Wasserdampf zu einer Verbesserung des Schichthaftungsvermögens und verringert analog dazu die Oxidationskinetik und ist somit nicht mit der klassischen Fehlordnungstheorie erklärbar. Es wurde deutlich, dass eine Verlangsamung der Oxidation speziell in Wasserdampfatmosphären stattfinden kann. Dieser Effekt kann durch Mangan verstärkt werden. Nachhaltig wird offensichtlich die Diffusion von Chrom gehemmt. Eine kritische Abreicherung von Chrom an der Phasengrenzfläche wird intrinsisch verhindert. Parabolisches Schichtwachstum war bei Ni-Cr sowie bei reinem Chrom in trockenen und feuchten Atmosphären stets erkennbar. Die Eisenbasislegierungen zeigen dagegen erhöhtes Risiko für einen schnellen Verbrauch von Chrom. Eisen begünstigt hier die Diffusion von Chrom und führt zu schnellem Schichtaufbau. Zusätzlich zur beschleunigten Diffusionsrate kommt es an der Substrat/Oxid-Phasengrenze unweigerlich zur Chromverarmung. Steht kein Chrom für die Oxidschichtbildung mehr zur Verfügung, kann kein kontinuierlicher Aufbau einer schützenden Schicht stattfinden. Im Falle der Fe-Cr-Legierung bildeten sich die nichtschützenden Oxidschichten in den meisten Fällen nach dem linearen Zeitgesetz aus. Hierbei handelte es sich jedoch um Eisenoxide die höchstens minimal Spuren von Chrom bzw. Chromoxid enthielten. Der Effekt wird verstärkt, wenn zum Schichtaufbau unterschiedlich geladenen Spezies in die Schicht eingebaut werden (beispielsweise OH').

Anhand der mikrostrukturellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Form und Größe von Oxidkörnern sowie deren Nukleationsrate durch den Sauerstoffpartialdruck sowie durch den Wasserdampfanteil im Testgas bestimmt werden. Zweistufige Oxidationsexperimente konnten unter Beweis stellen, dass ein feinkörniges Oxidgefüge durch die Oxidation in Wasserdampfatmosphären aufwächst. Tendenziell verringert sich durch Wasserdampf die Oxidkorngröße, wobei klar ersichtlich war, dass vermehrt Oxidkornnukleation stattfinden musste.

Der Einfluss der Oxidmikrostruktur tritt sehr markant in Erscheinung und erklärt, warum feinkörnige Oxidschichten durch Korngrenzdifffusion schneller aufwachsen als Oxidschichten

mit großen Oxidkörnern. Der Diffusion über Korngrenzen konnte hohe Relevanz zugesprochen werden. Die sich einstellenden Veränderungen der mikrostrukturellen Gegebenheiten innerhalb der Oxidschicht verändern in hohem Maße das Oxidationsverhalten.

Durch die graduelle Verringerung der Probendicke konnte nachgewiesen werden, dass die Geschwindigkeit der Schichtbildung bei Chrom sowie bei der Ni-Cr-Legierung ansteigt. Bei der Fe-Cr-Legierung ist der dieser Effekt marginal. Deformationen von Ni-25Cr-Proben führen zur Erkenntnis, dass Eigenspannungen in den Oxidschichten zu Kriechverformungen im metallischen Substrat führen. Chrom sowie Fe-Cr-Proben sind vergleichsweise kriechbeständig. Ein Abbau von Eigenspannungen ist mit der Verformung von dünnen Proben verknüpft. Weiter ist aus Sicht der Defektchemie die Erhöhung der Kinetik mit dem Einfluss von Spannungszuständen auf die Leerstellenkonzentration gekoppelt. So bedeutete die Reduktion von Eigenspannungen in einem Oxid simultan eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration, was die Möglichkeit von Platzwechselforgängen erhöht und so den Diffusionsstrom der schichtbildenden Elemente unterstützt. Die Bedeutung der Nukleationsrate von Oxidkörnern sowie der Größe und Form von Oxidkörnern ist beträchtlich.

Es lässt sich zusammenfassen, dass insbesondere die Spannungsanalysen einer kontinuierlichen Erweiterung bedürfen. In Zukunft sollten repräsentative Mikrostrukturen den gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich bis hin zum Zersetzungsdruck von Chromoxid im Bereich der maximalen Verwendungstemperatur ergänzen, um die identifizierten Oxidationsmechanismen auf Allgemeingültigkeit zu überprüfen. Speziell die Berücksichtigung der Spannungswerte innerhalb der Mikrostruktur mittels TEM-CBED-Technologie (CBED für convergent beam electron diffraction) sollte implementiert werden, um lokale Bedingungen abzubilden. Wie anhand der Schlussfolgerungen innerhalb dieser Arbeit erläutert, führt die Erhöhung der Spannungen zu einer Verminderung der Oxidationskinetik. Welcher gemeinschaftliche Einfluss auf die Oxidmikrostruktur und der dadurch veränderte Diffusionsstrom erwartet werden kann, könnte durch erweiterte Analysen genauer geklärt werden. Ein umfassendes Modell unter Berücksichtigung der lokalen Spannungen, mikrostrukturellen Gegebenheiten inklusive der gängigen Fehlordnungstheorie könnte ermöglichen, das übertragbare Aussagen zum Wasserdampfeinfluss auf das Oxidationsverhalten technischer Legierungen getätigt werden können. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass in diesem Zusammenhang die mikrostrukturellen Einflüsse, wie die Diffusion über Korngrenzen, unbedingt berücksichtigt werden müssen. Forschungsbedarf besteht weiterhin in der Bewertung der Diffusionsgeschwindigkeiten von Ionen. Die bereits bekannten Selbstheilungseigenschaften bekannter chromoxidbildenden Legierungen lassen zwar auf gute Widerstandsfähigkeit rückschließen, dennoch sollten,

