

# Integratives Design von neuartigen Mo-Si-Legierungen und Schutzschichten für Hochtemperaturanwendungen

MATTHIAS WEBER



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 39/2025  
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST  
PROF. DR.-ING. AXEL VON HEHL



**Matthias Weber**

Integratives Design von neuartigen Mo Si Legierungen und  
Schutzschichten für Hochtemperaturanwendungen

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

Dissertation, Universität Siegen 2025

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

© Copyright Matthias Weber 2025  
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,  
Universität Siegen 2025  
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:467-70042  
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/7004>  
<https://doi.org/10.25819/ubsi/10730>  
ISSN 2193-5106

# **Integratives Design von neuartigen Mo Si Legierungen und Schutzschichten für Hochtemperaturanwendungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Matthias Weber, M. Sc.

aus Neunkirchen

eingereicht bei der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2024

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

Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. B. Gorr

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2025

Oktober 2024



---

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Verbundvorhabens „Integratives Design von neuartigen Mo-Si-Legierungen und Schutzschichten für Hoch-temperaturanwendungen“ (GO 2283/3-1 und -2, HE 1872/33-1 und -2, sowie SCHU 1372/7-1 und -2).

Mein aufrichtiger Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ. Dank seiner großzügigen Unterstützung konnte ich mich einem spannenden und zukunftsweisenden Forschungsthema widmen. Der fachliche Austausch und die kontinuierliche Unterstützung haben mich nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weitergebracht. Des Weiteren schätze ich die exzellenten Arbeits- und Forschungsbedingungen, die inspirierenden Gespräche und die hilfreichen Anregungen, die maßgeblich zum Erfolg meiner Dissertation beigetragen haben. Auch danke ich Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr für die Bereitstellung der Finanzierung und das Vertrauen in die getätigte Arbeit. Ein herzlicher Dank gebührt meinen geschätzten Kollegen am Institut für Werkstofftechnik. Die gemeinsame Zeit, das familiäre Arbeitsklima und die stets hilfsbereite Atmosphäre haben meinen Weg begleitet. Insbesondere möchte ich mich bei meinen früheren Kollegen Dr.-Ing. Franz Müller, Dr.-Ing. Katharina Esleben und Dr.-Ing. Kai Fota bedanken, die mich in der Anfangsphase meiner Promotion tatkräftig unterstützt und herzlich aufgenommen haben. Zusätzlich möchte ich meinen Doktorandenkollegen Dr.-Ing. Anna Wildeis, Carolin Leidigkeit, Dr.-Ing. Christopher David Schmidt, Mustafa Carrion Saldaña und Dr.-Ing. Steven Schellert danken, die ich durch die gemeinsamen Reisen sowie zahlreichen fachlichen und privaten Gespräche während meiner Zeit am Lehrstuhl sehr zu schätzen gelernt habe und nicht missen möchte. Ein besonderer Dank gilt meinem "wissenschaftlichen Partner" Steven Schellert für seine unermüdliche Hilfe, die kameradschaftliche Unterstützung und die stete Motivation. Die Reisen durch den asiatischen Raum sowie die amüsanten Gespräche und Telefonate werde ich nie vergessen. Ich möchte mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer bedanken, einem ehemaligen Laboringenieur, der sich trotz seines Ruhestands engagiert hat und ohne dessen Hilfe ein Großteil meiner Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Abschließend möchte ich meiner studentischen Hilfskraft, Herrn Dimitri Laumann, für seine langjährige Unterstützung im Labor und seine konstant hohe Qualität bei der Herstellung von Querschliffen meinen

---

aufrichtigen Dank aussprechen. Am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoanalytik und Tomographie danke ich Prof. Dr. rer. nat. Benjamin Butz, Dr. rer. nat. Christian Wiktor, Dr.-Ing. Julian Müller und Dr.-Ing. Yilmaz Sakali für ihre Anleitung in der Mikroskopie, ihre Unterstützung und den fachlichen Diskussionen.

Meinen Projektpartnern am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dr.-Ing. Susanne Obert, Dr.-Ing. Aditya Srinivasan Tirunilai, Dr.-Ing. Alexander Kauffmann, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmeyer und den Projektpartnern am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Dr.-Ing. Ronja Anton, Dr.-Ing. Nadine Laska, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Schulz, danke ich herzlich für die freundliche Zusammenarbeit im Rahmen unseres Forschungsprojekts, die Bereitstellung von Probenmaterial, die schnelle und konstruktive Kritik an meinen Manuskripten sowie die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und den Austausch.

Zuletzt, und keineswegs weniger bedeutend, möchte ich meinen Eltern, Peter und Lilly Weber sowie meiner gesamten Familie meinen tief empfundenen Dank aussprechen. Deren beständige Ermutigung und Glaube an mich haben maßgeblich dazu beigetragen, diesen Weg erfolgreich zu gehen. Ein besonderer Dank gilt dabei auch meiner Ehefrau Kanjani sowie meinen Kindern Emelie und Marleen. Ihre uneingeschränkte Förderung, Unterstützung, Rücksichtnahme und Liebe während meiner Promotionszeit und darüber hinaus waren von unschätzbarem Wert. Ohne ihre Rückendeckung wäre dies nicht möglich gewesen.

Neunkirchen, Oktober 2024

Matthias Weber

# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                                     |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>                                                                                     | <b>I</b>     |
| <b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>                                                                                   | <b>III</b>   |
| <b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>                                                                                    | <b>XI</b>    |
| <b>SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>                                                                       | <b>XII</b>   |
| <b>KURZFASSUNG.....</b>                                                                                             | <b>XVI</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                                                               | <b>XVIII</b> |
| <br>                                                                                                                |              |
| <b>1     EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>                                                                       | <b>1</b>     |
| <br>                                                                                                                |              |
| <b>2     GRUNDLAGEN DER HOCHTEMPERATUROXIDATION .....</b>                                                           | <b>4</b>     |
| 2.1    Thermodynamische Grundlagen .....                                                                            | 5            |
| 2.2    Kinetik der Oxidschichtbildung .....                                                                         | 8            |
| 2.2.1    Zeitgesetze .....                                                                                          | 8            |
| 2.2.2    Diffusion .....                                                                                            | 10           |
| 2.3    Haftungseigenschaften von Schichten .....                                                                    | 12           |
| 2.3.1    Mechanische Spannungen von Schichten .....                                                                 | 13           |
| 2.3.2    Poren .....                                                                                                | 14           |
| <br>                                                                                                                |              |
| <b>3     LITERATURKENNTNISSTAND.....</b>                                                                            | <b>16</b>    |
| 3.1    Legierungskonzept von Mo-Si-Basislegierungen .....                                                           | 16           |
| 3.2    Mikrostruktur .....                                                                                          | 18           |
| 3.3    Hochtemperaturoxidation in Luft .....                                                                        | 19           |
| 3.4    Hochtemperaturoxidation in wasserdampfhaltiger Atmosphäre.....                                               | 24           |
| 3.5    Schutzschichtsysteme .....                                                                                   | 27           |
| <br>                                                                                                                |              |
| <b>4     EXPERIMENTELLE METHODEN UND UNTERSUCHTE WERKSTOFFE .....</b>                                               | <b>30</b>    |
| 4.1    Experimentelle Untersuchungsmethoden .....                                                                   | 30           |
| 4.1.1    Probenherstellung.....                                                                                     | 30           |
| 4.1.2    Probenpräparation .....                                                                                    | 31           |
| 4.1.3    Thermogravimetrie.....                                                                                     | 32           |
| 4.1.4    Röntgendiffraktometrie .....                                                                               | 34           |
| 4.1.5    Elektronenmikroskopie .....                                                                                | 35           |
| 4.2    Untersuchte Werkstoffe .....                                                                                 | 39           |
| <br>                                                                                                                |              |
| <b>5     ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>                                                                         | <b>45</b>    |
| 5.1    Unbeschichtete Legierungen.....                                                                              | 45           |
| 5.1.1    Referenzlegierung Mo <sub>9</sub> Si <sub>8</sub> B.....                                                   | 45           |
| 5.1.2    Ti/B/Fe- haltige Legierung Mo <sub>12,5</sub> Si <sub>8,5</sub> B <sub>27,5</sub> Ti <sub>2</sub> Fe ..... | 52           |
| 5.1.3    Ti/B/- haltige Legierung Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B .....                       | 58           |
| 5.1.4    Hoch-Ti-haltige Legierung Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti.....                                      | 65           |

|          |                                                                                                                             |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2      | Beschichtete Legierungen.....                                                                                               | 98         |
| 5.2.1    | Ti/B/Fe- haltige Legierung Mo <sub>12,5</sub> Si <sub>8,5</sub> B <sub>27,5</sub> Ti <sub>2</sub> Fe + Si-Beschichtung..... | 98         |
| 5.2.2    | Hoch-Ti-haltige Legierung Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti + EBC.....                                                 | 111        |
| <b>6</b> | <b>ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION .....</b>                                                                                   | <b>122</b> |
| 6.1      | Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der Legierungen .....                                                      | 122        |
| 6.2      | Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens mit anderen relevanten Legierungen .....                                   | 130        |
| <b>7</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>                                                                                    | <b>134</b> |
| <b>8</b> | <b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>                                                                                            | <b>138</b> |
|          | <b>ANHANG .....</b>                                                                                                         | <b>151</b> |