8. Zusammenfassung und Ausblick

aufgrund der noch nicht vollends erklärbaren Natur des Wasserdampfeinflusses während der Hochtemperaturoxidation, die nachteiligen Effekte nicht außer Acht gelassen werden. Der Spannungseinfluss auf die Defektchemie und somit auf die Diffusionsmechanismen wurde zwar bei den Schlussfolgerungen berücksichtigt, bedarf jedoch einer erweiterten und umfänglichen Überprüfung mittels zusätzlicher analytischer Methoden und Experimenten. Durch den Einsatz von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen sowie In-situ-Spannungsmessungen, könnten weitere tiefgreifende Erkenntnisse gesammelt werden.

Es ist nicht auszuschließen, dass weitere legierungstechnische Maßnahmen eine zusätzliche Verbesserung herbeiführen können. Zielführend könnten Oxidschutzschichten in ihrer Mikrostruktur verändert werden, sodass sie zu den Gegebenheiten der jeweiligen Anforderungen passen.

Problematisch sind Fe-Basislegierungen, die durch hohe Oxidationsraten oftmals geringere Schutzwirkung aufzeigen. Durch z.B. einer gezielten Voroxidation, um nachhaltig die Diffusionsströme zu reduzieren, könnten Bauteile in Ihrer Passivierungsfähigkeit verbessert werden. Als Alternative könnten Maßnahmen, wie das Mikrolegieren mit Mangan, durchgeführt werden. Durch eine Kombination legierungstechnischer Maßnahmen und Reduktion von Bauteildicken ist eine effiziente Nutzung von Rohstoffen sinnvoll möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnisse zeigen hierzu erste vielversprechende Untersuchungsergebnisse.

Unter diesem Aspekt sollte auch weiterhin die intensive grundlagenorientierte Erforschung des Oxidationsverhaltens chromoxidbildender Legierungen vorangetrieben werden, um die schädlichen Einflüsse auf die Langzeitstabilität identifizieren zu können, damit das Potential technischer Bauteile vollends genutzt werden kann.

9. Literaturverzeichnis

- Ani-1 M. H. B. Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura, and T. Maruyama: 'The effect of water vapor on high temperature oxidation of Fe-Cr alloys at 1073K', *Material Transaction*, 2009, **50**, 256.
- Ara-1 L. Aranda, T. Schweitzer, L. Mouton, S. Mathieu, O. Rouer, P. Villeger, P. Berthod, E. Conrath: 'Kinetic and metallographic study of oxidation at high temperature of cast Ni₂₅Cr alloy in water vapour rich air', *Materials at High Temperature*, 2015, **32 (5)**, 530-538.
- Ase-1 C. A. Asensio-Jimenez, L. Niewolak, H. Hattendorf, B. Kuhn, P. Huczowski, L. Singheiser, W. J. Quadakkers: 'Effect of specimen thickness on the oxidation rate of high chromium ferritic steels: The significance of intrinsic alloy creep strength', *Oxidation of Metals*, 2013, **79 (1-2)**, 15-28.
- Ast-1 H. Asteman, J. E. Svensson, L. G. Johansson: 'Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: The effect of temperature and flow rate', *Oxidation of Metals*, 2002, **57 (3-4)**, 193-216.
- Ast-2 H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, L.-G. Johansson: 'Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L: Effect of chromium oxide hydroxide evaporation', *Oxidation of Metals*, 2000, **54 (1-2)**, 11-26.
- Ast-3 H. Asteman, J. E. Svensson, L. G. Johansson: 'Oxidation of 310 steel in H₂O/O₂ mixtures at 600°C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation', *Corrosion Science*, 2002, **44 (11)**, 2635-2649.
- Atk-1 A. Atkinson, R. I. Taylor: 'Diffusion of ⁵¹Cr tracer in Cr₂O₃ and the growth of Cr₂O₃ films', *Plenum Press: Transport in Nonstoichiometric Compounds*, 1985, **129**, 285-295.
- Bam-1 G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz and S. Chevalier: 'Inverse growth transport in thermal chromia scales on Fe-15Cr steels in oxygen and in water vapour and its effect on scale adhesion', *Scripta Materialia*, 2007, **57 (1)**, 671-674.
- Ber-1 D. Berndzen: 'Hochtemperatur-Oxidationsverhalten von Kupfer-Chrom-Legierungen', Dissertation, *sierke VERLAG*, Braunschweig, 2018.
- Ber-2 P. Berthod, L. Aranda, S. Mathieu, M. Vilasi: 'Influence of water vapour on the rate of oxidation of a Ni-25wt.%Cr alloy at high temperature', *Oxidation of Metals*, 2013, **79 (5-6)**, 517-527.
- Bet-1 W. Betteridge: 'Cobalt and its alloys', *Ellis Horwood Ltd*, Chichester, 1982.
- Bir-1 N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit: 'Introduction to the high-temperature oxidation of metals', *Cambridge University Press*, UK, 2012.
- Bor-1 T. Borisov, V. M. Golikov and G. V. Scherbedinskiy: 'On the relation of diffusion coefficients with the grain-boundary energy', *The Physics of Metals and Metallography*, 1964, **17**, 80-84.
- Bro-1 C. R. Brooks: 'Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys', *American Society for Metals*, Ohio, 1984

- Buc-1 H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming and D. Stöver: 'Advances in the anode supported planar SOFC technology', *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **97 (40)**, 160-170.
- Bür-1 R. Bürgel: 'Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik', *Vieweg + Teubner*, Osnabrück, DE, 2005.
- Bur-1 S. Burk: 'Hochtemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen', *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, 2011, **1**, 1-190.
- Cap-1 D. Caplan, M. Cohen: 'The volatilization of chromium oxide', *Journal of The Electrochemical Society*, **108 (5)**, 438-442.
- Cap-2 D. Caplan, G.I. Sproule: 'Effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Cr', *Oxidation of Metals*, 1975, **9 (5)**, 459-472.
- Cat-1 J. V. Cathcartt, C. T. Liu: 'The mechanical properties of two uranium alloys and their role in the oxidation of the alloys', *Oxidation of Metals*, 1973, **6 (2)**, 123-143.
- Cha-1 J. Chapovaloff, F. Rouillard, K. Wolski, M. Pijolat: 'Kinetics and mechanism of reaction between water vapor, carbon monoxide and a chromia-forming nickel base alloy', *Corrosion Science*, 2013, **69**, 31-42.
- Che-1 T. F. Chen, Y. Iijima, K. Yamauchi: 'Volume and grain boundary diffusion of chromium in Ni-Base Ni-Cr-Fe alloys', *Materials Transactions*, 2003, **44 (1)**, 40-46.
- Che-2 S. Y. Cheng, S. L. Kuan, W.T. Tsai: 'Effect of water vapor on annealing scale formation on 316 SS', *Corrosion Science*, 2006, **48 (3)**, 634-649.
- Col-1 J. A. Colwell, R. A. Rapp: 'Reactions of Fe-Cr and Ni-Cr alloys in CO/CO₂ gases at 850 and 950 °C', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1986, **17 (6)**, 1065-1074.
- Cor-1 N. J. Cory and T. M. Herrington: 'Kinetics of oxidation of ferrous alloys by superheated steam', *Oxidation of Metals*, 1987, **28 (5-6)**, 237-258.
- Cor-2 N. J. Cory, T. M. Herrington and L. Tomlinson: 'Hydrogen emission during the steam oxidation of ferritic steels: experimental technique', *Corrosion Science*, 1988, **28 (4)**, 333-342.
- Cro-1 J. Croll and G. R. Wallwork: 'The design of iron-chromium-nickel alloys for use at high temperatures', *Oxidation of Metals*, 1969, **1 (1)**, 55-71.
- Dal-1 A. D. Dalvi, D. E. Coates: 'A review of the diffusion path concept and its application to the high-temperature oxidation of binary alloys', *Oxidation of Metals*, 1972, **5 (2)**, 113-135.
- Dav-1 M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Birchenall: 'On the mechanism and kinetics of the scaling of iron', *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1951, **191**, 889-896.
- Der-1 R. L. Dreshfield, J. C. Freche, G. D. Sandrock: 'Modification of high-temperature cobalt-tungsten alloys for improved stability', *Report NASA TN D-6147*, Ohio, 1971.

- Die-1 R. Dieckmann: 'Solution and transport of water in oxides', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (1-2)**, 93-103.
- Dou-1 D. L. Douglass, P. Kofstad, A. Rahmel, G. C. Wood: 'International workshop on high temperature oxidation – subject area 1: the role of water vapour in the oxidation of metals and alloys', *Oxidation of Metals*, 1996, **45 (5-6)**, 529-545
- Ehl-1 J. Ehlers, E. J. Smaardijk, H. Penkalla, A. K. Tyagi, L. Singheiser and W. J. Quadackers: 'Effect of steel composition on the bell shaped temperature dependence of oxidation in water vapor-containing environments', *International Corrosion Council*, 1999, 336-340.
- Ehl-2 J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser: 'Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments', *Corrosion Science*, 2006, **48 (11)**, 3428-3454.
- Eng-1 H.J. Engell: 'Der Konzentrationsgradient der Eisenionen-Leerstellen in Wüstitzunderschichten und der Mechanismus der Oxydation des Eisens', *Acta Metallurgica*, 1958, **6 (6)**, 439-445.
- Enn-1 P. J. Ennis, W. J. Quadackers: 'Corrosion and creep of Nickel-base alloys in steam reforming gas', *High Temperature Alloys*, 1987, **3 (1)**, 465-474.
- Enn-2 P. J. Ennis, W. J. Quadackers: 'Mechanisms of steam oxidation in high strength martensitic steels', *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2007, **84 (1-2)**, 75-81.
- Ess-1 E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, L. Singheiser, and W. J. Quadackers: 'Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe–Cr alloys in gases containing water vapor', *Scripta Materialia*, 2007, **57**, 845-848.
- Fuj-1 C. T. Fujii, R. A. Meussner: 'The mechanism of the high temperature oxidation of iron–chromium alloys in water vapour', *Journal of The Electrochemical Society*, 1964, **111 (11)**, 1215-1221.
- Gal-1 A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, L. Antoni: 'Stress and adhesion of chromia-rich scales on ferritic stainless steels in relation with spallation', *Materials Research*, 2004, **7 (1)**, 81-88.
- Gal-2 A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.P. Pettit, L. Antoni: 'Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapor', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (1-2)**, 105-112.
- Gal-3 A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet: 'The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: Can general rules be proposed?', *Materials Science Forum*, 2001, **369-372** 231-238.
- Gig-1 G. S. Giggins and F. S. Pettit: 'Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200° C', *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1969, **245**, 2495-2507.
- Gui-1 S. Guillou, C. Cabet, C. Desgranges, L. Marchetti, Y. Wouters: 'Influence of hydrogen and water vapour on the kinetics of chromium oxide growth at high temperature', *Oxidation of Metals*, 2011, **76 (3)**, 193-214.