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1:  | Ellingham-Richardson-Diagramm: Standardbildungsenthalpie ausgewählter Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur [10].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 7  |
| Abbildung 2:  | Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [39].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 8  |
| Abbildung 3:  | Schematische Darstellung des ternären Mo-Si-B-Phasendiagrammes der Mo-reichen Ecke mit den zwei Entwicklungsrouten erstellt nach experimentellen Daten von Akinc et al. [66], Berczik [67, 68], Meyer und Akinc [69] sowie Meyer et al. [70].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| Abbildung 4:  | Mikrostruktur der Mo <sub>9</sub> Si <sub>8</sub> B-Legierung im BSE-Modus [88].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 18 |
| Abbildung 5:  | Schematische Darstellung des Mechanismus des transienten Oxidationsprozesses: (a) Substrat vor der Oxidation, (b) Stadium der transienten Oxidation, (c) Benetzung der Substratoberfläche durch B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Schicht, (d) Erreichen des diffusionskontrollierten Stadiums der Oxidation [89].                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| Abbildung 6:  | Oxidationsverhalten der Mo <sub>9</sub> Si <sub>8</sub> B-Legierung: (a) thermogravimetrisch ermittelte spezifische Massenänderung bei 900-1200 °C, (b) REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach 1-stündiger Oxidation bei 820 °C, (c) REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach 72-stündiger Oxidation bei 1100 °C [96].                                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| Abbildung 7:  | (a) Spezifische Massenänderungen der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung während der Oxidation bei 820 °C und 1100 °C und (b) REM/BSE-Querschliffaufnahme der Legierung Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B nach 24-stündiger Auslagerung an Luft bei 820 °C [73].                                                                                                                                                                                                                                                       | 22 |
| Abbildung 8:  | Oxidationsverhalten der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung (a) thermogravimetrisch ermittelte spezifische Massenänderung bei 800, 1100 und 1200 °C, REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach (b) 100-stündiger Oxidation bei 800 °C und (c) 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C [6].                                                                                                                                                                                                                                                      | 23 |
| Abbildung 9:  | Berechnete Molanteile von H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (g)/(Si(OH) <sub>4</sub> (g)), SiO <sub>2</sub> (g) und SiO(g) in Wasserdampf mit einer Dichte von 10 kg/m <sup>3</sup> bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht mit Quarz [105].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 25 |
| Abbildung 10: | Schematischer Aufbau des Thermogravimetriesystems mit Magnetschwebethermowaage von TA Instruments [145].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 34 |
| Abbildung 11: | Schematische Darstellung eines REM mit 3 Elektronenlinsen [147].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 36 |
| Abbildung 12: | REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur der (a) Mo <sub>9</sub> Si <sub>8</sub> B-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C/100 h, (b) Mo <sub>12,5</sub> Si <sub>8,5</sub> B <sub>27,5</sub> Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C/150 h + 1400 °C/100 h, (c) Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1300 °C/200 h und (d) Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung ohne Wärmebehandlung. Alle Aufnahmen wurden bei einer 2000-fachen Vergrößerung aufgenommen. | 41 |
| Abbildung 13: | REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur und REM-EDX-Elementverteilungsbilder der (a) Mo <sub>12,5</sub> Si <sub>8,5</sub> B <sub>27,5</sub> Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach der Wärmebehandlung bei                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1600 °C/150 h + 1400 °C/100 h sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Si}$ Haftvermittlerschicht und einer Si-Schicht, (b) $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung ohne Wärmebehandlung sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Si}$ Haftvermittlerschicht, einer Si-Schicht, einer Yb-Disilikatschicht $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und einer Yb-Monosilikatschicht $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ . Alle Aufnahmen wurden bei einer 5000-fachen Vergrößerung aufgenommen. .... | 43 |
| Abbildung 14: REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur bei einer 6500-fachen Vergrößerung mit überlagerter REM-EDX-Elementlinienmessung der $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung ohne Wärmebehandlung sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Si}$ -Haftvermittlerschicht, einer Si-Schicht, einer Yb-Disilikatschicht $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und einer Yb-Monosilikatschicht $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ (von rechts nach links). ....                                                                                 | 44 |
| Abbildung 15: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 46 |
| Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Abbildung 17: Querschliffaufnahme der $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) - (c) BSE-REM-Aufnahme bei unterschiedlichen Vergrößerungen, (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (c). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 48 |
| Abbildung 18: Schematische Darstellung der Rissbildung in der Oxidschicht der $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| Abbildung 19: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 52 |
| Abbildung 20: Röntgendiffraktogramme der $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 53 |
| Abbildung 21: Querschliffaufnahme der $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) BSE-REM-Aufnahme und (b) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 54 |
| Abbildung 22: Querschliffaufnahme der $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 5 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). ....                                                                                                                                                                                                                                          | 55 |
| Abbildung 23: Ermittelte Dicke der äußeren $\text{TiO}_2$ -Schicht (zugehörig zum roten Skalenbalken), der Duplexschicht sowie der Zone der inneren Korrosion (zugehörig zu den schwarzen Skalenbalken) der $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach der Oxidation bei 1200 °C für 5 und 100 h in trockener und feuchter Atmosphäre. ....                                                                                                                                                                                                                              | 57 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 24: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 59 |
| Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 60 |
| Abbildung 26: Querschliffaufnahme der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) REM-BSE-Aufnahme und (b) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 61 |
| Abbildung 27: Querschliffaufnahme der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung nach 5 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 62 |
| Abbildung 28: Ermittelte Dicke der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht (rote Skalenbalken), der Duplexschicht sowie der Zone der inneren Korrosion (schwarze Skalenbalken) der Mo <sub>21</sub> Si <sub>34</sub> Ti <sub>0,5</sub> B-Legierung nach der Oxidation bei 1200 °C für 5 und 100 h in trockener und feuchter Atmosphäre.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 64 |
| Abbildung 29: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 66 |
| Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 67 |
| Abbildung 31: Querschliffaufnahme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zu der BSE-Aufnahme in (a), (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zu der BSE-Aufnahme in (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 68 |
| Abbildung 32: Verdeutlichende schematische Darstellung der Gaswechsel- / Abschleif-Oxidationsexperimente an der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 70 |
| Abbildung 33: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen für die Proben 3 bis 6; (a) Kinetik von Proben 3 und 4, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, anschließend wurde die TiO <sub>2</sub> -Schicht entfernt und bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Probe 3) oder feuchter Atmosphäre (Probe 4) weiter oxidiert; (b) Kinetik von Probe 5 und 6, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert und anschließend für 2 h in einem Raumtemperatur kühlen Bereich gelagert wurden, gefolgt von einer weiteren Oxidation bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Probe 5) oder feuchter Atmosphäre (Probe 6)..... | 72 |
| Abbildung 34: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung bei 1200 °C für die Proben 3 und 5 im letzten Abschnitt aus Abbildung 33; (a) Kinetik von Probe 3 und 5, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, anschließend                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| wurde bei Probe 3 die TiO <sub>2</sub> -Schicht entfernt, während Probe 5 für 2 h bei Raumtemperatur gelagert wurde. Beide Proben wurden dann bei 1200 °C für 22,5 h in trockener Atmosphäre weiteroxidiert. Diese letzten 22,5 h werden dargestellt; (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der markierten Kurvensegmente der Massenänderungskurven von Probe 3 und 5 im Teilbild (a). .....                                                                                                   | 73 |
| Abbildung 35: Querschliffaufnahmen der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 50 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre (Probe 1), (b) in feuchter Atmosphäre (Probe 2), (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a) und (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). .....                                                                                                                          | 74 |
| Abbildung 36: Querschliffaufnahme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung, die 50 h bei 1200 °C in trockener Atmosphäre oxidiert wurde und nach Entfernung der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht bei 1200 °C für weitere 22,5 h in trockener Atmosphäre (a) (Probe 3) bzw. in feuchter Atmosphäre (b) (Probe 4) gegläht wurde; (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). .....              | 76 |
| Abbildung 37: Querschliffaufnahme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung, die 50 h bei 1200 °C in trockener Atmosphäre oxidiert wurde, anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gelagert wurden und dann bei 1200 °C für 22,5 h (a) (Probe 5) in trockener Atmosphäre bzw. (b) (Probe 6) in feuchter Atmosphäre weiteroxidiert wurde. (c) REM-EDX-Elementverteilungsbild der BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). .....         | 77 |
| Abbildung 38: Zusammenstellung der gemessenen TiO <sub>2</sub> -Schichtdicken (rote Balken, Skalierung auf der rechten y-Achse in Rot) und der Dicken der Duplexschicht (schwarze Balken, Skalierung auf der linken y-Achse in Schwarz), der Proben 1 bis 6 aus der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach verschiedenen Oxidationsbedingungen bei 1200 °C (siehe Abbildung 32). .....                                                                                         | 78 |
| Abbildung 39: Schematische Zusammenfassung der Oxidschichten, die nach den verschiedenen Oxidationstests gebildet wurden. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 79 |
| Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach Oxidation bei 1200 °C: (a) Pulver-XRD von Probe 4; (b) Oberflächen XRD von Probe 1 bis 6 aufgetragen von unten nach oben. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 80 |
| Abbildung 41: HAADF-STEM-Aufnahmen (a) mit entsprechenden STEM-EDX-Elementverteilungsbildern (b) einer extrahierten TEM-Lamelle aus der Duplexschicht der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 50 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre (Probe 1). EELS-Aufnahmebereiche sind mit einem roten Quadrat und Porencluster mit einem roten Kreis markiert. ....                                                                                                        | 81 |
| Abbildung 42: EELS-Spektren der Duplex-Schicht gebildet auf Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung durch Oxidation bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen der Proben 1, 2 und 4 sowie Vergleichsspektren der Referenzmaterialien TiO <sub>2</sub> und SiO <sub>2</sub> (durchgezogene schwarze Linie). Probe 1 (rot): Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre; Probe 2 (blau); Oxidation für 50 h in feuchter Atmosphäre; Probe 4 (magenta) Oxidation für 50 h in trockener |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Atmosphäre, danach Entfernung der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht und erneute Oxidation für 22,5 h in feuchter Atmosphäre. Die EELS-Analysen erfolgten für (a) TiO <sub>2</sub> im Energieverlustbereich 450 bis 550 eV für die Ti-L <sub>3,2</sub> - und die O-K-Kante und (b) für SiO <sub>2</sub> im Energieverlustbereich 535 bis 575 eV für die O-K-Kante und im Energieverlustbereich 1840 bis 1880 eV für die Si-K-Kante. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82 |
| Abbildung 43: Querschliffanalysen (BSE-vCD-Modus) der Proben 1 bis 6 der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung, oxidiert bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen. (a) Probe 1: Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre; (b) Probe 2: Oxidation für 50 h in feuchter Atmosphäre; (c) und (d): erste Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, danach wurde die äußere TiO <sub>2</sub> -Schicht entfernt und Probe 3 (c) erneut für 22,5 h in trockener Atmosphäre bzw. Probe 4 (d) in feuchter Atmosphäre oxidiert; (e) und (f) erste Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Zwischenlagerung für 2 h bei Raumtemperatur und erneute Oxidation für 22,5 h der Probe 5 (e) in trockener Atmosphäre bzw. der Probe 6 (f) in feuchter Atmosphäre. Porenanhäufungen sind mit roten Kreisen markiert. Alle Aufnahmen wurden bei 35000-facher Vergrößerung aufgenommen. .... | 83 |
| Abbildung 44: Querschliffanalysen (BSE-Modus) der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung, oxidiert bei 1200 °C (a) für 50 h in trockener Atmosphäre (Probe 1), (b) für 50 h in trockener Atmosphäre, danach wurde die äußere TiO <sub>2</sub> -Schicht entfernt und für 22,5 h in feuchter Atmosphäre oxidiert (Probe 4). Extrahierte TEM-Lamellen sind als rote Balken links von (a) und (b) markiert und Querschliffaufnahmen als rote Quadrate im Gitter rechts von (a) und (b) gekennzeichnet. (c) Schematische Darstellung der TEM-Lamellen-Entnahme. (d) Schematische Darstellung der Querschliffaufnahmen zur Porenanalyse. ....                                                                                                                                                                                                                                               | 84 |
| Abbildung 45: (a) Volumenbruchteil der Poren im SiO <sub>2</sub> und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche TiO <sub>2</sub> / Duplexschicht in Richtung Grenzfläche Duplexschicht / Substrat nach 50 h Oxidation in trockener (Probe 1) oder feuchter Atmosphäre (Probe 2). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 85 |
| Abbildung 46: (a) Volumenbruchteil der Poren im SiO <sub>2</sub> und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche TiO <sub>2</sub> / Duplexschicht zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 50 h Oxidation in trockener Atmosphäre, nachfolgender Entfernung der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht und erneuter Oxidation für 22,5 h in trockener (Probe 3) oder feuchter Atmosphäre (Probe 4). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 86 |
| Abbildung 47: (a) Volumenbruchteil der Poren im SiO <sub>2</sub> und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche TiO <sub>2</sub> / Duplexschicht zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach 50 h Oxidation in trockener Atmosphäre, gefolgt von einer Ruhephase von 2 h bei Raumtemperatur und anschließender Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 5) oder feuchter Atmosphäre (Probe 6). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 87 |
| Abbildung 48: Volumenbruchteil der Poren im SiO <sub>2</sub> auf der linken Y-Achse in Schwarz sowie der durchschnittliche Porendurchmesser auf der rechten Y-Achse in Rot, gemittelt über die gesamte Duplexschicht von der Grenzfläche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|               | TiO <sub>2</sub> / Duplexschicht bis zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach verschiedenen Oxidationsbedingungen der Proben 1 bis 6 von links nach rechts. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 88  |
| Abbildung 49: | Querschliffaufnahme der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach 50 h Oxidation bei 1200 °C in synthetischer Atmosphäre. (a) REM-BSE-Aufnahme; (b) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a); (c) und-(d) REM-BSE-Aufnahme zur Charakterisierung der Porenanteile. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 92  |
| Abbildung 50: | Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Porenbildung im Oxid und Substrat in Bezug auf die Atmosphäre oder die Entfernung der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht, abhängig von der einwärts und auswärts gerichteten Diffusion. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 94  |
| Abbildung 51: | REM-Analyse im BSE-vCD-Modus von Querschliffen der Proben 3 bis 6 der Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung oxidiert bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen. (a) Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Entfernen der äußeren TiO <sub>2</sub> -Schicht und erneute Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 3); (b) wie Probe 3 aber mit abschließender Oxidation in feuchter Atmosphäre anstatt in trockener Atmosphäre (Probe 4); (c) Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Zwischenlagerung für 2 h bei Raumtemperatur und erneute Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 5); (d) wie Probe 5 aber mit abschließender Oxidation in feuchter Atmosphäre anstatt in trockener Atmosphäre (Probe 6). .... | 95  |
| Abbildung 52: | Schematische Darstellung des „Blubber-Effekts“ von Poren [164]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 96  |
| Abbildung 53: | Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 99  |
| Abbildung 54: | Röntgendiffraktogramme der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 100 |
| Abbildung 55: | Querschliffaufnahmen der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zur BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zur BSE-Aufnahme in (b). Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 101 |
| Abbildung 56: | Querschliffaufnahmen der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre; HAADF-STEM-Aufnahmen in (c) und (d) aus den in (a) und (b) mit einem schwarzen Quadrat markierten Stellen einer extrahierten TEM-Lamelle; STEM-EDX-Elementverteilungsbilder in (e) und (f) der HAADF-STEM-Aufnahmen in (c) und (d). Das Rote Quadrat markiert den Untersuchungsbereich der Lamelle dargestellt in Abbildung 57. EELS-Aufnahmebereiche sind mit blauen und violetten Quadraten, zugehörig zu Abbildung 58, markiert. ....                                                                                                | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 57: HAADF-STEM-Aufnahmen, der extrahierten Lamelle gekennzeichnet in Abbildung 56 (b), der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in feuchter Atmosphäre in (a) und STEM-EDX-Elementverteilungsbilder der HAADF-STEM-Aufnahmen in (b). EELS-Aufnahmebereich ist mit einem roten Quadrat, zugehörig zu Abbildung 58, markiert.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 103 |
| Abbildung 58: EELS-Spektren der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung nach Oxidation bei 1200 °C in trockener (rotes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (blaues Spektrum) sowie der Referenzmaterialien SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MoO <sub>3</sub> in der durchgezogenen schwarzen Linie. (a) SiO <sub>2</sub> im Energieverlustbereich 535 bis 575 eV für die O-K-Kante und 1840 bis 1880 eV für die Si-K-Kante, (b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Energieverlustbereich 500 bis 565 eV für die O-K-Kante und 675 bis 725 eV für die Fe-L <sub>3,2</sub> -Kante, (c) MoO <sub>3</sub> im Energieverlustbereich 370 bis 455 eV für die Mo-M <sub>3,2</sub> -Kante und 525 bis 555 eV für die O-K-Kante. .... | 104 |
| Abbildung 59: BSE-REM-Querschliffaufnahme des FIB-Marker-Experiments von kristallinem Si: (a), (b) im Ausgangszustand und nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (c) in trockener Atmosphäre, (d) in feuchter Atmosphäre.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 106 |
| Abbildung 60: Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Partikelbildung im Oxid der beschichteten Mo <sub>12</sub> ,5Si <sub>8</sub> ,5B <sub>27</sub> ,5Ti <sub>2</sub> Fe-Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 110 |
| Abbildung 61: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der mit einem EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 112 |
| Abbildung 62: Röntgendiffraktogramme der mit einem EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 113 |
| Abbildung 63: Querschliffaufnahme der mit einem EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 114 |
| Abbildung 64: Querschliffaufnahme der mit einem EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) Grenzfläche Duplex- zu Haftvermittlerschicht; (b) Grenzfläche YbDS zu Si-Schicht; (c) HAADF-STEM-Aufnahmen von der Grenzfläche SiO <sub>2</sub> - zu Si-Schicht an der in (b) mit einem schwarzen Quadrat markierten Stelle; (d) STEM-EDX-Elementverteilungsbilder der HAADF-STEM-Aufnahmen in (c). Die EELS-Aufnahmebereiche, zu Abbildung 65 sind mit roten und violetten Quadraten in (c) markiert. ....                                                                                                                                                                                                            | 115 |
| Abbildung 65: EELS-Spektren der mit EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52</sub> ,8Ti-Legierung nach Oxidation bei 1200 °C in trockener (rotes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (blaues Spektrum) sowie der Referenzmaterialien MoO <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> in der durchgezogenen schwarzen Linie. (a) MoO <sub>3</sub> im Energieverlustbereich 370 bis 455 eV für die Mo-M <sub>3,2</sub> -Kante und                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 525 bis 555 eV für die O-K-Kante, (b) SiO <sub>2</sub> im Energieverlustbereich<br>535 bis 575 eV für die O-K-Kante und 1840 bis 1880 eV für<br>die Si-K-Kante.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 116 |
| Abbildung 66: Schematische Darstellung des Oxidwachstums im inneren des<br>Beschichtungssystems der mit dem EBC beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti<br>Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 119 |
| Abbildung 67: Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Partikel- und<br>Porenbildung im Oxid der mit dem EBC beschichteten<br>Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> -Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter<br>Atmosphäre.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 120 |
| Abbildung 68: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen<br>Massenänderung (a) und der mit REM-BSE-Aufnahmen gemittelten<br>Oxidschichtdicke der untersuchten Legierungen (b) nach 100-stündiger<br>Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Balken) und feuchter<br>Atmosphäre (rote Balken).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 125 |
| Abbildung 69: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen<br>Massenänderung (x-Achse) und der mit REM-BSE-Aufnahmen<br>gemessenen mittleren Oxidschichtdicke (y-Achse) der untersuchten<br>Legierungen nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener<br>(schwarz) und feuchter Atmosphäre (rot) in logarithmischer Darstellung.<br>Die Regressionsgerade aus den Messwerten ermittelt.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 127 |
| Abbildung 70: Volumenbruchteil der Poren im SiO <sub>2</sub> der Duplexschicht der<br>unbeschichteten und der beschichteten Mo <sub>20</sub> Si <sub>52,8</sub> Ti-Legierung nach<br>50 h und 100 h Oxidation in trockener (schwarzer Balken) und feuchter<br>(roter Balken) Atmosphäre. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 129 |
| Abbildung 71: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen<br>Massenänderungen (x-Achse) und mit REM-BSE-Aufnahmen<br>gemittelten Oxidschichtdicken (y-Achse) der untersuchten Legierungen<br>nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarz) und<br>feuchter Atmosphäre (rot) mit Literaturwerten in doppeltlogarithmischer<br>Darstellung. Abweichende Bedingungen (Zeit und Temperatur) sind<br>orange gekennzeichnet. Die Regressionsgerade mit den eigenen<br>Messwerten ermittelt. Die hochgestellten Zahlen in der rechten Legende<br>geben die Literaturstellen wieder. Sie sind im Literaturverzeichnis<br>aufgeführt. Dabei gilt: *1 entspricht [36], *2 entspricht [205],<br>*3 entspricht [206], *4 entspricht [207], *5 entspricht [208],<br>*6 entspricht [211], *7 entspricht [212], *8 entspricht [213],<br>*9 entspricht [134] und *10 entspricht [215]. Oxidationskennwerte<br>finden sich in Tabelle A. 1 des Anhangs. .... | 133 |

## TABELLENVERZEICHNIS

|            |                                                                                                                                                     |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: | Pilling-Bedworth-Ratio einiger relevanter Oxide [39, 56]. .....                                                                                     | 14 |
| Tabelle 2: | Zusammensetzung [At.%], Wärmebehandlung (WB),<br>Phasenanteile [Vol.%] und Beschichtung vom Substrat ausgehend der<br>untersuchten Legierungen..... | 39 |
| Tabelle 3: | Oxidationsversuche, abgelaufene Behandlungsschritte,<br>Atmosphärenbedingungen und Oxidationszeiten. ....                                           | 69 |

**SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS****LATEINISCHE SYMBOLE**

|                        |                                                          |                                        |
|------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $a, b$                 | Stöchiometrische Koeffizienten                           | [-]                                    |
| $a_i$                  | Chemische Aktivität einer Komponente i                   | [-]                                    |
| $A$                    | Fläche                                                   | [m <sup>2</sup> ]                      |
| $c$                    | Konzentration                                            | [At. %]                                |
| $dc/dx$                | Konzentrationsgradient                                   | [mol/m <sup>3</sup> ]                  |
| $d_{hkl}$              | Netzebenenabstand                                        | [Å]                                    |
| $D$                    | Diffusionskoeffizient                                    | [m <sup>2</sup> /s]                    |
| $e'$                   | Frei verfügbares Elektron im Zwischengitter              | [-]                                    |
| $E_{OX/M}$             | Elastizitätsmodul                                        | [Pa]                                   |
| $G$                    | Gibbssche freie Enthalpie                                | [J/mol]                                |
| $h_{OX/M}$             | Dicke des Materials                                      | [m]                                    |
| $h^\bullet$            | Elektronenloch im Valenzband                             | [-]                                    |
| $H$                    | Enthalpie                                                | [J/mol]                                |
| $J$                    | Diffusionsstromdichte                                    | [mol/m <sup>2</sup> ·s]                |
| $k_p$                  | Massenbezogene parabolische Oxidationskonstante          | [kg <sup>2</sup> /(m <sup>4</sup> ·s)] |
| $k_p'$                 | Schichtdickenbezogene parabolische<br>Wachstumskonstante | [m <sup>2</sup> /s]                    |
| $k_l$                  | Lineare Oxidationskonstante                              | [m/s]                                  |
| $K_p$                  | Gleichgewichtskonstante                                  | [-]                                    |
| $m$                    | Masse                                                    | [kg]                                   |
| $M$                    | Metall                                                   | [-]                                    |
| $M_i^{\bullet\bullet}$ | Kationen auf Zwischengitterplatz                         | [-]                                    |
| $M_M^x$                | Neutrales Kation im Kationengitter                       | [-]                                    |
| $n$                    | Ordnungszahl                                             | [-]                                    |
| $n_i$                  | Molzahl der Komponente i                                 | [mol]                                  |
| $O_i''$                | Anion auf Zwischengitterplatz                            | [-]                                    |
| $O_O^x$                | Neutrales Anion im Anionengitter                         | [-]                                    |
| OX                     | Oxid                                                     | [-]                                    |
| $p_{H_2}$              | Wasserstoffpartialdruck                                  | [bar]                                  |
| $p_{H_2O}$             | Wasserdampfpartialdruck                                  | [bar]                                  |
| $p_{O_2}$              | Sauerstoffpartialdruck                                   | [bar]                                  |
| $R$                    | Universelle Gaskonstante                                 | [J/(mol·K)]                            |
| $S$                    | Entropie                                                 | [J/(mol·K)]                            |
| $t$                    | Zeit                                                     | [s]                                    |

|                        |                         |     |
|------------------------|-------------------------|-----|
| $T$                    | Temperatur              | [K] |
| $u$                    | Oxidationsratenexponent | [-] |
| $V_M''$                | Kationenleerstelle      | [-] |
| $V_O^{\bullet\bullet}$ | Anionenleerstelle       | [-] |
| $Y$                    | Molanteil               | [-] |

## GRIECHISCHE SYMBOLE

|                      |                                                  |         |
|----------------------|--------------------------------------------------|---------|
| $\Delta G$           | Änderung der freien Enthalpie                    | [J/mol] |
| $\Delta G^0$         | Änderung der Standardbildungsenthalpie           | [J/mol] |
| $\Delta m$           | Massenänderung                                   | [kg]    |
| $\Delta \varepsilon$ | Dehnungsänderung                                 | [-]     |
| $\Delta \alpha$      | Unterschied thermischer Ausdehnungskoeffizienten | [1/K]   |
| $\Delta T$           | Temperaturveränderung                            | [K]     |
| $\eta_t$             | Thermischer Wirkungsgrad                         | [-]     |
| $\theta$             | Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie     | [°]     |
| $\lambda$            | Wellenlänge                                      | [nm]    |
| $\sigma_{OX}$        | Spannung                                         | [Pa]    |
| $\mu_i$              | Chemisches Potential einer Komponente $i$        | [J/mol] |
| $\mu_i^0$            | Standardpotential                                | [J/mol] |
| $\nu_i$              | Querkontraktionszahl                             | [-]     |

## ABKÜRZUNGEN

|       |                                                                                                         |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| APS   | Luftplasmaspritzen (engl. Air Plasma Spraying)                                                          |
| At. % | Atomprozent                                                                                             |
| BSE   | Rückstreuielektronen (engl. Back-Scattered Electrons)                                                   |
| CMC   | Keramikmatrixverbundstoff (engl. Ceramic Matrix Composite)                                              |
| CVD   | Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposistion)                                      |
| DFG   | Deutsche Forschungsgemeinschaft                                                                         |
| EBC   | Umgebungsbarriereschicht (engl. Environmental Barrier Coating)                                          |
| EDX   | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)                     |
| EELS  | Elektronenenergieverlustspektroskop(ie) (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy)                       |
| ELNES | Energieverlust-Nahkantenstruktur (engl. Energy Loss Near Edge Structure)                                |
| FIB   | Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)                                                       |
| HAADF | Ringförmiger Dunkelfelddetektor (engl. High-Angle Annular Dark Field)                                   |
| HEA   | Hochentropielegierung (engl. High-Entropy Alloy)                                                        |
| ICSD  | Anorganischen Strukturdatenbank (engl. Inorganic Crystal Structure Database)                            |
| IDZ   | Interdiffusionszone                                                                                     |
| KIT   | Karlsruher Institut für Technologie                                                                     |
| krz   | Kubisch-raumzentriert                                                                                   |
| Ma. % | Masseprozent                                                                                            |
| MoMK  | Molybdän-Mischkristall                                                                                  |
| OPS   | Siliziumdioxid Partikelsuspension                                                                       |
| PBR   | Pilling-Bedworth-Verhältnis (engl. Pilling-Bedworth-Ratio)                                              |
| PTA   | Plasmaspritzen (engl. Plasma Transferred Arc)                                                           |
| PVD   | Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition)                                   |
| REM   | Rasterelektronenmikroskop(ie) (engl. Scanning Electron Microscope/Microscopy)                           |
| SAD   | Feinbereichsbeugung (engl. Selected Area Diffraction)                                                   |
| SE    | Sekundärelektronen                                                                                      |
| STEM  | Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie) (engl. Scanning Transmission Electron Microscope/Microscopy) |
| TEM   | Transmissionselektronenmikroskop(ie) (engl. Transmission Electron Microscope/Microscopy)                |
| TGA   | Thermogravimetrischer Analys(en)                                                                        |

---

|        |                                                          |
|--------|----------------------------------------------------------|
| TGO    | Thermisch gewachsenes Oxid (engl. Thermally Grown Oxide) |
| Vol. % | Volumenprozent (engl. Volume Percent)                    |
| WB     | Wärmebehandlung                                          |
| XRD    | Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)         |
| YbDS   | Ytterbium-Disilikat                                      |
| YbMS   | Ytterbium-Monosilikat                                    |

## KURZFASSUNG

Mo-Si-basierte Legierungen mit hohen Ti-Konzentrationen stellen eine neue Klasse von Hochtemperaturwerkstoffen dar, die vielversprechende Eigenschaften für strukturelle Anwendungen wie Gasturbinen bieten, die über die thermische Kapazität von Ni-basierten Superlegierungen hinausgehen. Durch die Kombination der drei Elemente besitzen die Legierungen eine hohe Schmelztemperatur, eine hohe Kriechfestigkeit und eine ausgezeichnete Phasenstabilität. Neue Legierungen in diesem Bereich konnten das Hauptproblem der unzureichenden Oxidationsbeständigkeit („Pesting“) in Luft überwinden. Abgesehen von den Einsatztemperaturen ist bekannt, dass im relevanten Teil von Gasturbinen, Wasserdampf von etwa 10 Vol.% vorhanden ist. Die veränderte Umgebung verursacht, dass viele der sonst schützenden Oxide, wie  $\text{SiO}_2$ , mit Wasserdampf zu ungewünschtem flüchtigem  $\text{Si(OH)}_4$  reagieren. Jedoch ist der Mechanismus nicht richtig verstanden.

In der vorliegenden Arbeit werden mehrphasige ( $\text{Mo}_{\text{MK}}$ , T1, T2, A15) ( $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$  und  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$  (At.%) sowie zweiphasige ( $\text{Mo}_{\text{MK}}$ , T1/D8<sub>8</sub>) ( $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$  und  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ ) Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)Legierungen auf ihr Hochtemperatur-oxidationsverhalten in trockener und wasserdampfhaltiger Atmosphäre untersucht. Zudem werden, um einen zuverlässigen Oxidationsschutz bei niedrigeren Temperaturen und wasserdampfhaltiger Atmosphäre zu gewährleisten, Si- sowie Yb-Silikate EBC-Oxidationsschutzschichten (Environmental Barrier Coatings) benötigt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, fundierte Kenntnisse über das Oxidationsverhalten von Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen mit und ohne Beschichtungssystemen in komplexen Atmosphären zu erhalten.

Zur Untersuchung der Legierungen und Beschichtungssysteme werden Oxidationsversuche bei 1200 °C in wasserdampfhaltiger und trockener Atmosphäre bis zu 100 h durchgeführt. Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) inklusive Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ermöglichen eine Beurteilung der Oxidationskinetik und eine mikrostrukturelle Charakterisierung des Aufbaus der Oxidschichten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen verdeutlichen, dass eine Erhöhung des Ti-Gehalts im Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-System generell die Oxidationsbeständigkeit verbessert, welche sich in reduzierten Oxidschichtdicken und geringeren spezifischen Massenänderungen manifestiert. Diese Verbesserung ist eng mit einer feineren und homogenen Mikrostruktur verbunden, welche die Oxidationsstabilität durch kürzere Diffusionswege fördert. Jedoch erweist sich ein höherer Ti-Anteil bei beschichteten Legierungen aufgrund der verstärkten Auswärtsdiffusion von Ti als nachteilig, wodurch insbesondere bei der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung im Vergleich zur  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung dickere Oxidschichten und höheren spezifischen Massenänderungen erreicht werden.

Der Einsatz einer feuchten Atmosphäre führt zu erhöhten spezifischen Massenänderungen und dickeren Oxidschichtdicken bei allen Legierungen, vor allem durch die Bildung flüchtiger Oxide wie  $\text{MoO}_3$ , die die Oxidationsrate steigern. Bei beschichteten Legierungen

zeigte sich eine ausgezeichnete Oxidationsresistenz mit geringen spezifischen Massenänderungen und Oxidschichtdicken, besonders bei der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung. Zudem bestätigt die Untersuchung der Oxidschicht der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung die Bedeutung einer nahezu porenfreien SiO<sub>2</sub>-Schicht für eine effektive Oxidationsresistenz. Die zusätzliche Anwendung von Yb-Silikatschichten reduziert effektiv den Einfluss von Wasserdampf und zeigt nur ein geringfügig verschlechtertes Oxidationsverhalten unter feuchten Bedingungen, welches den Schutzcharakter der Beschichtungen unterstreicht. Diese Ergebnisse betonen die Notwendigkeit eines effektiven Schutzschichtsystems, um eine zufriedenstellende Oxidationsresistenz in feuchten Atmosphären zu gewährleisten.

## ABSTRACT

Mo-Si-based alloys with high Ti concentrations represent a new class of high-temperature materials offering promising properties for structural applications such as gas turbines, exceeding the thermal capabilities of Ni-based superalloys. The combination of these three elements provides high melting temperatures, substantial creep resistance, and exceptional phase stability. Recent alloys in this field have successfully addressed the primary challenge of inadequate oxidation resistance known as "pesting" in air environment. Furthermore, it is recognized that water vapor, constituting approximately 10 vol.% of relevant turbine environments, causes otherwise protective oxides such as  $\text{SiO}_2$  to react, forming volatile  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . However, the exact mechanisms remain inadequately understood.

This study evaluates the high-temperature oxidation behavior of both multi-phase (Moss, T1, T2, A15) ( $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$  and  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$  (at.%)) and two-phase (Moss, T1/D88) ( $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$  and  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ ) Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe) alloys under dry and water vapor containing (wet) atmosphere. To ensure reliable oxidation protection at lower temperatures in wet atmosphere, Si and Yb-silicate Environmental Barrier Coatings (EBCs) are utilized. The goal is to acquire comprehensive knowledge about the oxidation behavior of Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe) alloys with and without coating systems in complex atmospheres.

Oxidation tests are conducted at 1200 °C in both dry and wet atmospheres for up to 100 h. Techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) including electron energy loss spectroscopy (EELS) are employed to assess the oxidation kinetics and to characterize the microstructural development of the oxide layers.

The results from these investigations highlight that an increase in Ti content in general enhances the oxidation resistance in the Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe) system, manifesting itself in reduced oxide layer thicknesses and lower specific mass changes. This enhancement is closely linked to a finer and more homogeneous microstructure, which promotes the oxidation stability via shorter diffusion paths. However, a higher Ti content in coated alloys leads to thicker oxide layers and higher specific mass changes, particularly in the  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$  alloy as compared to the  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$  alloy.

The use of a wet atmosphere results in increased specific mass changes and thicker oxide layers across all alloys, primarily due to the formation of volatile oxides such as  $\text{MoO}_3$ , which accelerate the oxidation rate. Coated alloys demonstrate exceptional oxidation resistance with minimal specific mass changes and oxide layer thicknesses, especially evident for the  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$  alloy. Additionally, the investigation of the oxide layer on the  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$  alloy confirms the significance of a nearly pore-free  $\text{SiO}_2$  layer for effective oxidation resistance. The supplementary application of Yb-silicate layers effectively minimizes the impact of water vapor and shows only a slightly worsened oxidation behavior under wet conditions, underscoring the protective nature of the coatings. These results emphasize the necessity of an effective coating system to ensure satisfactory oxidation resistance in wet atmospheres.

# 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Hochtemperaturwerkstoffe müssen eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen, um in anspruchsvollen Anwendungen wie Gasturbinen und Kraftwerken effizient zu funktionieren. Neben der thermischen und chemischen Stabilität der Mikrostruktur, die für die Widerstandsfähigkeit gegen oxidative und korrosive Umgebungen entscheidend ist, sind insbesondere die Oxidations- und Kriechbeständigkeit von zentraler Bedeutung. Traditionelle Hochtemperaturlegierungssysteme auf Basis von Fe, Co, Ni und Mo bieten oft nicht die benötigte Oxidationsresistenz bei höchsten Temperaturen [1-6]. Beispielsweise sind ferritische und austenitische Ni-Cr-Legierungen aufgrund unzureichender Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen über 950 °C limitiert [7-11]. Ni-Cr-Al-Legierungen, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltende Oxidschichten bilden und somit eine Passivierung ermöglichen, können bis zu 1100 °C betrieben werden, zeigen jedoch mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Kriechbeständigkeit [12-14]. Moderne Ni-basierte Superlegierungen, die durch  $\gamma'$ -Phasen ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) verstärkt werden, sind auf Oberflächentemperaturen von maximal 1150 °C begrenzt, da sonst mikroskopische Instabilitäten wie Grobkornbildung und Phasenseparation auftreten [15-18].

Um die Effizienz einer Gasturbine weiter zu steigern, ist eine Erhöhung der Betriebstemperatur erforderlich. Der thermische Wirkungsgrad  $\eta_t$  kann durch eine höhere Verbrennungstemperatur und eine größere Expansion des Gases bei gleichbleibenden Druckverhältnissen erhöht werden [19]. Dies erfordert jedoch Werkstoffe, die extrem hohen Temperaturen standhalten können. Refraktärmetall-basierte Werkstoffe, insbesondere solche auf Basis von Mo und Si, bieten aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und ihrer hohen thermischen Stabilität eine vielversprechende Lösung. Mo-Si-basierte Legierungen wie Mo-Si-B und Mo-Si-Ti haben das Potenzial, die Grenzen der bisherigen Hochtemperaturwerkstoffe zu überschreiten [20-22].

Mo-Si-B-Legierungen zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften bei Temperaturen über 1000 °C aus, wie eine niedrige Kriechrate und eine viermal höhere thermische Leitfähigkeit im Vergleich zu Ni-basierten Superlegierungen, was eine schnelle Wärmeleitung und Spannungsregulierung ermöglicht [23-26]. Allerdings weisen Mo-Si-B-Legierungen bei Temperaturen über 400 °C unzureichende Oxidationseigenschaften auf [27]. Bei hohen Temperaturen bilden sich Borosilikatschichten nur sehr langsam, wodurch die Oxidation von Mo beschleunigt wird. Bei Mo-Si-Ti-Legierungen bildet sich eine  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Mischoxidschicht, die schneller wächst als die Oxidschicht der Mo-Si-B-Legierungen [6, 28-30]. Diese Legierungen bieten nicht nur aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und ihrer thermischen Eigenschaften erhebliche Vorteile, sondern auch durch ihre Fähigkeit, schützende Oxidschichten wie  $\text{SiO}_2$  zu bilden, die bis zu 1300 °C und darüber hinaus effektiven Schutz bieten könnten [31]. Allerdings sind auch diese Materialien nicht frei von Herausforderungen, da die  $\text{SiO}_2$ -Schichten in Anwesenheit von Wasserdampf anfällig für Volatilität sind, welche die Langlebigkeit und Zuverlässigkeit der Oxidschichten beeinträchtigt [7, 32].

Zusätzlich zu den erhöhten Temperaturen tritt in Turbinenumgebungen Wasserdampf mit etwa 10 Vol.% auf, welcher die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen entscheidend

beeinflusst [19, 33]. Die Entwicklung von fortschrittlichen Mo-Si-Ti-Legierungen, die durch zusätzliche Beschichtungssysteme ergänzt werden, zeigt Potenzial zur Überwindung dieser Einschränkungen. Diese Legierungen sind in der Lage, bei wesentlich höheren Temperaturen als traditionelle Ni-basierte Superlegierungen zu operieren, ohne die Oxidationsresistenz zu beeinträchtigen. Besonders in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre können diese Legierungen durch innovative EBCs (Environmental Barrier Coatings) geschützt werden, die eine weitgehende Stabilität gegenüber Wasserdampf bieten sollen [34].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Forschungsvorhaben innerhalb eines von der DFG geförderten Verbundprojekts bearbeitet. Ziel war die Entwicklung eines umfassenden Materialsystems, das Substratwerkstoffe und Schutzschichten für innovative, Mo-basierte Legierungen umfasst, die bis zu einer Temperatur von 1200 °C eingesetzt werden können. Das Hauptziel bestand darin, die wissenschaftlichen Grundlagen für die Entwicklung einer technisch einsetzbaren Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierung zu schaffen, ergänzt durch ein Beschichtungssystem, das in trockenen sowie feuchten Atmosphären bei Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C dauerhaften Schutz bietet. Das Vorhaben umfasste die Herstellung der Legierungen, die Modellierung des Grundmaterials sowie die Simulation von Oxidationsvorgängen. Darüber hinaus wurden mikrostrukturelle Charakterisierungen und Beschichtungen durchgeführt, um das Oxidationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften der Materialien zu analysieren. Die Materialentwicklung und die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden am KIT von Obert [30] durchgeführt, während die Beschichtung am DLR von Anton [34] verantwortet wurde. Die Charakterisierung und Modellierung erfolgten entsprechend der verfügbaren Mittel in geteilter Weise.

Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, die Leistungsfähigkeit von Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen mit Beschichtungen unter realitätsnahen Betriebsbedingungen zu erforschen und zu demonstrieren, dass diese Materialien eine tragfähige Lösung für die steigenden Anforderungen moderner Hochtemperaturanwendungen bieten können. Es ist essenziell, präzise Erkenntnisse über das Oxidationsverhalten von Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen sowohl mit als auch ohne Beschichtungssystemen in trockenen sowie wasserdampfhaltigen Atmosphären zu erlangen. Zu diesem Zweck werden mehrphasige ( $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$  und  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ ; Zahlenangaben in At.%) sowie zweiphasige ( $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$  und  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ ) Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen hinsichtlich ihres Hochtemperaturoxidationsverhaltens in trockener und feuchter Atmosphäre untersucht. Ausgewählte Legierungen ( $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_8,5\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$  und  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ ) wurden zusätzlich mit verschiedenen Schichtdesigns versehen, um die Vorteile von Beschichtungen sowie die Wirkung unterschiedlicher Beschichtungstypen zu evaluieren. Hierbei kamen Si- oder EBC-Oxidationsschutzschichten bestehend aus Si und Yb-Silikaten zum Einsatz.

Die Analyse der Legierungen und Beschichtungssysteme erfolgte durch Oxidationsversuche bei 1200 °C in wasserdampfhaltigen und trockenen Atmosphären bis zu einer Dauer von 100 h. Die Bewertung der Oxidationskinetik und die mikrostrukturelle Charakterisierung der Oxidschichten wurden mittels thermogravimetrischer Analysen

(TGA), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) inklusive Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) durchgeführt.

Die Struktur der vorliegenden Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden im zweiten Kapitel die Grundlagen der Hochtemperaturoxidation sowie die Haftungs- und Schichteigenschaften erläutert, um ein fundiertes Verständnis für die Interpretation der später präsentierten Ergebnisse zu schaffen. Im dritten Kapitel wird der aktuelle Literaturkenntnisstand zu Mo-Si-Basislegierungen aufgearbeitet, beginnend mit deren Konzeptentwicklung und gefolgt von einer Darstellung der Mikrostrukturentwicklung in diesem System. Es folgt eine umfassende Betrachtung des Hochtemperaturoxidationsverhaltens von Mo-Si-Basislegierungen und eine spezifische Auseinandersetzung mit dem Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Ein weiterer Abschnitt widmet sich den in dieser Arbeit relevanten Schutzschichtsystemen.