- Gul-1 G. Gulsoy, G. S. Was: 'Surface oxidation of Alloy 617 in low oxygen partial pressure He - Co - CO₂ environments at 750-850°C', *Corrosion Science*, 2015, **90**, 529-534.
- Hag-1 W. C. Hagel: 'Factors controlling the high-temperature oxidation of chromium', *Transactions of the American Society of Metals*, 1963, **56**, 583-599.
- Hal-1 M. Halvarsson, J. E. Tang, H. Asterman, J. E. Svensson, L. G. Johansson: 'Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600°C', *Corrosion Science*, 2006, **48 (8)**, 2014–2035.
- Hal-2 D. Haley, S. V. Merzlikin, P. Choi, D. Raabe: 'Atom probe tomography observation of hydrogen in high-Mn steel and silver charged via an electrolytic route', *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39 (23)**, 12221–12229.
- Han-1 A. N. Hansson, M. A. J. Somers: 'Influence of the oxidation environment on scale morphology and oxidation rate of Fe-22Cr', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (3-4)**, 223-229.
- Hän-1 M. Hänsel, V. Shemet, E. Turan, I. Kijatkin, D. Simon, B. Gorr and H.-J. Christ: 'Scaling kinetics and scale microstructure of chromia scales formed on Ni-%25Cr model alloy during oxidation in H₂O-containing high and Low pO₂ test gas at 1000°C', *Electro Chemical Society Transactions*, 2015, **66, (18)**, 1–21.
- Hän-2 M. Hänsel, C. A. Boddington, D. J. Young: 'Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys', *Corrosion Science*, 2003, **45 (5)**, 967-981.
- Hän-3 M. Hänsel, E. Turan, V. Shemet, D. Grüner, U. Breuer, D. Simon, B. Gorr, H. -J. Christ and W. J. Quadackers: 'The effect of specimen thickness on chromia scaling of Ni25Cr in N₂-O₂-H₂O test gases at 1000°C', *Materials at High Temperatures*, 2015, **32 (1-2)**, 160-166.
- Hän-4 M. Hänsel: 'Korrosions- und Kompatibilitätsstudien an Cr- Basislegierungen für den metallischen Interkonnektor der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)', *Forschungszentrum Jülich*, Aachen, 1998
- Hän-5 M. Hänsel, W.J. Quadackers, D.J. Young: 'Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure', *Oxidation of Metals*, 2003, **59 (3/4)**, 285-301.
- Hän-6 M. Hänsel, L. Garcia-Fresnillo, S.L. Tobing, V. Shemet: 'Effect of H₂/H₂O ratio on thermally grown chromia scales formed on Ni25Cr alloy in Ar-H₂-H₂O atmospheres at 1000°C', *Materials at High Temperatures*, 2012, **29(3)**, 187-192.
- Hen-1 S. Henry, J. Mougín, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie: 'Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmospheres' *Materials at High Temperatures*, 2000, **17 (2)**, 231-234.
- Her-1 M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaeferrer, S. Goto: 'Atomic-scale quantification of grain boundary segregation in nanocrystalline material', *American Physical Society*, 2014, **112 (12)**, 126103-1 - 126103-5
- Hos-1 K. Hoshino, N. L. Peterson: 'Cation Self-Diffusion', *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, **66 (11)**, 202-203.