Im Kapitel zu den Experimentellen Methoden und untersuchten Werkstoffen werden die angewandten Untersuchungstechniken sowie der Lieferzustand der verwendeten Legierungen und Beschichtungen beschrieben. Das Kapitel Ergebnisse und Diskussion beginnt mit einer Darstellung der Versuchsbedingungen während der Oxidationsprozesse und bietet einen Überblick über die initiale Reaktion der Legierungen auf die oxidativen Umgebungen. Anschließend wird das Oxidationsverhalten der einzelnen Legierungen detailliert analysiert, beginnend mit den unbeschichteten Legierungen, gefolgt von den mit verschiedenen Beschichtungen versehenen Legierungen. Die Ergebnisse werden jeweils hinsichtlich ihrer Oxidationsbeständigkeit, von geringer zu höherer Beständigkeit, systematisch präsentiert.

Die Diskussion der legierungs- und beschichtungsabhängigen Oxidationsphänomene erfolgt jeweils nach der Vorstellung der zugehörigen Ergebnisse. Hierbei wird der Einfluss der verschiedenen Beschichtungen und Legierungszusammensetzungen auf das Oxidationsverhalten eingehend untersucht und diskutiert.

In einem abschließenden Kapitel „Zusammenfassende Diskussion“ werden die gewonnenen Erkenntnisse im Kontext der gesamten Studie betrachtet. Hierbei wird der Einfluss der Legierungselemente, der Beschichtung und der Atmosphäre auf das Oxidationsverhalten im System ganzheitlich diskutiert und mit anderen konkurrierenden sowie konventionellen Hochtemperaturlegierungen verglichen, um das Potenzial des Legierungs- und Beschichtungssystems hervorzuheben. Es wird auch betrachtet, inwieweit die unbeschichteten Legierungen in wasserdampfhaltiger Atmosphäre korrosionsbeständig sind und ob geeignete Beschichtungen die Korrosionsbeständigkeit verbessern können.

Der abschließende Teil der Arbeit umfasst die Zusammenfassung und Ausblick. Hier werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst und hinsichtlich ihrer wissenschaftlichen und technologischen Bedeutung bewertet. Weiterhin werden Perspektiven für zukünftige Forschungen aufgezeigt, die auf den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen aufbauen und darauf abzielen, die industrielle Anwendbarkeit der entwickelten Legierungen und Beschichtungssysteme weiter zu verbessern.

## **2 GRUNDLAGEN DER HOCHTEMPERATUROXIDATION**

Um die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu analysieren und die zugrundeliegenden Mechanismen zu erörtern, erfolgt in diesem Abschnitt eine Abhandlung über theoretische Konzepte im Kontext mit der Hochtemperaturoxidation.

Die Hochtemperaturoxidation beschreibt die Wechselwirkung zwischen einer reaktiven gasförmigen Umgebung, insbesondere Sauerstoff, und einem Werkstoff, typischerweise ein Metall bzw. eine metallische Legierung, unter erhöhten Temperaturen. Allgemein spricht man von Hochtemperaturoxidation bei Temperaturen oberhalb von 500 °C [10].

Während des Hochtemperaturoxidationsprozesses entstehen in der Regel feste Oxide als Hauptreaktionsprodukt. Bei Werkstoffen, die in Hochtemperaturumgebungen eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, wenn sich ein stabiles, schützendes, haftendes und langsam wachsendes Reaktionsprodukt (Oxid) bildet, welches das Substrat von der umgebenden Atmosphäre abschirmt und somit nachfolgende Reaktionen verlangsamt. Aus diesem Grund werden Werkstoffe ausgewählt, die bei hohen Temperaturen stabile und schützende Oxide bilden, wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es sei jedoch angemerkt, dass in sauerstoffreichen Atmosphären bei hohen Temperaturen auch flüssige oder gasförmige Reaktionsprodukte auftreten können, insbesondere bei der Exposition von refraktären Metallen wie Mo, Re und W. Aufgrund der unterschiedlichen Sauerstoffaffinitäten der Metalle und Wachstumsraten der Oxide ist eine eingehende Betrachtung der thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Oxidationsprozesse sowie der Hafteigenschaften in den folgenden Abschnitten erforderlich [10, 35].

Dieses Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt widmet sich den grundlegenden Prinzipien der Hochtemperaturoxidation im Hinblick auf die Thermodynamik, während der zweite Abschnitt die kinetischen Aspekte behandelt. Im dritten Abschnitt erfolgt eine Erläuterung der Haftungseigenschaften von Oxidschichten und den dabei auftretenden Spannungen.

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen

Da die Herleitung der notwendigen Voraussetzungen für die Bildung eines Oxides in vorangegangenen Arbeiten [36-38] und der Literatur [39, 40] bereits hinreichend beschrieben wurde, wird auf eine detaillierte Wiedergabe an diesem Punkt verzichtet, und es werden nur die grundlegenden Aussagen wiedergegeben.

Eine der wichtigsten thermodynamischen Größen ist die Gibbsche freie Enthalpie  $G$ . Diese Größe beschreibt einen bestimmten Zustand eines Systems mithilfe der Konzentration aller Komponenten, der Temperatur und dem Druck. Die freie Enthalpie  $G$  wird mithilfe der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (1) beschrieben und setzt sich aus der Differenz der Enthalpie  $H$  und dem Produkt aus der Temperatur  $T$  und der Entropie  $S$  zusammen.

$$G = H - TS \quad (1)$$

Jedes System strebt einen Zustand des Gleichgewichts an. Das thermodynamische Gleichgewicht wird in einem geschlossenen System durch ein Minimum der freien Enthalpie  $G$  erreicht. Außerdem kann die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  den Zustand einer Reaktion beschreiben:  $\Delta G < 0$ , spontan ablaufende Reaktion;  $\Delta G = 0$ , stabiler oder metastabiler Zustand;  $\Delta G > 0$ , Reaktion nur durch Einbringung von Energie von außen. Die Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$ , welche in der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung vorhanden sind, werden mithilfe der Hauptsätze der Thermodynamik beschrieben [41, 42].

Wenn es sich nicht um ein reines Element handelt, sondern um eine Mischphase, müssen die Konzentrationen aller Komponenten bei der Berechnung der freien Enthalpie  $G$  berücksichtigt werden. Das totale Differential der freien Enthalpie  $G$  bei einer konstanten Temperatur und einem konstanten Druck wird mithilfe der Gleichung (2) definiert, wobei das partielle Differential (3) auch als chemisches Potential  $\mu_i$  bezeichnet wird. Das chemische Potential soll allgemein die Frage lösen, wie sich die freie Enthalpie des Systems ändert, wenn die Zusammensetzung im System geändert wird.  $n_i$  steht für die Molzahl der jeweiligen Komponente.

$$dG = \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} dn_i \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} = \mu_i \quad (3)$$

Somit folgt durch Einsetzen von (3) in (2) Gleichung (4).

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

Die allgemeine Definition des chemischen Potentials ist in Gleichung (5) dargestellt, wobei  $\mu_i$  für das Standardpotential,  $R$  für die allgemeine Gaskonstante und  $a_i$  für die Aktivität oder auch für den effektiven Molenbruch steht.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5)$$

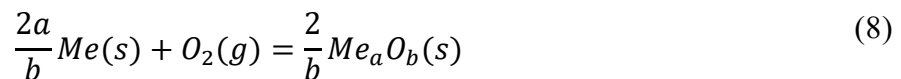
Durch Einbeziehen des stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  kann die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  einer Reaktion auch mit Gleichung (6) dargestellt werden.

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (6)$$

Durch Zusammenfassen der Gleichung (5) und (6) erhält man Gleichung (7) mit der freien Enthalpie abhängig von der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  welche für die vorliegende Reaktion von Gleichung (8), in Gleichung (9) beschrieben ist.  $\Delta G^0$  steht für die freie Standardreaktionsenthalpie.

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (7)$$

Für den Fall einer Oxidationsreaktion kann das Metall/Gas-Gleichgewicht mit Gleichung (8) beschrieben werden.



Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes wird die Gleichgewichtskonstante wie in Gleichung (9) zu sehen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{\text{O}_2}$  angegeben.

$$K_p = \frac{a_{\text{Me}_a\text{O}_b}^{2/b}}{a_{\text{Me}}^{2a/b} \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (9)$$

Durch die Annahmen eines thermodynamischen Gleichgewichts  $\Delta G = 0$  und dem idealen Fall, indem die Aktivitäten reiner fester Phasen gleich eins sind, ergibt sich durch Umstellung von (10) auf (11) der Sauerstoffpartialdruck.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (10)$$

$$p_{\text{O}_2} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (11)$$

Der Sauerstoffpartialdruck stellt den Dissoziationsdruck oder auch Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht zwischen dem Metall und dem Oxid dar. Wenn der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre größer als der Dissoziationsdruck ist, bildet sich das jeweilige Oxid. Somit ist die notwendige Voraussetzung für die Bildung eines Oxides gegeben. Die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke für diverse Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur können für reine Metalle aus Ellingham-Richardson-Diagrammen (Abbildung 1) abgelesen werden [39]. Bei einer Temperatur von 1200 °C können die Standardreaktionsenthalpien der verschiedenen Oxide an den vertikalen Schnittpunkten im Diagramm abgelesen werden. Durch das Zeichnen einer Isobaren, die vom absoluten Nullpunkt durch diese Schnittpunkte verläuft, lassen sich die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke für die Bildung der jeweiligen Oxide bestimmen. Für  $\text{SiO}_2$  beträgt  $p_{\text{O}_2}$  etwa  $10^{-21}$ . Überschreitet der atmosphärische Sauerstoffpartialdruck diesen Gleichgewichtswert, erfolgt die Oxidation von Si zu  $\text{SiO}_2$ . Aus diesen Diagrammen können jedoch keine Rückschlüsse zur Kinetik der Oxidation gezogen werden, da die freie Enthalpie  $G$  nicht von der Zeit  $t$  abhängig ist [43].

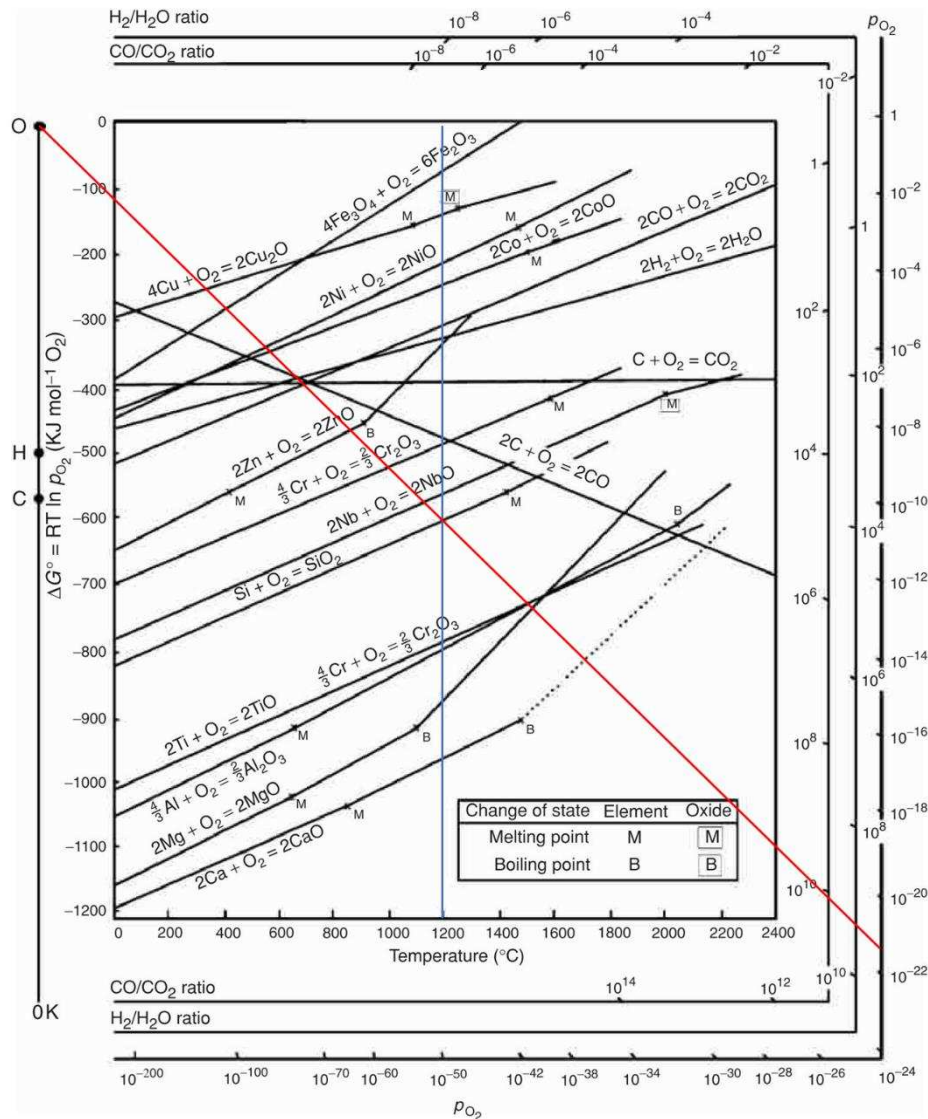


Abbildung 1: Ellingham-Richardson-Diagramm: Standardbildungsenthalpie ausgewählter Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur [10].

## 2.2 Kinetik der Oxidschichtbildung

### 2.2.1 Zeitgesetze

Mithilfe der Thermodynamik kann voraussagesagt werden, welche Oxide ein Metall unter bestimmten Bedingungen bildet, sie liefert jedoch keine Information, mit welcher Geschwindigkeit dies geschieht. Die Oxidationskinetik muss somit üblicherweise experimentell bestimmt werden. Im Anfangsstadium erfolgt die Bildung von Oxidkeimen an der Metalloberfläche durch Dissoziation und Adsorption von Sauerstoff. Durch das Zusammenwachsen der Keime wird schließlich eine Oxidschicht gebildet. Folglich wird die Phasengrenze Metall/Sauerstoff durch die Phasengrenzen Metall/Oxid und Oxid/Sauerstoff ersetzt. Die Vorgänge, die nun für das weitere Schichtwachstum notwendig sind, basieren auf Anionen- und Kationendiffusion durch die gebildete Oxidschicht. Das Wachstum wird unter anderem durch die Dicke, Dichte und Stabilität der Schicht bestimmt. Um die Kinetik eines Oxidschichtwachstums experimentell erfassen zu können, wird die zeitliche Massenänderung eines Prüfkörpers aufgrund der Reaktion des Substrats mit dem umgebenden Medium ermittelt. Die Massenänderung oder auch Schichtdickenänderung wird hierbei verschiedenen Zeitgesetzen zugeordnet. Die Kinetik lässt sich in ihrer Zeitabhängigkeit in die Kategorien logarithmisch, parabolisch, linear, katastrophale Oxidation sowie Durchbruchoxidation (Breakaway-Oxidation) einteilen (Abbildung 2).

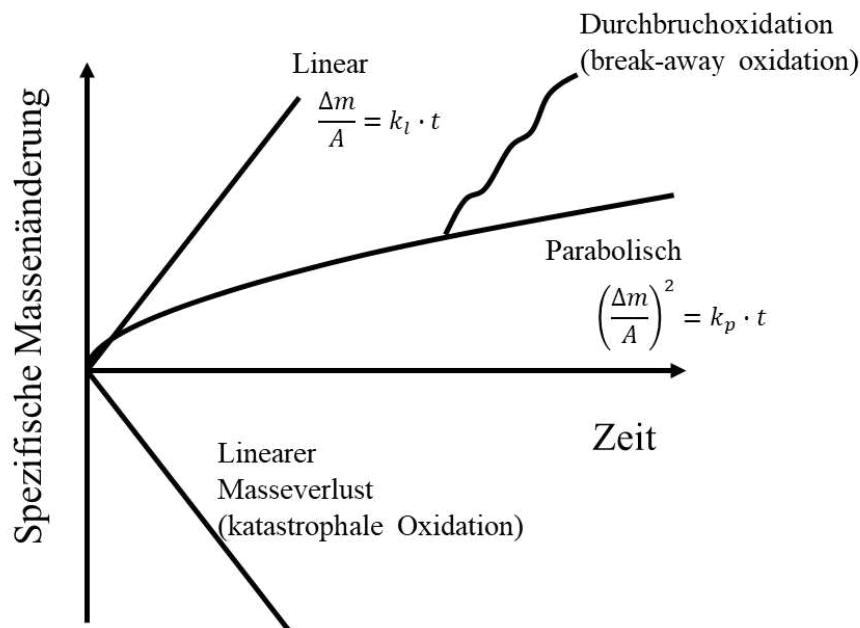


Abbildung 2: Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [39].

Das logarithmische Zeitgesetz beschreibt meist das Oxidschichtwachstum für Metalle und Legierungen bei tieferen (<500 °C) Temperaturen. Da es sich in dieser Arbeit um Hochtemperaturkorrosion handelt, wird dieses Zeitgesetz nicht weiter erläutert.

Das parabolische Zeitgesetz ist das Zeitgesetz, welches für Hochtemperaturanwendungen wünschenswert ist. Das Wachstum der Oxidschicht wird mit der Zeit verlangsamt. Die Bildung der Oxidschicht verlangsamt die Bildung weiterer Oxide, wenn diese dicht und

porenfrei ist, sodass die Reaktionspartner räumlich voneinander getrennt sind und eine weitere Oxidation rein diffusionsgesteuert ist. Bei Betrachtung der Massenänderung nach dem parabolischen Zeitgesetzes, wird Gleichung (12) erhalten.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (12)$$

Hier ist  $\Delta m$  die Massenänderung,  $A$  die Oberfläche des Substrats,  $t$  die Zeit und  $k_p$  die massenbezogene, parabolische Oxidationskonstante. Die Oxidationskonstante ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Oxidation bei einer festgelegten Temperatur und einem festgelegten Sauerstoffpartialdruck einer Reaktion. Sie hängt oftmals von der Temperatur gemäß einer Arrhenius-Funktion ab, weil die Festkörperdiffusion, welche für das Schichtwachstum verantwortlich ist, ein atomarer thermisch aktiviert Prozess ist. Metalle, die nach dem parabolischen Zeitgesetz oxidieren, sind unter anderem Cu, Fe und Ni [39]. Die Durchbruchoxidation ist ein Sonderfall des parabolischen Zeitgesetzes. Hier bricht die schützende Oxidschicht auf, sodass das Substrat nicht mehr von der Atmosphäre abgeschirmt wird und es zu beschleunigter Oxidation kommt [40].

Bei der linearen Oxidation bildet sich eine nicht schützende, nach einem linearen Zeitgesetz wachsende Oxidschicht aus, welche nicht durch die Diffusion durch die geschlossene Oxidschicht bestimmt wird. Der Sauerstoff hat einen ungehinderten Zutritt zum Substrat. Die Massenänderung des linearen Zeitgesetzes ist in Gleichung (13) dargestellt.

$$\frac{\Delta m}{A} = k_l \cdot t \quad (13)$$

Die lineare Oxidationskonstante  $k_l$  hängt wie die parabolische Oxidationskonstante von der Temperatur ab. Metalle, die nach dem linearen Zeitgesetz bei hohen Temperaturen oxidieren sind unter anderem die hochschmelzenden refraktäre Metalle Ta und Nb [40].

Das letzte Zeitgesetz ist der lineare Massenverlust oder auch „katastrophale Oxidation“ genannt. Es beschreibt die Bildung flüssiger oder flüchtiger Oxide. Dies ist bei den Refraktärmetallen Re, Mo, W und Cr deutlich erkennbar [39]. Die Abdampfung wird durch hohe Sauerstoffpartialdrücke und hohe Strömungsgeschwindigkeiten verstärkt [40].

Insbesondere bei Legierungen mit hohem Anteil an refraktären Metallen wird die Oxidationskinetik durch mehrere gleichzeitig auftretenden Prozesse beeinflusst, welche die Charakterisierung erschweren. Durch ständige simultane Bildung flüchtiger sowie fester Oxide kann mittels der Massenänderung keine hinreichende Aussage über das Oxidationsverhalten getroffen werden. Da in dieser Arbeit die Oxidationsbeständigkeit von Mo-Basislegierungen untersucht werden, die gasförmige Mo-Oxide bilden können, stellt sich dieses Problem auch hier ein. Jedoch wird dieses Thema in Kapitel 3.3 genauer betrachtet.

### 2.2.2 Diffusion

Wie schon bei der Betrachtung des parabolischen Zeitgesetzes angemerkt, ist dieses wünschenswert, da es rein diffusionsgesteuert ist. Innerhalb des Deckoxids wird das Wachstum der Schicht durch die Festkörperdiffusion bestimmt. Da Oxide in der Regel Ionenkristalle sind, erfolgt die Diffusion durch atomare Bewegungen von Anionen und Kationen, was entsprechende Defekte benötigt, die vom idealen Kristallgitter des Oxids abweichen. Solche Defekte können als null-dimensionale Fehler verstanden werden, wie z.B. Leerstellen oder Zwischengitterplätze von Kationen oder Anionen. Abhängig von Faktoren wie Sauerstoffpartialdruck und Temperatur variiert die Konzentration dieser Defekte, was sich durch Fehlordnungsgleichungen beschreiben lässt.

Kröger [44] bietet eine Darstellungsweise, um diese Defekte zu kategorisieren. Unter der Annahme, dass das beteiligte Metall zweiwertig ist und es sich bei dem Nichtmetall um Sauerstoff handelt, gilt:

|                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| $V_M''$                | Kationenleerstelle                          |
| $M_i^{\bullet\bullet}$ | Kationen auf Zwischengitterplatz            |
| $V_O^{\bullet\bullet}$ | Anionenleerstelle                           |
| $O_i''$                | Anion auf Zwischengitterplatz               |
| $M_M^x$                | Neutrales Kation im Kationengitter          |
| $O_O^x$                | Neutrales Anion im Anionengitter            |
| $e'$                   | frei verfügbares Elektron im Zwischengitter |
| $h^\bullet$            | Elektronenloch im Valenzband                |

In diesem Kontext bedeutet ein Punkt eine positive, ein x eine neutrale und ein Strich eine negative Ladung. Um die Elektroneutralität im Oxid aufrechtzuerhalten, müssen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Defektarten gelten. Um die Stöchiometrie der Oxide korrekt einzuhalten, sollten identische Mengen von Anionen- und Kationenfehlstellen (Schottky-Defekte) oder Kombinationen aus Zwischengitterionen und Leerstellen (Frenkel-Paare) vorhanden sein. Allerdings besitzen viele Oxide eine abweichende Stöchiometrie, was im Hinblick auf die elektrische Neutralität bedeutet, dass Defekte durch Elektronenlücken oder nahezu ungebundene Elektronen ausgeglichen werden [35, 40].

Häufig zeigen Oxide eine Differenz in ihrer stöchiometrischen Konstitution und enthalten daher nicht immer eine gleichwertige Konzentration von korrespondierenden Punktdefekten. Trotzdem bleibt die elektrische Ausgewogenheit erhalten, da solche Defekte sowohl Gitter- als auch elektronische Unregelmäßigkeiten umfassen. Eine stöchiometrische Abweichung bewirkt, dass das Oxid halbleitende Eigenschaften annimmt, wobei man zwischen p- und n-Typen differenziert. p-Typ-Halbleiter manifestieren sich, wenn ein Unterschied in der stöchiometrischen Zusammensetzung durch einen Mangel an Metall oder einen Überschuss an Sauerstoff verursacht wird. Ein Metallmangel entsteht durch Lücken

in dem Metallkationengitter, die mit der Bildung von Defektelektronen verbunden sind. Ein Überschuss an Sauerstoff entsteht durch Sauerstoffanionen in Zwischengitterplätzen. Im Gegensatz dazu resultiert der n-Typ-Halbleiter aus einem Übermaß an Metall oder einem Mangel an Sauerstoff im Oxid. Metallkationen in Zwischengitterplätzen verursachen einen Metallüberschuss, während ein Mangel an Sauerstoff durch Lücken im Anionengitter verursacht wird [10, 35, 39].

Die vorherrschenden Defekte in einem Oxid beeinflussen ebenfalls die Diffusionsprozesse. Die Diffusion entsteht durch die zufällige, thermische Bewegung von Teilchen [45]. Lokale Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Systems bewirken einen Teilchenfluss, der darauf abzielt, diese Gradienten auszugleichen [46]. In Festkörpern wird die treibende Kraft der Diffusion jedoch nicht primär durch den Abbau des Konzentrationsgradienten bestimmt, sondern durch die Reduktion der Gibbsschen freien Enthalpie, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Um dieses Gleichgewicht herzustellen, ist es notwendig, den Gradienten des chemischen Potentials abzubauen [47]. Unter Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes (14) (für den eindimensionalen Fall vereinfachend nur in x-Richtung) kann die Beziehung zwischen der Diffusionsstromdichte  $J$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Konzentrationsgradienten  $\frac{dc}{dx}$  formuliert werden. Die vereinfachten Fickschen Gesetze sind nützlich für die Beschreibung von Diffusionsprozessen unter idealisierten Bedingungen. Ihre Anwendung erfordert ein homogenes und isotropes Medium, einen konstanten Diffusionskoeffizienten, das Fehlen konvektiver Transporte, kleine Konzentrationsgradienten, ein thermodynamisches Gleichgewicht, keine chemischen Reaktionen sowie keine externen Quellen oder Senken.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

In einigen Fällen, wie bei bestimmten Metallen, kann der Diffusionskoeffizient auch in Bezug auf andere Parameter, wie die zurückgelegte Entfernung, die Frequenz des Teilchensprungs und den Anteil der Leerstellen, bestimmt werden. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung und unter der Annahme, dass  $D$  sowohl konzentrations- als auch ortsunabhängig ist, ergibt sich die Ableitung des zweiten Fickschen Gesetzes, dargestellt in Gleichung (15) [48].

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15)$$

Diese Gleichung ermöglicht die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Diffusion an einem gezielten Ort im System. In festen Materialien tendiert der Diffusionskoeffizient  $D$  dazu, um ein Vielfaches kleiner zu sein als in Flüssigkeiten [49]. In kristallinen Feststoffen wird die Diffusion durch Bindungskräfte zwischen den Atomen beeinflusst und ist daher stark von Faktoren wie Temperatur, Kristallbeschaffenheit und Gitterunregelmäßigkeiten abhängig.

Bei der Bildung einer Oxidschicht isoliert die Oxidschicht das darunterliegende Metall von der Umgebung. Dies führt dazu, dass das weitere Wachstum dieser Schicht maßgeblich durch die Diffusion von Metall und Sauerstoff durch das Oxid beeinflusst wird. Dieser Diffusionsvorgang bestimmt in Situationen, in denen die Oxidschicht schützende Eigenschaften aufweist, die Geschwindigkeit ihres Wachstums. Es ist daher essenziell, den entsprechenden Diffusionsmechanismus zu verstehen.

Wagner präsentierte ein Modell des parabolischen Wachstums von Oxidschichten, das auf einem zweiwertigen  $\text{MeO}$ -Oxid beruht, wobei " $\text{Me}$ " ein Metall und " $\text{O}$ " Sauerstoff repräsentiert. In diesem Zusammenhang werden im Wesentlichen zwei unterschiedliche Bewegungswege von Stoffen zu den Grenzflächen identifiziert, an denen die Oxidschicht wächst. Zum einen kann, wenn eine vorherrschende Diffusion von Metallkationen durch die Oxidschicht erfolgt, die Schicht hauptsächlich an der Grenze zwischen Oxid und Umgebung nach außen wachsen, wobei  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{NiO}$  als exemplarische Beispiele dienen [40]. Auf der anderen Seite kann, wenn eine Diffusion von Sauerstoffanionen nach innen vorherrscht, die Oxidschicht vorrangig an der Grenzfläche Oxid/Metall nach innen wachsen; typisch für solche Fälle sind  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  [39]. Spezielle Marker-Experimente [50] können Aufschluss über die Wachstumsrichtung geben, während weitere Einblicke von Diffusionsprozesse durch Tracer-Tests und Isotopenuntersuchungen [51] gewonnen werden können.

### **2.3 Haftungseigenschaften von Schichten**

Bevor eine aufgebraute Schicht oder Oxidschicht als Oxidationsschutzschicht in Betracht gezogen werden kann, müssen mehrere Faktoren erfüllt sein. Dazu gehören die Stabilität in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, die chemische Verträglichkeit mit dem Substratmaterial, eine gute Haftung am Substratmaterial sowie geringe verbleibende Spannungen, die in der Regel durch einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Oxids erreicht werden, der dem des Substratmaterials nahekommt [52, 53].

Die mechanische Beständigkeit ist ein zentrales Element, das die Schutzwirkung von langsam wachsenden Oxidschichten definiert. Unterschiedliche Charakteristika zwischen Metall und Oxid oder aufgebrauter Schicht können diese Beständigkeit beträchtlich beeinflussen. Ein entscheidender Aspekt der Stabilität ist die Adhäsion der Schicht am metallischen Grundmaterial, welche maßgeblich durch die Stärke der Bindungen zwischen Metall und Oxid geprägt wird. Um eine optimale Adhäsion sicherzustellen, ist es notwendig, Vorgänge zu unterbinden, die sie beeinträchtigen könnten. Einflüsse wie die Anreicherung von Verunreinigungen, zum Beispiel Schwefel oder Kohlenstoff, an der Metall/Oxid-Grenzfläche können die Bindungsfestigkeit erheblich reduzieren [54].

In den darauffolgenden Abschnitten sollen zwei zusätzliche Aspekte diskutiert werden, die bei der Beständigkeit der Oxidschicht nicht vernachlässigt werden dürfen. Diese sind die Entstehung mechanischer Spannungen innerhalb der Oxidschicht und das Auftreten von Poren an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid.

### 2.3.1 Mechanische Spannungen von Schichten

Die Bildung von Oxidschichten auf metallischen Grundmaterialien kann Spannungserscheinungen zur Folge haben. Es lassen sich zwei Hauptarten dieser Spannungen identifizieren: thermische Spannungen und solche, die durch das Wachstum der Schicht selbst hervorgerufen werden. Von diesen Arten nehmen die thermischen Spannungen den dominierenden Anteil ein. Sie entstehen vor allem während des Kühlvorgangs und sind auf Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxidschicht zurückzuführen. Die beschriebenen Vorgänge werden durch die Formel (16) veranschaulicht.

$$\Delta\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T \quad (16)$$

Hierbei steht  $\Delta\varepsilon$  für den Unterschied in den thermischen Ausdehnungen von Substrat und Schicht,  $\Delta\alpha$  repräsentiert den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Metall und Schicht, und  $\Delta T$  gibt die Temperaturveränderung an.

Die Ausdehnungskoeffizienten von Metallen sind oft höher als die von Oxidschichten. Daher entstehen während des Abkühlens in der Oxidschicht Druckbelastungen und im Metall Zugbelastungen. Deshalb ist es essenziell, dass aufgetragene Schichten einen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, der dem des darunter befindlichen Materials ähnelt. Dies kann beispielsweise durch die richtige Wahl der Schicht oder durch abgestufte Übergangsschichten sichergestellt werden (siehe Kapitel 3.5). Unter der Annahme biaxialer Dehnungen in beiden Materialien wird in [55] darauf hingewiesen, dass die mittlere Spannung in der Schicht von der Formel (17) beschrieben wird.

$$\sigma_{OX} = \frac{E_{OX}\Delta T(\alpha_{OX} - \alpha_M)}{(1 - \nu)\left(1 + \frac{2h_{OX}E_{OX}}{h_ME_M}\right)} \quad (17)$$

Hier wird die Spannung  $\sigma_{OX}$  durch den Unterschied in der thermischen Ausdehnung ( $\alpha_{OX} - \alpha_M$ ) in Gleichung (17) bestimmt.  $E_{OX/M}$  bezeichnet die Elastizitätsmoduln und  $h_{OX/M}$  die Dicken von Oxid bzw. Metall. Der Index  $M$  steht hierbei für das Metall und  $OX$  für das Oxid.  $\nu$  ist die Querkontraktionszahl. Wenn die Schicht sehr dünn ist, kann die Gleichung (17) reduziert werden.

Ein anderer Faktor, der Druckspannung beiträgt, sind die durch das Wachstum entstehenden Spannungen, die hauptsächlich während der Oxidation bei hohen Temperaturen entstehen. Ein Schlüsselaspekt hierbei ist der Unterschied der spezifischen Volumina von Oxid und Metall, dargestellt als Verhältnis durch das "Pilling-Betworth-Ratio" (PBR). In Tabelle 1 werden Beispieldaten für einige Hauptoxide gezeigt [40, 56]. Wenn das PBR über eins liegt, entstehen Druckspannungen in der Oxidschicht.

Tabelle 1: Pilling-Bedworth-Ratio einiger relevanter Oxide [39, 56].

| Oxid       | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | FeO | TiO <sub>2</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|------------|------|--------------------------------|------------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| <b>PBR</b> | 0,81 | 1,28                           | 1,56             | 1,7 | 1,73             | 2,05                           | 2,14                           | 2,15             |

Wachstumsspannungen können ebenfalls durch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung oder der Struktur von Metall und Oxid entstehen. Dies kann durch Änderungen in den Gitterstrukturen oder durch Phasenumwandlungen verursacht werden. Bei einigen Oxiden ist das PBR unter eins, was zu Zugspannungen im Oxid führt. Solche Oxide sind in der Regel nicht schützend [10].

Ein anderer entscheidender Aspekt ist die Probegeometrie. Für plane Flächen gelten die meisten der vorherigen Punkte, aber bei einer rauen Oberfläche können sich die Bedingungen ändern. Bei starker Krümmung können in der Schicht lokale Zugspannungen auftreten [57].

Spannungen in Oxidschichten bei Raumtemperatur werden als Restdrücke definiert. Sie kombinieren die Wachstumsspannungen, die bei hohen Temperaturen entstehen, mit den thermischen Fehlanpassungsspannungen, die während des Abkühlens hinzukommen. In bestimmten Oxidschichten können sehr hohe Restdrücke auftreten, hauptsächlich aufgrund von thermischen Spannungen [58]. Die Art der Oxidschichtstruktur kann die Spannungsgröße beeinflussen. Beispielsweise können Schichten mit hauptsächlich zylindrischen (whiskerförmige) Körnern höhere Spannungen aufweisen als solche mit sphärischen Körnern [59].

### 2.3.2 Poren

Externe Oxidschichten, die auf Metalloberflächen durch Diffusionsprozesse entstehen, zeichnen sich in der Regel durch ihre geringe Dichte und gute Anhaftung aus. Bei fortlaufender Oxidation können bei einigen Metallen oder deren Legierungen Poren in Metalloberflächen, im Oxid oder in Bereichen nahe der Grenzfläche festgestellt werden [35]. Solche Poren an der Metall/Oxid-Grenzschicht können den direkten Kontakt zwischen Substrat und Oxidschicht schwächen oder verhindern. Wenn diese Poren eine kritische Größe erreichen, könnten sie, zusätzlich zu mechanischen Belastungen (siehe Kapitel 2.3.1), lokal zum Schichtversagen führen. Daher wird das Vorhandensein von Grenzflächenporen zu einem weiteren Faktor für die Haftfähigkeit.