- Hou-1 P. Y. Hou, J. Stringer: 'The effect of aluminum as an alloying addition or as an implant on the high-temperature oxidation of Ni-25Cr', *Oxidation of Metals*, 1990, **34 (3-4)**, 299-321.
- Hou-2 P. Y. Hou, J. Stringer: 'The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales', *Materials Science and Engineering: A*, 1995, **202 (1-2)**, 1-10.
- Huc-1 P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, W. J. Quadackers: 'Oxidation induced lifetime limits of chromia forming ferritic interconnector steels', *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2004, **1 (1)**, 30-34.
- Huc-2 P. Huczowski, S. Ertl, J. Piron-Abellan, N. Christiansen, T. Höfler, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers: 'Effect of component thickness on lifetime and oxidation rate of chromia forming ferritic steels in low and high pO₂ environments', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (3/4)**, 253-262.
- Hul-1 G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund: 'Hydrogen in Chromium: Influence on the high-temperature oxidation kinetics in H₂O, oxide-growth mechanisms, and scale adherence', *Oxidation of Metals*, 2000, **54 (1)**, 1-10.
- Jal-1 A. Jalowicka, R. Duan, P. Huczowski, A. Chyrkin, D. Grüner, B. A. Pint, K. A. Unocic, W. J. Quadackers: 'Effect of specimen thickness on microstructural changes during oxidation of the NiCrW alloy 230 at 950-1050°C', *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2015, **67 (11)**, 2573-2588.
- Jep-1 M. A. E. Jepson, R. L. Higginson: 'The use of EBSD to study the microstructural development of oxide scales on 316 stainless steel', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (3-4)**, 195-200.
- Jon-1 T. Jonsson, B. Pujilaksono, H. Heidari, F. Liu, J. E. Svensson, M. Halvarsson, L. G. Johansson: 'Oxidation of Fe-10Cr in O₂ and in O₂+H₂O environment at 600°C: A microstructural investigation', *Corrosion Science*, 2013, **75**, 326-336.
- Jue-1 M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, W. Stamm, H. Fietzek: 'Oxidation of nickel-based alloys in dry and water vapour containing air', *Materials at High Temperature*, 2012, **29 (3)**, 229-234.
- Koc-1 F. Koch and J. B. Cohen: 'The defect structure of Fe_{1-x}O', *Acta Crystallographica Section B*, 1969, **B25**, 275-287.
- Kod-1 P. Kodjamanova, Q. Fu, L. Gautier: 'Electric current effects on the corrosion behaviour of high chromium ferritic steels', *Oxidation of Metals*, 2013, **79 (1)**, 53-64.
- Kof-1 P. Kofstad: 'High temperature corrosion', *Elsevier Applied Science Publisher*, London / New York, 1989.
- Kof-2 P. Kofstad, K. P. Lillerud: 'On high temperature oxidation of chromium. II Properties of Cr₂O₃ and the oxidation mechanism of chromium', *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, **127 (11)**, 2410-2419.
- Kof-3 K. P. Lillerud, P. Kofstad: 'On high temperature oxidation of chromium. I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°-1100°', *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, **127 (11)**, 2397-2410.
- Kof-4 P. Kofstad, K. P. Lillerud: 'Chromium transport through Cr₂O₃ scales I. On lattice diffusion of chromium', *Oxidation of Metals*, 1982, **17(3-4)**, 177-194.

- Kof-5 K. P. Lillerud, P. Kofstad: 'Chromium transport through Cr₂O₃ scales. II. Changes in scale morphology during high vacuum treatment of oxidized chromium specimens', *Oxidation of Metals*, 1982, **17 (3)**, 195-203.
- Kof-6 K. P. Lillerud, P. Kofstad: 'Reoxidation of chromium with densified Cr₂O₃ scales', *Oxidation of Metals*, 1982, **17(1-2)**, 127-139.
- Kof-7 P. Kofstad: 'Defects and transport properties of metal oxides', *Oxidation of Metals*, 1995, **44(1-2)**, 3-27.
- Kof-8 P. Kofstad and A. Z. Hed: 'Defect structure model for wustite', *Journal of the Electrochemical Society*, 1968, **115 (1)**, 102-104.
- Kre-1 K. D Kreuer: 'On the complexity of proton conduction phenomena', *Solid State Ionics*, 2000, **136-137**, 149-160.
- Krö-1 F. A. Kröger: 'The chemistry of imperfect crystals', *North Holland*, Amsterdam, 1974.
- Kub-1 O. Kubaschewski, C. B. Alcock: 'Metallurgical thermochemistry', *Pergamon Press Oxford*, New York, 1979.
- Kut-1 H. Kutsumi, S. Muneki, T. Itagaki and F. Abe: 'Steam oxidation of precipitate-strengthened, C-free martensitic alloys', *Journal of The Japan Institute of Metals*, 2002, **66 (10)**, 997-1003.
- Lam-1 P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee and S. Shaffer: 'Development of an auxiliary power unit with solid oxide fuel cells for automotive applications', *Fuel Cells*, 2003, **3 (3)**, 146-152.
- Lar-1 Y. Larring, R. Haugsrud, T. Norby: 'HT corrosion of Cr-5 wt%Fe-1 wt% Y₂O₃ alloy and conductivity of the oxide scale – effects of water vapor', *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150 (8)**, B374-B379.
- Lat-1 L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, M. Ollivier, A. Galerie, Y. Wouters: 'Duplex n- and p-type chromia grown on pure chromium: A photoelectrochemical and microscopic study', *Oxidation of Metals*, 2016, **86 (5-6)**, 497-509.
- Li-1 X. Li, V. E. Henrich, T. Saitoh, A. Fujimori: 'Electronic structure of Cr₂O₃ studied by photoemission spectroscopies', *Materials Research Society Proceedings*, 1993, **307**, 205-210.
- Li-2 N. Li, J. Xiao, N. Prud'homme, Z. Chen, V. Ji: 'Residual stresses in oxide scale formed on Fe-17Cr stainless steel', *Applied Surface Science*, 2014, **316**, 108-113.
- Mat-1 T. Matsui and K. Naito: 'Electrical conductivity anomaly of nonstoichiometric chromium sesquioxide', *Journal of Nuclear Materials*, 1984, **120**, 115-118.
- Maz-1 P. J. Maziasz, B. A. Pint, J. P. Shingledecker, N. D. Evans, Y. Yamamoto, K. L. More, E. Lara-Curzio: 'Advanced alloys for compact, high-efficiency, high-temperature heat-exchangers', *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32 (16)**, 3622-3630.
- Mcc-1 H. E. McCoy: 'Type 304 stainless steel vs flowing CO₂ at atmospheric pressure and 1100-1800F', *Corrosion*, 1965, **21(3)**, 84-94.