Zwei Hauptursachen für die Porenbildung sind die Auswärtsdiffusion von Metallkationen durch die Oxidschicht und Schichtverzerrungen infolge von Wachstumsspannungen. Bei der Diffusion von Metallkationen durch eine bereits bestehende Oxidschicht erfolgt die Oxidationsreaktion an der Gas/Oxid Grenzschicht. Dieser Ionentransport wird durch eine Bewegung von Leerstellen in die entgegengesetzte Richtung zur Metall/Oxid Grenzschicht begleitet. Die Zusammenlagerung dieser Leerstellen kann eine Porenbildung an dieser Phasengrenze begünstigen.

Ein weiteres relevantes Phänomen ist der Kirkendall-Effekt, welcher durch unterschiedliche Diffusionseigenschaften der Legierungsbestandteile hervorgerufen wird [48]. Er

berücksichtigt dabei zwei unterschiedlich diffundierende Spezies, wie zum Beispiel beim Verschweißen zweier Materialien. Bei hohen Temperaturen wird auf der Seite des langsamer diffundierenden Elements zusätzliches Material angelagert. Parallel dazu entstehen auf der Seite des schneller diffundierenden Elements Leerstellen, die Porenbildung fördern können. Hierbei verkleinert sich der Bereich des schneller diffundierenden Materials proportional zur Zunahme des langsamer diffundierenden Bereichs. Beim Betrachten der Probe von den Außenkanten verschiebt sich die Verbindungsstelle in Richtung der schneller diffundierenden Seite. Dies ist als Kirkendall-Effekt bekannt.

Weitere Gründe für eine Porenbildung sind Wachstumsspannungen in der Oxidschicht (siehe Kapitel 2.3.1). Wenn die Oxidschicht aufgrund dieser Spannungen ihre Anhaftung am Metall verliert, kann sie sich verformen und Poren können darunter entstehen [60]. Bei dünneren Schichten kann die Deformation zur Anpassung beitragen. Aber nach ausgedehnter Oxidation, wenn die Schicht zu massiv wird, können sich in der Nähe der Metall/Oxid-Grenzfläche Poren bilden.

Solche Poren an dieser Grenzfläche können den Diffusionsweg unterbrechen, was die Oxidationsrate verlangsamen kann. Das bedeutet jedoch nicht, dass die Oxidbildung völlig gestoppt wird. Es kann zur Entstehung einer Doppelschicht kommen oder bei größeren kolumnaren Körnern zur Bildung von Mikrokanälen an den Korngrenzen, auf denen der Materialtransport fortgesetzt wird. Ein alternativer Wachstumspfad könnte die dissoziative Diffusion durch die Poren sein, allerdings muss dabei der Dampfdruck des Metalls übertroffen werden [61].

### 3 LITERATURKENNTNISSTAND

In diesem Abschnitt erfolgt eine Betrachtung des Legierungsprinzips aus der Perspektive der Metallphysik. Es wird eine Übersicht über bisherige Erkenntnisse zur Mikrostruktur von Mo-Si-Basislegierungen präsentiert, wobei der Schwerpunkt auf den Hochtemperaturoxidationseigenschaften liegt. Zudem werden Untersuchungen zu Mo-Si-Legierungen in verschiedenen Atmosphären beleuchtet. Den Abschluss bildet ein Einblick in den Forschungsstand zu relevanten Schutzschichtsystemen.

#### 3.1 Legierungskonzept von Mo-Si-Basislegierungen

Das refraktäre Metall Mo zeichnet sich durch vorteilhafte Merkmale für Hochtemperaturanwendungen aus, insbesondere durch seinen hohen Verformungswiderstand bei extrem hohen Temperaturen und einen bemerkenswerten Schmelzpunkt von 2600 °C. Allerdings entwickelt es bei Temperaturen über 700 °C das flüchtige  $\text{MoO}_3$ , wodurch seine Eignung für Hochtemperaturanwendungen einschränkt wird [10]. Eine effiziente Methode, um die Mo-Verdampfung zu verhindern und somit die Oxidationsresistenz zu steigern, besteht in der Bildung einer oxidischen Schutzschicht. Das Legierungselement Si erweist sich dabei als geeignet, da  $\text{SiO}_2$  ein langsames Wachstum zeigt und bis zu 1700 °C beständig ist. Außerdem reicht zur stabilen Bildung von  $\text{SiO}_2$  im gesamten Temperaturspektrum ein geringer Sauerstoffpartialdruck aus [62]. Allerdings tritt im Bereich von 400 bis 600 °C das sogenannte „Pesting“ auf [39]. Nach Grabke und Meier [63] wird "Pesting" als Kombination aus interkristallinem Korrosionsangriff und mechanische Schädigung beschrieben. Die Bildung von sowohl  $\text{SiO}_2$  als auch  $\text{MoO}_3$  kann zum vollständigen Zerfall des Materials führen [40]. Nowotny et al. [64] fanden heraus, dass B ein vorteilhaftes Legierungselement ist, da es eine rasche Benetzung der Substratoberfläche durch  $\text{SiO}_2$  unterstützt. Interessanterweise waren Nowotny et al. [65] die Pioniere in der Untersuchung von Phasengleichgewichten des Mo-reichen Teils des ternären Mo-Si-B Systems basierend auf experimentellen Daten. Erst um die Jahrtausendwende begannen Akinc et al. [66] sowie Berczik [67, 68] im Ames Labor der staatlichen Universität Iowa mit einer systematischen Erforschung dieses Legierungssystems. Während Berczik [67, 68] sich auf die Optimierung der mechanischen Eigenschaften des Mo-Mischkristalls ( $\text{Mo}_{\text{MK}}$ ) konzentrierte, legten Akinc et al. [66] den Fokus auf die Oxidationsbeständigkeit durch intermetallische Phasen. Das daraus resultierende Phasendiagramm, illustriert das Akinc- und Berczik-Dreieck, welches in Abbildung 3 dargestellt ist.

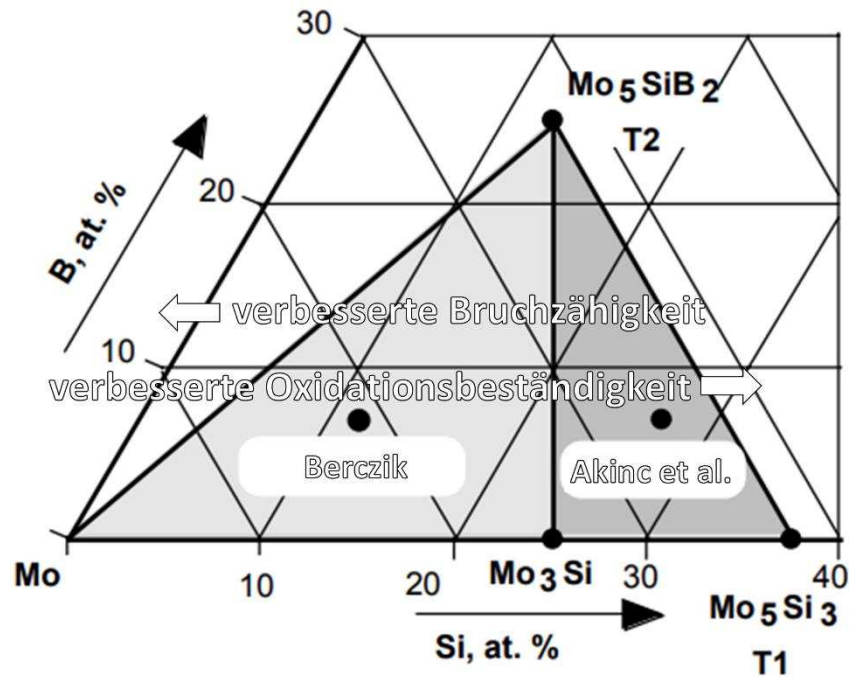


Abbildung 3: Schematische Darstellung des ternären Mo-Si-B-Phasendiagrammes der Mo-reichen Ecke mit den zwei Entwicklungsrouten erstellt nach experimentellen Daten von Akinc et al. [66], Berczik [67, 68], Meyer und Akinc [69] sowie Meyer et al. [70].

Nach der Jahrtausendwende führten Yang et al. [71] Weiterentwicklungen am ternären Mo-Si-B-System durch und ermöglichten somit die Integration von Ti. Perepezko und Sakidja [72] nutzten das Legieren mit Ti, um Mo zu reduzieren und eine geringere Legierungsdichte zu erreichen. Zwischen 2007 und 2013 fokussierte sich eine deutsche Forschergruppe im Rahmen des DFG-Verbundvorhabens „Beyond Ni-Base Superalloys“ auf das Mo-Si-B-System mit dem Ziel, ein Legierungssystem mit ausgewogenen mechanischen und oxidativen Eigenschaften für Hochtemperaturanwendungen zu entwickeln [29]. Von 2013 bis 2016 wurde ein weiteres DFG-Projekt am Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Entwicklung und Charakterisierung innovativer Mo-Si-B-Ti-Legierungen für extrem hohen Temperaturen, was zu beeindruckenden Ergebnissen führte [4, 73-76].

Im Zuge fortlaufender Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit dem KIT sowie dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) durchgeführt wurden, hat die Entwicklung der Mo-Si-B-Ti-Legierung in den letzten Jahren signifikante Fortschritte erzielt. Ziel dieser institutsübergreifenden Kooperation war es, eine Legierung zu konzipieren, die nicht nur durch exzellente mechanische Eigenschaften besticht, sondern auch durch erhöhte Oxidationsbeständigkeit [77-82]. Zu diesem Zweck wurde ein erweitertes Beschichtungssystem entwickelt, welches die Legierung vor Umwelteinflüssen schützt und somit ihre Leistungsfähigkeit und Langlebigkeit für anspruchsvollen Anwendungen optimiert [83-86]. Zudem gibt es weltweit viele Projekte, die sich auf die Modifikation der Mo-Si-B-Systemzusammensetzung konzentrieren. In den folgenden Abschnitten wird ein tieferer Einblick in aktuelle Forschungsergebnisse bezüglich

Mikrostruktur und Hochtemperaturoxidationsverhalten von Mo-Si-Legierungen einschließlich der Auswirkungen von Wasserdampf auf die Oxidationsresistenz solcher Legierungen und die Rolle von Beschichtungssystemen gegeben.

### 3.2 Mikrostruktur

Die Anpassung der Mikrostruktur kann eine Vielzahl von Merkmalen beeinflussen, insbesondere die Oxidationsresistenz und mechanische Charakteristika. Die auftretenden Phasen sowie ihre Größenverteilung sind hierbei ausschlaggebend. Das Mo-Si-B-Phasenfeld (Abbildung 3), von Akinc et al. [66], Berczik [67, 68], Meyer und Akinc [69] sowie Meyer et al. [70] erstellt, hat in der wissenschaftlichen Gemeinschaft bereits Beachtung gefunden. Berczik [67, 68] und Sakidja et al. [87] konzentrierten sich auf Legierungen, die aus der kubisch-raumzentrierten (krz)  $\text{MoMK}$ -Phase sowie zwei intermetallischen Phasen, nämlich der kubischen A15- und der tetragonalen T2-Phase mit den entsprechenden Zusammensetzungen/Stöchiometrien  $\text{MoMK} = (\text{Mo}, \text{Si}, \text{B})$ ,  $\text{A15} = \text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{T2} = \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , bestehen. Eine repräsentative Legierung mit dieser spezifischen Phasenzusammensetzung, die bei Temperaturen über 1100 °C bemerkenswerte Oxidationsresistenz sowie ausgezeichnete mechanische Merkmale bezogen auf die Zugfestigkeit und Kriechfestigkeit zeigt, ist die Mo9Si8B (angegeben in At.%). Die Mikrostruktur dieser Legierung wird in Abbildung 4 gezeigt.

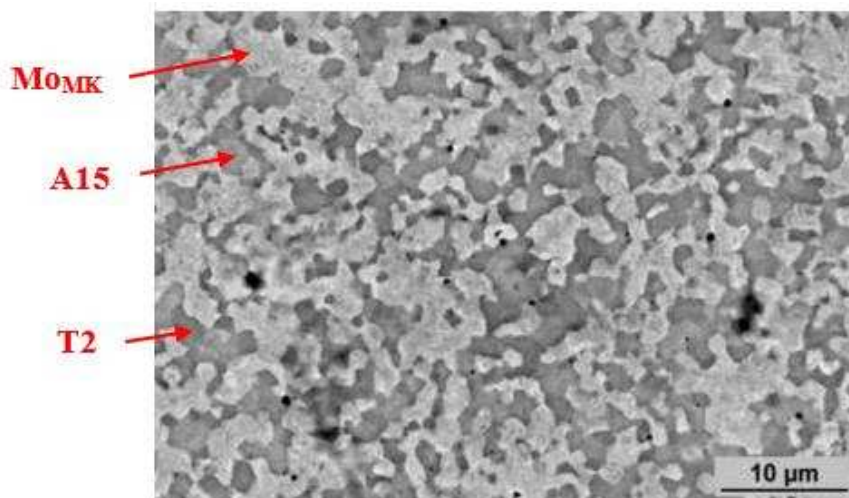


Abbildung 4: Mikrostruktur der Mo9Si8B-Legierung im BSE-Modus [88].

Die duktile Phase  $\text{MoMK}$  dient als Matrix und stellt ausgezeichnete mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen sicher. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 2623 °C, jedoch fehlt ihr die Oxidationsresistenz aufgrund der Bildung zu  $\text{MoO}_3$ . Im Gegensatz dazu bieten die spröden Si-reichen intermetallischen Phasen A15 und T2, mit Schmelzpunkten von 2025 und 2100 °C, sowohl hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen als auch erhöhte Oxidationsresistenz, da diese Phasen als Si-Reservoir für die Oxidschicht fungieren [67]. Erweiterungen dieser Studie von Schneibel et al. [24] präsentierten die Einbindung von Zr und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , um die Bruchzähigkeit zu optimieren.

Burk [29] und Rioult et al. [89] untermauerten die Idee, dass die Phasengröße entscheidend für die Oxidationsresistenz ist und dass eine feinere Mikrostruktur diese Resistenz verstärkt.

Das Mikrolegieren mit 1 At.% Zr ermöglichte es, eine ultrafeinkörnige Struktur zu erreichen, welche die Duktilität bei Raumtemperatur erhöhte [29]. Das Hinzufügen von Cr durch Makrolegieren führte zu Kornwachstum und einem Übergang von einer Mischkristallmatrix zu einer intermetallischen Matrix [29]. Untersuchungen von Ray et al. [90] haben gezeigt, dass das Ersetzen von Mo durch Nb oder W die A15 Struktur destabilisieren kann. Ergänzend dazu analysierten Yamamoto et al. [91] die mechanischen Charakteristika von TiC-verstärkten Mo-Si-B-Legierungen, wodurch eine gute Verformbarkeit erreicht wurde.

Trotz der vielfältigen internationalen Legierungsforschung blieb der Erfolg, den gewünschten Anwendungstemperaturbereich von 750 bis 1300 °C vollständig abzudecken und dabei zufriedenstellende mechanische Eigenschaften zu gewährleisten, aus. Ein vielversprechendes Legierungselement zur Lösung dieses Dilemmas ist Ti. Perepezko et al. [72] nutzten bereits Ti, um eine Verringerung der Dichte zu erzielen. Yang et al. [92] fanden heraus, dass das Makrolegieren mit Ti neue Phasenbereiche ermöglicht. Schliephake et al. [4] identifizierten zudem eine verbesserte Kriechresistenz bei erhöhten Temperaturen. Bei höheren Ti-Mengen von mehr als 45 At.% wandelt sich die tetragonale T1-Struktur  $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$  in die hexagonale D8<sub>8</sub>-Struktur, mit einem Schmelzpunkt von 2130 °C und der Stöchiometrie  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , um [93]. Aktuellere Studien von Schliephake et al. [6] und Azim [73] beleuchten das Potential der Mo-Si-Ti-Legierungen. Zusätzlich zeigten die Ergebnisse von Azim [73], dass das Hinzulegieren von Fe im Rahmen des Projekts einen positiven Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Phasengleichgewichts der intermetallischen Phasen T1 und T2 haben kann. Dies wurde ursprünglich im Vorfeld durch thermodynamische Berechnungen nachgewiesen.

Schliephake et al. [6] entwickelten eine eutektoide  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{(0,5\text{B})}$ -Legierung, die sehr gute Kriecheigenschaften zeigt. Es wird angenommen, dass die feinkörnige Mikrostruktur auch förderlich für die Oxidationsbeständigkeit ist, da sie kurze Diffusionswege für deckoxidbildende Elemente wie Si, das  $\text{SiO}_2$  bildet, bereitstellt [6, 30]. Durch eine Kombination der Zusammensetzungen gelang es Obert et al. [78], eine Ti-reiche  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{43,4}\text{Ti}$ -Legierung zu entwickeln, die eine gute Kriechfestigkeit aufweist. Letztendlich bleibt die Entwicklung der Legierung ein fortlaufender Prozess.