- Mei-1 G. H. Meier, W. C. Coons, R. A. Perkins: 'Corrosion of iron-, nickel-, and cobalt-base alloys in atmospheres containing carbon and oxygen', *Oxidation of Metals*, 1982, **17(3)**, 235-262.
- Mic-1 M. Michalik: 'Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales on pure chromium', Dissertation, *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Aachen, 2007.
- Mic-2 M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, W. J. Quadackers: 'Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO₂ environments at 1000 and 1050°C', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (3-4)**, 213-221.
- Mic-3 M. Michalik, S. L. Tobing, M. Hänsel, V. Shemet, W. J. Quadackers D. J. Young: 'Effects of water vapour on the high temperature nitridation of chromium', *Materials and Corrosion*, 2014, **65(3)**, 260-266.
- Mik-1 L. Mikkelsen, S. Linderot: 'High temperature oxidation of Fe–Cr Alloy in O₂–H₂–H₂O atmosphere, microstructure and kinetics', *Materials Science and Engineering: A*, 2003, **361 (1-2)**, 198-212.
- Mon-1 M. J. Monteiro, S. R. J. Saunders, F. C. Rizzo: 'The effect of water vapour on the oxidation of high speed steel, kinetics and scale adhesion', *Oxidation of Metals*, 2011, **75 (1)**, 57-76.
- Mro-1 S. Mrowec: 'Defects and Diffusion: An introduction', *Materials Science Monographs*, Elsevier, Michigan, USA, 1980.
- Mu-1 N. Mu, K. Jung, N. M. Yanar, F. S. Pettit, G. R. Holcomb, B. H. Howard, G. H. Meier: 'The effects of water vapor and hydrogen on the high-temperature oxidation of alloys', *Oxidation of Metals*, 2013, **79 (5)**, 461-472.
- Nag-1 H. Nagai, M. Okabayashi: 'Deleterious effect of Ti addition on the oxidation resistance of Ni–20Cr Alloy', *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1981, **22**, 691-698.
- New-1 R. E. Newnham, Y. M. de Haan: 'Refinement of the α Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures*', *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1962, **117 (2-3)**, 235-237.
- Ngu-1 T. D. Nguyen, J. Q. Zhang, D. J. Young: 'Microstructures of chromia scales grown in CO₂', *Materials at High Temperature*, 2015, **32 (1-2)**, 16-21.
- Nod-1 J. D. Noden, C. J. Knights and M. W. Thomas: 'Growth of austenitic stainless steels oxidized in carbon and oxygen bearing gases', *British Corrosion Journal*, 1968, **3**, 47-55.
- Nor-1 T. Norby: 'Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation', *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 1993, **3**, C9-99 - C9-106.
- Noy-1 I. C. Noyan, J. B. Cohen: 'Residual stress measurement by diffraction and interpretation', *Springer*, New York, 1987.
- Ona-1 K. Onal, M. C. Maris-Sida, G. H. Meier, F. Pettit: 'The effects of water vapor on the oxidation of nickel-base superalloys and coatings at temperatures from 700°C to 1100°C', *TMS Conference Superalloy*, 2004, 607-615.

- Opi-1 E. J. Opila: 'Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: current understanding and unanswered questions', 2004, *Material Science Forum*, 2004, **461-464**, 765-774
- Oth-1 N. K. Othman, N. Othman, A. Jalar: 'Corrosion behavior of Fe.Cr alloys in Ar-10% O₂ atmosphere', *Key Engineering Materials*, 2011, **462-463**, 1250-1254.
- Oth-2 N. K. Othman, N. Othman, J. Zhang, D.J. Young: 'Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres', *Corrosion Science*, 2009, **51(1)**, 3039-3049.
- Par-1 J. H. Park, K. Natesan: 'Electronic transport in thermally grown Cr₂O₃', *Oxidation of Metals*, 1990, **33 (1-2)**, 31-54.
- Pen-1 X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang: 'Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air', *Acta Materialia*, 2005, **53 (19)**, 5079-5088.
- Per-1 J. Perkins, A. Goldberg: 'Behavior of oxide films on high-temperature alloys in carbonaceous gas atmospheres', *Oxidation of Metals*, 1977, **11(1)**, 23-56.
- Pet-1 F. S. Pettit, J. A. Goebel, G. W. Goward: 'Thermodynamic analysis of the simultaneous attack of some metals and alloys by two oxidants', *Corrosion Science*, 1969, **9 (12)**, 903-913.
- Pie-1 B. Pieraggi: 'Defects and transport in oxides and oxide scales', *Shreir's Corrosion*, 2010, **1 (1)**, 101-131.
- Pie-2 C. Piehl, Zs. Toekci, H. J. Grabke: 'Influence of chromium diffusion and different surface finishes on the oxidation behaviour of chromium steels', *Materials at High Temperatures*, 2000, **17 (2)**, 243-246.
- Pie-3 B. Pieraggi, C. Rolland, P. Bruckel: 'Morphological characteristics of oxide scales grown on H11 steel oxidised in dry or wet air', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (1-1)**, 61-68.
- Pil-1 N. B. Pilling, R. E. Bedworth: 'The oxidation of metals at high temperatures', *Journal of the Institute of Metals*, 1923, **29 (1)**, 529-591.
- Pil-2 R. Pillai, H. Ackermann, K. Lucka: 'Predicting the depletion of chromium in two high temperature Ni alloys', *Corrosion Science*, 2013, **69**, 181-190.
- Pol-1 E. A. Polman, T. Fransen, P. J. Gellings: 'Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena', *Oxidation of Metals*, 1989, **32 (5)**, 433-447.
- Qua-1 W. J. Quadackers: 'Growth mechanisms of oxide scales on ODS alloys in the temperature range 1000-1100°C', *Materials and Corrosion*, 1990, **4 (12)**, 659-668.
- Qua-2 W.J. Quadackers, P. Huczowski, D. Naumenko, J. Zurek, G. H. Meierl, L. Niewolak, L. Singheiser: 'Why the growth rates of alumina and chromia scales on thin specimens differ from those on thick specimens', *Materials Science Forum*, 2008, **595-598**, 1111-1118.
- Qua-3 W. J. Quadackers, J. Žurek, M. Hänsel: 'Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys', *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2009, **61 (7)**, 44-50.

- Rah-1 A. Rahmel, J. Tobolski: 'Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen', *Corrosion Science*, 1965, **5 (5)**, 333-340.
- Ray-1 G. M. Raynaud, R. A. Rapp: 'In situ observation of whiskers, pyramids and pits during high temperature oxidation of metals', *Oxidation of Metals*, 1984, **21 (1-2)**, 89-102.
- Rol-1 R. Rolls, J.H. Cleland: 'The influence of oxidation on the steady-state creep of iron at 823–1223 K', *Philosophical Magazine A*, 1981, **44**, 943-959.
- Sau-1 S. R. J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo: 'The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review', *Progress in Materials Science*, 2008, **53 (5)**, 775-837.
- Sch-1 M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr: 'Chemical-mechanical failure of oxide scales on 9 % Cr steels in air with H₂O', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (1)**, 113-120.
- Sch-2 D. Schwanke: 'Komponentendiffusion und Fehlstellungen in Cr₂O₃', Dissertation, *Universität Erlangen-Nürnberg*, Deutschland, 1986.
- Sch-3 N.G. Schmall, H. Baumann and H. Schenck: 'Die Temperaturabhängigkeit der Verzunderung von reinem Eisen in Sauerstoff', *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1958, **29**, 83-88.
- Sch-4 E. Scheil, E. H. Schulz: 'Hitzebeständige Chrom-Aluminium-Stähle', *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1932, **6**, 155–160.
- Sch-5 M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr: 'Chemical–mechanical failure of oxide scales on 9% Cr steels in air with H₂O', *Materials at High Temperature*, 2014, **22 (1-2)**, 113-120.
- Seg-1 K. Segerdahl, J. E. Svensson, M. Halvarsson, I. Panas, L. G. Johansson: 'Breakdown of the protective oxide on 11% Cr steel at high temperature in the presence of water vapor and oxygen, the influence of chromium vaporization', *Materials at High Temperature*, 2005, **22 (1-2)**, 69-78.
- Sha-1 R. D. Shannon: 'Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides', *Acta Crystallographica A*, 1976, **32A**, 751–767.
- Sim-1 D. Simon, B. Gorr, M. Hänsel, V. Shemet, H.-J. Christ and W. J. Quadackers: 'Effect of in situ gas changes on thermally grown chromia scales formed on Ni–25Cr alloy at 1000°C in atmospheres with and without water vapor', *Materials at High Temperatures*, 2014, **32 (1-2)**, 238–247.
- Sim-2 D. Simon: 'Inbetriebnahme einer thermogravimetrischen Anlage für Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen in wasserdampfhaltigen Atmosphären', Diplomarbeit, *Institut für Werkstofftechnik Siegen*, Deutschland, 2013.
- Sim-3 D. Simon, B. Gorr, H. J. Christ: 'Effect of atmosphere and sample thickness on kinetics, microstructure, and compressive stresses of chromia scale grown on Ni–25Cr', *Oxidation of Metals*, 2017, **87 (3-4)**, 417-429.