### 3.3 Hochtemperaturoxidation in Luft

In der Materialwissenschaft ist die Herausforderung der Oxidationsresistenz bei hochtemperaturbeständigen, refraktärmetallbasierten Legierungen von besonderer Bedeutung. Wie in Kapitel 2.2.1 aufgeführt, sind refraktäre Metalle nicht intrinsisch Oxidationsbeständig. Speziell bei Mo-Si-basierten Legierungen tritt oberhalb von 600 °C die Bildung von volatilen  $\text{MoO}_3$  und, falls vorhanden,  $\text{B}_2\text{O}_3$  auf, was eine initiale massive Massenreduktion mit sich bringt. Die Zugabe von B bewirkt die Entstehung einer schützenden  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schicht, welche diese anfängliche Oxidation verlangsamt. Bisherige Legierungskonzepte, die sich auf eine dreiphasige Mo-Si-B-Struktur stützen und das von Berczik [67, 68] ermittelte Mo-Si-B-Phasenfeld einbeziehen, weisen unterhalb von 1000 °C katastrophale Oxidationsprozesse auf, zurückzuführen auf einen hohen Anteil an Mischkristall und der A15-Phase sowie eine verzögerte Entwicklung einer schützenden

Oxidschicht. Die komplexen Mechanismen dieser Oxidationsprozesse sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

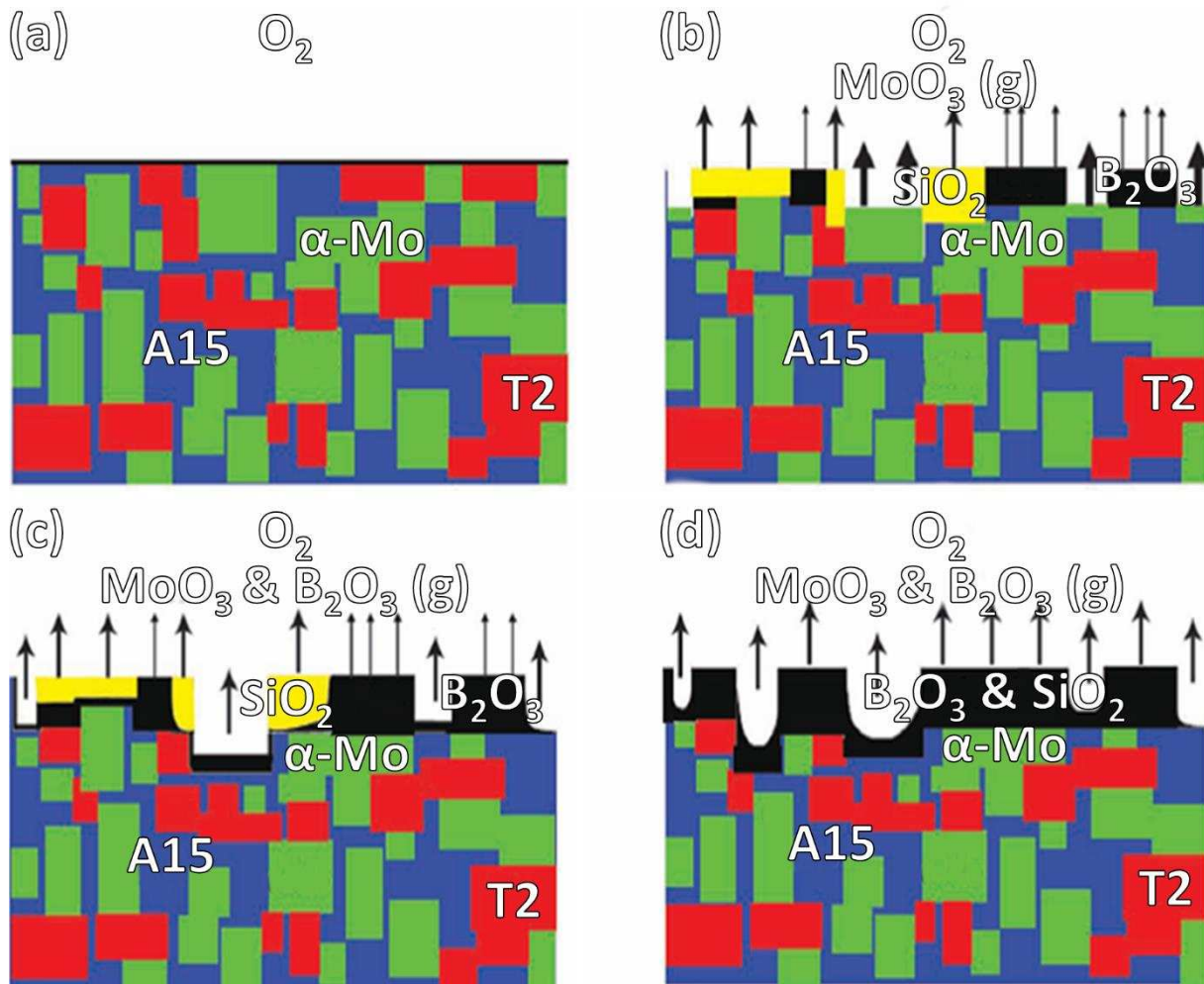


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Mechanismus des transienten Oxidationsprozesses: (a) Substrat vor der Oxidation, (b) Stadium der transienten Oxidation, (c) Benetzung der Substratoberfläche durch  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -Schicht, (d) Erreichen des diffusionskontrollierten Stadiums der Oxidation [89].

Für Mo-Si-B-Legierungen zeigt sich eine beschleunigte Oxidation bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C, während bei Temperaturen über 1000 °C eine gleichförmigere und langsamere Oxidation beobachtet wird. Es werden zwei unterschiedliche Oxidationsstadien bei der isothermen Oxidation in trockener Luft identifiziert: Die simultane Bildung von  $MoO_3$  oberhalb von 750 °C, welches zu sublimieren beginnt, und die Oxidation von B und Si aus den A15- und T2-Phasen zur Bildung von  $B_2O_3$ - $SiO_2$ . Während die A15-Phase eine poröse Schicht aus  $SiO_2$  bildet, entsteht durch die T2-Phase eine dichte  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -Schicht, wie in Abbildung 5 (b) und (c) dargestellt. Helmick et al. [94] bestätigten, dass alle Phasen initial mit Sauerstoff reagieren und die Bildung von flüchtigem  $MoO_3$  eine partielle Oxidation der einzelnen Phasen plausibel macht.

Bei Temperaturen von 1000 bis 1100 °C wird das  $B_2O_3$ - $SiO_2$  kontinuierlich gebildet, was die Oxidation und Zersetzung des Substrats verlangsamt (siehe Abbildung 5 (d)). Burk et al. [95] illustrierten, dass bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C die

$B_2O_3$ - $SiO_2$ -Schicht diskontinuierlich ist (Abbildung 5 (b)), was zu einer vollständigen Zersetzung des Substrats durch  $MoO_3$  Verdampfung führen kann. Es wurde weiterhin beobachtet, dass sich eine  $MoO_2$ -Schicht nach kurzer Zeit an der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat bildet [95].

Im Folgenden wird beispielhaft das Oxidationsverhalten der Mo9Si8B-Legierung in einem Temperaturbereich von 820 °C bis 1200 °C dargestellt. In Abbildung 6 (a) werden thermogravimetrische spezifische Massenänderungen gezeigt, während die Abbildung 6 (b) und (c) Querschliffaufnahmen einer feinkörnigen Mo9Si8B-Legierung präsentieren, die für eine Stunde bei 820 °C und für 72 Stunden bei 1100 °C oxidiert wurde [96]. Diese Aufnahmen verdeutlichen das Auftreten einer katastrophalen Oxidation unterhalb von 1000 °C (Abbildung 6 (a) und (b)) sowie die strukturellen Unterschiede in der Oxidschichtbildung bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 6 (b) und (c)).

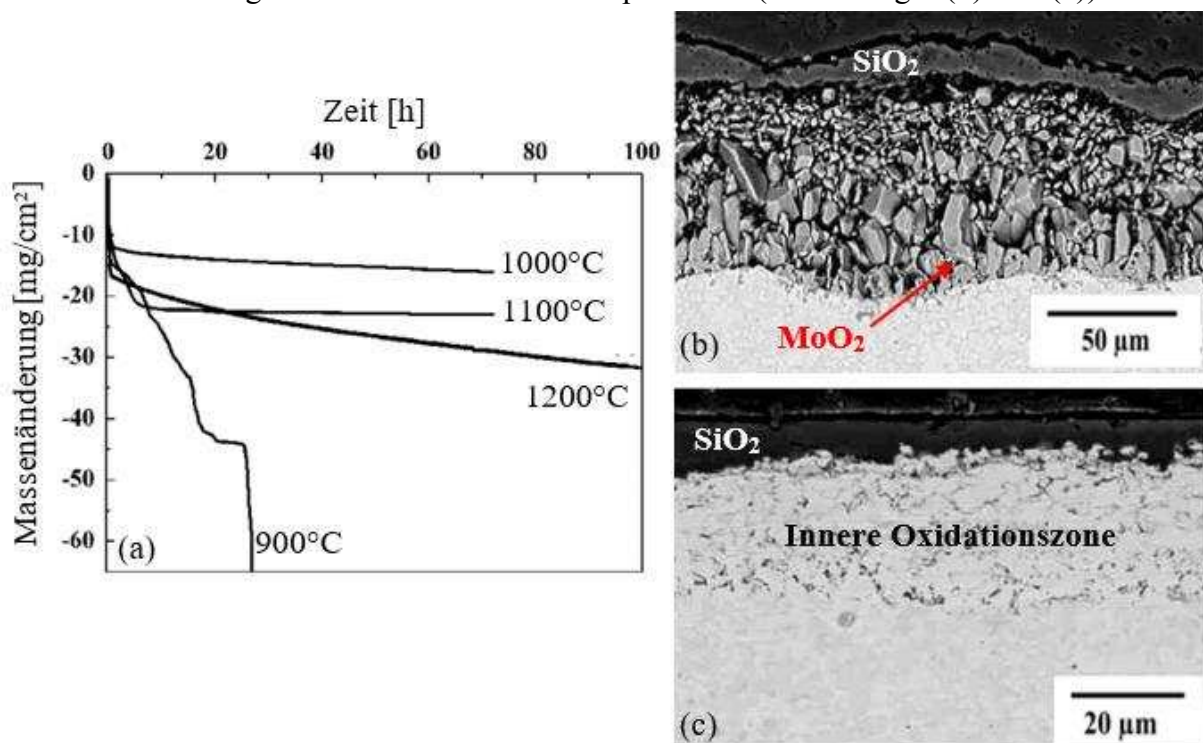


Abbildung 6: Oxidationsverhalten der Mo9Si8B-Legierung: (a) thermogravimetrisch ermittelte spezifische Massenänderung bei 900-1200 °C, (b) REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach 1-stündiger Oxidation bei 820 °C, (c) REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach 72-stündiger Oxidation bei 1100 °C [96].

Um die Oxidationsresistenz von Mo-Si-B-Legierungen zu verstärken, wurden umfassende Studien mit einer Reihe von Mikro- und Makrolegierungselementen durchgeführt. Die Forschungsgruppe um Schneibel et al. [24] analysierte den Effekt von Zr und Spinell  $MgAl_2O_4$  zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. Das Team um Das et al. [97] berichtete, dass die Beifügung von Al zum Mo-Si-B-System die Oxidationsresistenz reduziert, während die Mikrolegierung mit Ce die anfänglichen Verdampfungsraten signifikant mindert. Majumdar et al. [98, 99] erreichten eine Steigerung der Oxidationsbeständigkeit im Temperaturfenster von 750 bis 1000 °C durch das

Mikrolegieren mit Y oder La. Im Gegensatz dazu beobachtete Burk [29], dass das Makrolegieren mit Cr die Oxidationsbeständigkeit herabsetzte. Weiterhin stellte Burk [29] fest, dass das Hinzufügen von 1 At.% Zr den anfänglichen Massenverlust im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1150 °C reduziert, jedoch bei einer Temperatur über 1150 °C eine Verschlechterung durch die Umwandlung von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  in die tetragonale Form auftritt, was die Integrität der Schutzschicht beeinträchtigt.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens sowie der mechanischen Eigenschaften von Mo-Si- und Mo-Si-B-Legierungen über den gesamten Bereich von 750 °C bis 1300 °C wurde, wie bereits in Abschnitt 3.2 erörtert, durch das Makrolegieren mit Ti erzielt, das aussichtsreiche Ergebnisse zeigte. Im Weiteren werden dazu die aktuellen Erkenntnisse über das Oxidationsverhalten von Ti-haltigen Mo-Si-(B)-Legierungen präsentiert.

Die Untersuchungen von Burk [29] sowie Burk et al. [95] fokussierten sich auf den Einfluss von Ti auf das Oxidationsverhalten der T1-Phase, wobei sich zeigte, dass eine T1-Phase mit 40 At.% Ti ausgezeichnete Oxidationseigenschaften im Bereich von 750 bis 1300 °C aufweist. Im Vergleich zu A15- und T2-Phasen bietet die T1-Phase ein größeres Reservoir an Si, welches zur Bildung von  $\text{SiO}_2$  beiträgt. Aufbauend auf diesen Befunden untersuchte Azim [73] unter anderem das Oxidationsverhalten einer zweiphasischen Legierung bestehend aus  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  und T1-Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ . Diese Legierung ist in Abbildung 7 (a) mit der spezifischen Massenänderung bei zwei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen, 820 °C und 1100 °C, und (b) einer Querschliffaufnahme der Oxidschicht nach 24 Stunden Auslagerung bei 820 °C dargestellt.

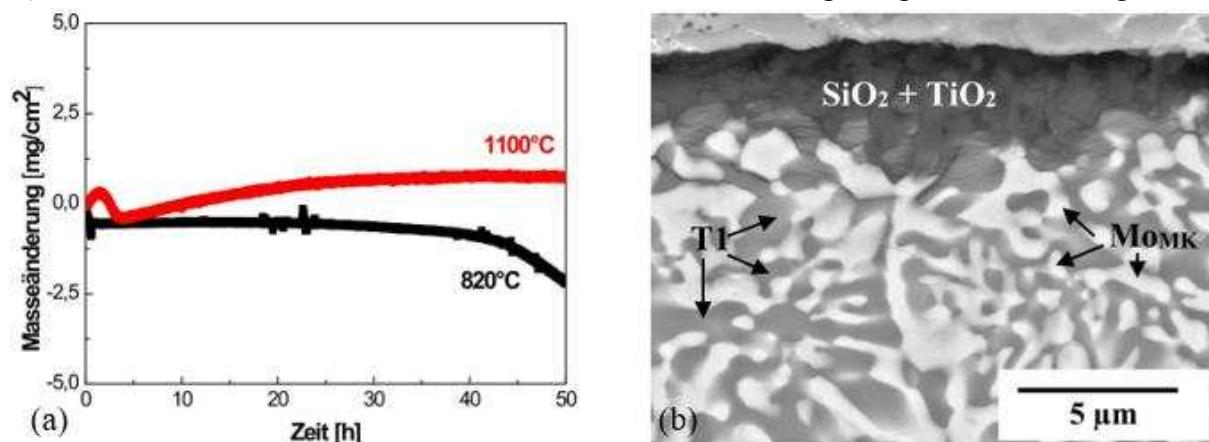


Abbildung 7: (a) Spezifische Massenänderungen der  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ -Legierung während der Oxidation bei 820 °C und 1100 °C und (b) REM/BSE-Querschliffaufnahme der Legierung  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$  nach 24-stündiger Auslagerung an Luft bei 820 °C [73].

Im Vergleich zu einer dreiphasigen  $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung (Abbildung 6) zeigt sich eine drastische Verbesserung des Oxidationsverhaltens unterhalb und oberhalb von 1000 °C. Es wurde eine rasche Passivierung sowie eine erhöhte Oxidationsresistenz über den gesamten Temperaturbereich festgestellt. Die Querschliffaufnahme offenbart eine reduzierte Dicke der Oxidschicht, bestehend aus einer Duplexschicht von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Diese Schicht besteht aus einer Matrix mit eingebetteten  $\text{TiO}_2$ -Ausscheidungen innerhalb einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schicht [73]. Es muss aber angemerkt werden, dass sich die gewonnenen

Erkenntnisse auf kurzen Oxidationszeiten beziehen, weshalb weiterführende Untersuchungen über das Langzeitverhalten noch durchgeführt werden müssen.

Tang et al. [100] postulierten, dass eine  $\text{SiO}_2$ -Matrix in der Duplexschicht vorliegen sollte, um optimale Oxidationsresistenz zu gewährleisten, da  $\text{SiO}_2$  eine höhere Oxidationsbeständigkeit aufweist. Aktuellere Studien von Schliephake et al. [6] mit einer eutektischen zweiphasigen  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung zeigten jedoch, dass auch eine Duplexschicht mit einer  $\text{TiO}_2$ -Matrix vielversprechende Ergebnisse erbringen kann. Diese Legierung zeigt die spezifische Massenänderungsverläufe, die für 800 °C, 1100 °C und 1200 °C in Abbildung 8 (a) dargestellt sind; die Querschliffaufnahmen der Oxidschicht nach einer 100-stündigen Auslagerung bei 800 und 1200 °C sind in Abbildung 8 (b) und (c) wiedergegeben. Die Legierung zeigte unterhalb von 1000 °C ein hervorragendes Oxidationsverhalten (Abbildung 8 (a) und (b)), lediglich bei Temperaturen darüber wurde eine Verringerung der Oxidationsresistenz, erkennbar an dicken Oxidschichten (Abbildung 8 (c)), festgestellt [6].