- Sto-1 J. H. Stout, D. A. Shores, J. G. Goedjen, M. E. Armacanqui: 'Stresses and cracking of oxide scales', *Materials Science and Engineering: A*, 1989, **120-121 (1)**, 193-197.
- Sto-2 J. H. Stout, W. W. Gerberich, S. Lin and M. Lii: 'Fundamental aspects of high temperature corrosion', *Journal of The Electrochemical Society*, 1986, 172-173.
- Sul-1 P. C. Sullivan, M. J. Donachie, F. R. Morral: 'Cobalt-Base Superalloy-1970', *Cobalt Monograph Series*, Brussels, 1970.
- Tal-1 R. L. Tallman, E. A. Gulbransen: 'Crystal morphology and mechanisms of growth of alpha-Fe₂O₃ whiskers on iron', *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, **114 (12)**, 1227-1230.
- Tam-1 G. Tammann, W. Köster: 'Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metall', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1922, **123 (1)**, 196-224.
- Tan-1 J. E. Tang, F. Liu, H. Asteman, J. -E. Svensson, L. -G. Johansson, M. Halvarsson: 'Investigation of FIB-thinned TEM cross-sections of oxide scales formed on type 310 steel at 600°C in water vapour-containing oxygen atmospheres', *Materials at High Temperatures*, 2007, **24 (1)**, 27-55.
- Tom-1 L. Tomlinson and N. J. Cory: 'Hydrogen emission during the steam oxidation of ferritic steels: kinetics and mechanism', *Corrosion Science*, 1989, **29 (8)**, 939-965.
- Tri-1 V. B. Trindade, U. Krupp, P. E. -G. Wagenhuber, Y. M. Virkar, H. -J. Christ: 'Studying the role of the alloy-grain-boundary character during oxidation of Ni-base alloys by means of the electron back-scattered diffraction technique', *Materials at High Temperatures*, 2005, **22 (3-4)**, 207-212.
- Tsa-1 S. C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin: 'Diffusion of ¹⁸O in massive Cr₂O₃ and in Cr₂O₃ scales at 900°C and its relation to the oxidation kinetics of chromia forming alloys', *Oxidation of Metals*, **43 (5-6)**, 581-596.
- Tve-1 B. Tveten, G. Hultquist, T. Norby: 'Hydrogen in chromium: Influence on the high-temperature oxidation kinetics in O₂, oxide-growth mechanisms, and scale adherence', *Oxidation of Metals*, 1999, **51(3)**, 221-233.
- Val-1 P. Vallet and P. Raccach: 'Thermodynamic properties of solid iron(II) oxide', *Memorandum Science Review Metall*, 1965, **62 (1)**, 1-29.
- Wag-1 C. Wagner: 'Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs', *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1933, **B21 (1)**, 25-41.
- Wag-2 C. Wagner: 'Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. II', *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1936, **B32 (1)**, 447-462.
- Wag-3 C. Wagner: 'Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen', *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1959, **63**, 772-782.
- Wan-1 Y. Wang, H. Fang, C. L. Zacherl, Z. Mei, S. Shang, L.-Q. Chen, P. D. Jablonski, Z.-K. Liu: 'First-principles lattice dynamics, thermodynamics, and elasticity of Cr₂O₃', *Surface Science*, 2012, **606**, 1422-1425.
- Woo-1 G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess and D. P. Whittle: 'Vergleich der Oxydation von Fe-Cr, Ni-Cr und Co-Cr in Sauerstoff und Wasserdampf', *Werkstoffe und Korrosion*, 1970, **21 (11)**, 900-910.

- Wri-1 I. G. Wright, R. B. Dooley: 'A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam', *International Materials Reviews*, 2010, **55 (3)**, 129-167.
- Yam-1 A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi: 'Evaporation of Cr₂O₃ in atmospheres containing H₂O', *Oxidation of Metals*, 2003, **59 (5-6)**, 517-527.
- Yan-1 Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. W. Stevenson: 'Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions', *Solid State Ionics*, 2005, **176 (17-18)**, 1495-1503.
- You-1 D. J. Young: 'High temperature oxidation and corrosion of metals', *Elsevier Ltd.*, Cambridge, UK, 2008.
- You-2 D. J. Young, S. Watson: 'High-temperature corrosion in mixed gas environments', *Oxidation of Metals*, 1995, **44 (1)**, 239-264.
- You-3 D. J. Young: 'Effects of water vapour on the oxidation of chromia formers', *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 2008, **595-598 (7)**, 1189-1197.
- Zhe-1 X. G. Zheng, D. J. Young: 'High temperature reaction of chromium with multi-oxidant atmospheres', *Materials Science Forum*, 1997, **251-254**, 567-574.
- Zhe-2 X. G. Zheng, D. J. Young: 'High-temperature corrosion of Cr₂O₃-forming alloys in CO-CO₂-N₂ atmospheres', *Oxidation of Metals*, 1994, **42 (3-4)**, 163-190.
- Zur-1 J. Żurek, G.H. Meier, E. Essuman, M. Hänsel, L. Singheiser, W.J. Quadackers: 'Effect of specimen thickness on the growth rate of chromia scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases', *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **467(1)**, 450-458.
- Zur-2 J. Żurek, D. J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H. J. Penkalla, L. Niewolak, W. J. Quadackers: 'Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases', *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **477 (1-2)**, 259-270.
- Zur-3 J. Żurek, M. Michalik, F. Schmitz, T. U. Kern, L. Singheiser, W. J. Quadackers: 'The effect of water-vapor content and gas flow rate on the oxidation mechanism of a 10%Cr-ferritic steel in Ar-H₂O mixtures', *Oxidation of Metals*, 2005, **63 (5/6)**, 401-422.
- Zur-4 J. Żurek, D. J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, W. J. Quadackers: 'Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases', *Materials Science and Engineering A*, 2008, **477(1-2)**, 259-270.