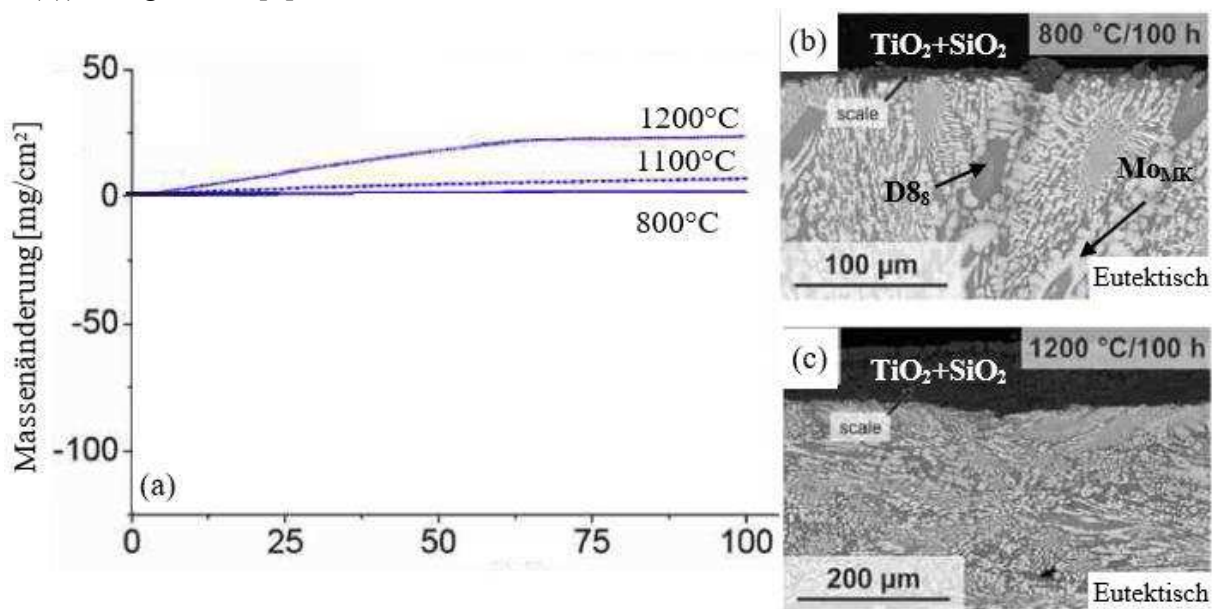


Abbildung 8: Oxidationsverhalten der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung (a) thermogravimetrisch ermittelte spezifische Massenänderung bei 800, 1100 und 1200 °C, REM/BSE-Querschliffaufnahme des Oxidschichtaufbaus nach (b) 100-stündiger Oxidation bei 800 °C und (c) 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C [6].

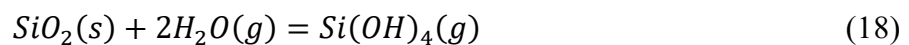
Diese Ergebnisse an der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung demonstrieren, dass eine  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schicht nicht essenziell ist, um eine schnelle Benetzung der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C zu erreichen. Eine mikrostrukturelle Verfeinerung scheint positiv zur Oxidationsresistenz beizutragen, da sie für oxidbildende Komponenten, insbesondere Si, das für die Entstehung von  $\text{SiO}_2$  unerlässlich ist, kurze Diffusionswege ermöglicht [6, 30].

Kürzlich haben Obert et al. [78] eine mit Ti angereicherte Legierung der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{-21}\text{Si}_{-43,4}\text{Ti}$  entwickelt, die nicht nur die Neigung zu rascher Oxidation bei 800 °C effektiv unterbindet, sondern auch eine adäquate Beständigkeit gegen Oxidation bei hohen

Temperaturen in Kombination mit beachtliche Kriecheigenschaften aufweist. Die Fortentwicklung dieser Legierungen ist ein kontinuierlicher Prozess, der fortlaufend verfeinert wird.

### 3.4 Hochtemperaturoxidation in wasserdampfhaltiger Atmosphäre

Im Kontext der Hochtemperaturkorrosion von Turbinenmaterialien ist die Präsenz von Wasserdampf, der etwa 10 % des Verbrennungsgasgemisches ausmacht, von signifikanter Bedeutung für die geforderte Korrosionsresistenz von eingesetzten Legierungen und die entstehenden Reaktionsprodukte [19, 33]. Seit den 1990er Jahren widmen sich Forschungsgruppen, wie jene, von Meschter et al. [101], Copland et al. [102], Jacobson [33] und Opila [32], den durch Wasserdampf induzierten Reaktionsprozessen verschiedenartiger Oxide unter Hochtemperatureinfluss. Diese Studien haben insbesondere die Oxidation und Volatilisierung von Si und siliziumbasierten Materialien wie SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub>, sowie die dabei entstehenden dominanten Reaktionsprodukte bei hohen Temperaturen erforscht [32, 33, 102, 103]. Für Mo-Si-basierte Legierungen ist SiO<sub>2</sub> als primäre Barriere zwischen dem Substrat und der umgebenden Atmosphäre essenziell, wodurch die Befunde von Meschter et al. [101] eine signifikante Bedeutung für das Verständnis des Oxidationsverhaltens dieser Legierungen aufweisen. Die experimentellen Daten von Meschter et al. [101] implizieren, dass SiO<sub>2</sub> unter Anwesenheit von Wasserdampf weiteren Reaktionsprozessen unterliegt. Es wird angenommen, dass unter hohen Wasserdampfpartialdrücken von 0,5 bis 2 bar, wie sie in Turbinen üblich sind, eine rapide Degradation von SiO<sub>2</sub> und Materialien, die SiO<sub>2</sub> bilden, erfolgt [101]. Die Reaktionsgleichung von SiO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O bei einem  $p_{H_2O} \geq 0,5$  bar wird durch Gleichung 18 veranschaulicht:



Hierin repräsentieren das feste SiO<sub>2</sub> und zwei Moleküle gasförmiges H<sub>2</sub>O die Edukte, die zu gasförmigem Si(OH)<sub>4</sub> reagieren. Da die Reaktion zwei Moleküle H<sub>2</sub>O verbraucht, korreliert die Reaktionsrate positiv mit dem Anstieg von  $p_{H_2O}$ . Untersuchungen zu den dominanten Dampfspezies wurden durch Jacobson et al. [103], Hashimoto [104] sowie Plyasunov [105] mittels Transpirations- und Massenspektrometrie durchgeführt und die Dampfspezies wurde berechnet als auch gemessen, wobei die Ergebnisse der Berechnungen mit den experimentellen Daten konsistent waren. Die von Plyasunov [105] berechneten Daten sind in Abbildung 9 dargestellt. Der Molanteil  $Y$  ist als Relation der Partialdrücke von Si(OH)<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> und SiO zum  $p_{H_2O}$  definiert. Es zeigt sich, dass die Konzentration von Si(OH)<sub>4</sub> über einen breiten Temperaturbereich um ein Vielfaches höher ist als jene von SiO<sub>2</sub> und SiO, obwohl die Konzentration von SiO abhängig vom  $p_{H_2}$  variiert [106]. Daraus resultiert, dass Si(OH)<sub>4</sub> die vorherrschende gasförmige Spezies ist.

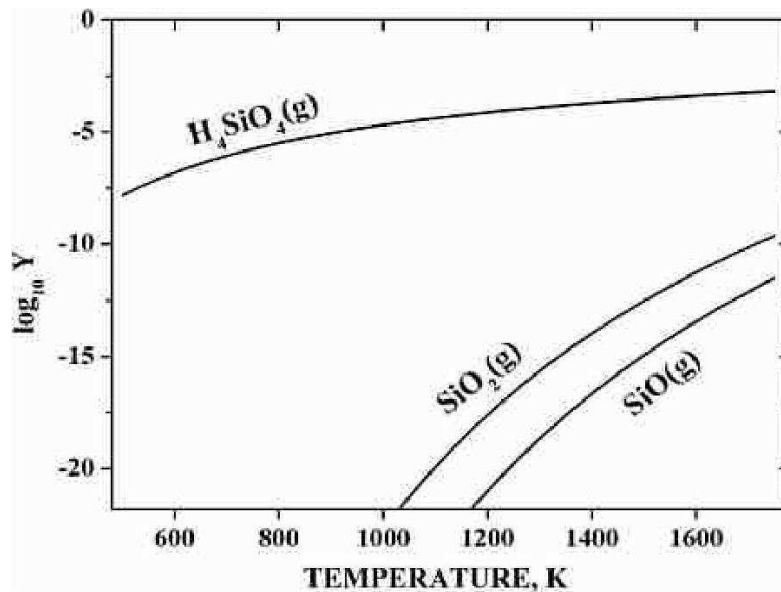


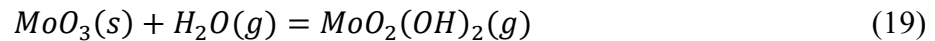
Abbildung 9: Berechnete Molanteile von  $H_4SiO_4(g)/(Si(OH)_4(g))$ ,  $SiO_2(g)$  und  $SiO(g)$  in Wasserdampf mit einer Dichte von  $10 \text{ kg/m}^3$  bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht mit Quarz [105].

Aus der in Gleichung 18 beschriebenen Reaktion kann gefolgert werden, dass die  $SiO_2$ -Schicht, die eigentlich einen Schutz darstellen sollte, entweder versagt oder sich nicht ausreichend bildet, was das Substrat ungeschützt für weitere Oxidation lässt, bis eine vollständige Degradation des Materials eintritt.

Es ist eine gängige Auffassung, dass Wasser und Wasserdampf während der Hochtemperaturkorrosion schädlich sein können, doch zeigen Untersuchungen in wasserdampfgesättigten Umgebungen bei hohen Temperaturen, dass sie unter Umständen das Oxidationsverhalten verbessern können [107]. In den Studien von Simon et al., [108] sowie Hänsel et al. [109], wurde festgestellt, dass ein Wasserdampfanteil von 4 bis 7 Vol.% in der Umgebungsluft die Massenzunahme sowie die Wachstumsrate der Oxidschicht bei Ni25Cr-Legierungen und die Bildung von  $Cr_2O_3$  reduziert. Ähnliche Ergebnisse zeigte die Arbeit von Ani et al. [110], die eine Förderung der  $TiO_2$ -Schichtbildung auf einer Ti48Al-1,2,3Ag-Beschichtung durch Erhöhung der Wasserdampfkonzentration auf 9, 15 und bis zu 30 % aufzeigten, was potenziell den Oxidationsschutz erhöhen könnte.

Die Pionierarbeit zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Mo-Si-B-Legierungen unter Einfluss von Wasserdampf wurde von Mandal et al. [111] und Thom et al. [112] durchgeführt. Die Betrachtung konzentrierte sich auf das Phasengebiet um die Phasen  $Mo_{MK}$ , A15, T1 und T2 bei Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  [108, 109]. Die Ergebnisse zeigten keine Veränderung im Oxidationsverhalten, lediglich eine Zunahme der Dicke der  $B_2O_3$ - $SiO_2$ - und  $MoO_2$ -Schichten wurde beobachtet [108, 109]. Zusätzlich wurde festgestellt, dass bei Proben mit einem höheren Anteil von  $Mo_{MK}$  ein gesteigerter Massenverlust in den Anfangsstadien der Oxidation in feuchten Umgebungen auftritt [111, 112]. Die Untersuchungen von Hansson et al. [113] auf die Effekte eines  $O_2 + 10\% H_2O$  Gasgemischs auf  $MoSi_2$ -basierte Verbundwerkstoffe bei niedrigeren Temperaturen von  $600^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  offenbarten eine beschleunigte Bildung der  $SiO_2$ -Schicht infolge eines initial erhöhten Massenverlustes durch die Bildung flüchtiger

$\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ . Dadurch konnten letztlich dünnere  $\text{SiO}_2$ -Schichten entstehen, wobei die Masse im weiteren Versuchverlaufs relativ konstant blieb [113]. Die zugehörige chemische Reaktion ist in Gleichung 19 dargestellt und zeigt die Umsetzung von festem  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ , welche die Oberfläche für die Bildung von  $\text{SiO}_2$  freigibt.



Das auf der Oberfläche entstehende feste  $\text{MoO}_3$  besitzt die Fähigkeit, mit  $\text{H}_2\text{O}$  in einer solchen Weise zu reagieren, dass es den Prozess der Freilegung der Oberfläche begünstigt, um die Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu ermöglichen. Die von Burk [29] durchgeführte Analyse offenbart, dass eine Erhöhung des  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  von 42,42 auf 473,3 mbar und eine korrespondierende Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit von 2,62 % auf bis zu 34,87 % eine signifikante Zunahme der initialen Massenabnahme induziert, was die Bildung einer umfangreicheren  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schicht nach sich zieht. Diese Beobachtung wird bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 21,4 % besonders evident, da ab diesem Punkt keine stabilen Oxidationsraten mehr festgestellt werden konnten und die Legierungsproben ihre Massenverluste fortsetzten [29].

In den Untersuchungen von Sooby Wood et al. [114] wurde das Oxidationsverhalten von  $\text{MoSi}_2$ -basierten Verbundwerkstoffen in einem Temperaturbereich von etwa 400 °C bis 1200 °C analysiert, wobei vier distinkte Reaktionsweisen identifiziert wurden. Im niedrigeren Temperaturfenster von 400 °C bis 500 °C tritt vornehmlich Pesting auf, welches durch die Bildung von  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  (Gleichung 19) charakterisiert ist und zu einer gleichförmigen Ausbildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht führt [114]. Zwischen 600 und 800 °C hingegen wurde eine rapide Zunahme der Massen verzeichnet, die auch mit Aufquellen und Verformung des Materials einherging [114]. Zwischen 900 und 1125 °C zeigte der Verbundwerkstoff eine herausragende Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation und geringfügige mikrostrukturelle Porosität der Oxidschichten [114]. Bei der Höchsttemperatur von 1200 °C jedoch verdampft die Schutzwirkung verleihende  $\text{SiO}_2$ -Schicht, was zur Bildung flüchtiger Hydroxide  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4$  führt (Gleichung 18), woraufhin das Substrat für weitere Oxidation freiliegt, bis es vollständig zersetzt ist [114].

In einer zusammenfassenden Betrachtung der Forschungsergebnisse zu Mo-Si-Legierungen zeigt sich ein konsistentes Muster: eine anfänglich deutliche Reduktion der Massen und die Entstehung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Diese Effekte resultieren aus der Reaktion von  $\text{MoO}_3$  mit Wasser, die das Hydroxid  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  bildet (Gleichung 19), welches wiederum die Bildung einer zusammenhängenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht ermöglicht. Allerdings weisen die Befunde von Opila [32], Sooby Wood et al. [114], Opila und Hann [115], Opila und Jacobson [116] sowie Opila et al. [117, 118] darauf hin, dass diese schützende  $\text{SiO}_2$ -Schicht möglicherweise nicht beständig ist. Die wissenschaftliche Gemeinschaft ist sich weitgehend einig über die Bedeutung von  $\text{SiO}_2$ -bildenden Oxidschichten und die Auswirkungen einer wasserdampfhaltigen Umgebung, was die Notwendigkeit von extern aufgetragenen Schutzschichten nahelegt.

### 3.5 Schutzschichtsysteme

Für die Eignung eines Materials als Schutzschicht gegen Oxidation sind entscheidende Anforderungen zu stellen. Diese umfassen eine konstante Schutzwirkung gegen Oxidation, eine harmonische chemische Wechselwirkung mit dem Grundwerkstoff, eine zuverlässige Bindung an das Grundmaterial und minimale verbleibende Spannungen, die durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten erreicht werden, der dem des Grundmaterials entspricht (siehe Kapitel 2.3.1) [52, 53].

Im Kontext der Weiterentwicklung von Mo-Si-Legierungen wurde parallel zu der Steigerung der mechanischen Eigenschaften und der immanenten Oxidationsresistenz an Schutzbeschichtungen gearbeitet, wobei der Schwerpunkt auf der Bildung von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schichten lag [119]. Majumdar [120], Majumdar und Sharma [121] sowie Majumdar et al. [122] nutzten die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) und die Packzementation, um unterschiedliche, auf Mo-basierende Legierungen mit Si zu behandeln. Bei den Mo-Si-B-Legierungen bildete sich eine dichte, 60  $\mu\text{m}$  starke  $\text{MoSi}_2$ -Schicht, die nach der Behandlung in ein geschichtetes System aus MoB und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  überging, welches sowohl durch Interdiffusion als auch durch  $\text{MoSi}_2$  und eine dichte thermisch gewachsene  $\text{SiO}_2$ -Oxidschicht (TGO) nach 4 Stunden zyklischer Oxidation bei 1400 °C entstand. Die Beschichtung verbesserte zwar die Oxidationsbeständigkeit, zeigte aber Anfälligkeit für Rissbildung in der  $\text{MoSi}_2$ -Phase [120-122]. Bei Mo-Si-Ti-Legierungen wurde die Oxidationsbeständigkeit durch eine Interdiffusionszone (IDZ) aus  $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$  und einer Beschichtung aus  $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$  verbessert, ergänzt durch eine dichte  $\text{SiO}_2$ -TGO mit  $\text{TiO}_2$ -Whiskern, nach 70 Stunden bei 1300 °C [122].

Perepezko et al. [123] sowie Perepezko und Sakidja [31, 124] entwickelten Beschichtungen auf Basis von  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  für Mo-basierte Legierungen, einschließlich Mo-Si-B- und Mo-Si-Ti-Legierungen, durch Packzementation. Hierzu wurde eine Pulvermischung aus Si und B verwendet und eine etwa 50  $\mu\text{m}$  starke Beschichtung aus MoB und  $\text{MoSi}_2$  aufgebracht [125, 126]. Während Oxidationstests bei über 1000 °C bildete sich eine dichte  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schicht von etwa 10 bis 15  $\mu\text{m}$ , zusammen mit einer B-dotierten  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Schicht zwischen der initialen  $\text{MoSi}_2$ - und der MoB-Schicht, die aufgrund der parallelen Diffusion von Si aus der  $\text{MoSi}_2$ -Schicht in die Legierung resultierte [125]. Eine sich aus der MoB-Schicht entwickelnde  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ -Schicht diente als Si-Diffusionsbarriere und verringerte dadurch die Si-Verarmung in der Beschichtung, was schließlich zu einer verbesserten Oxidationsbeständigkeit führte [124, 125, 127]. Die Beschichtungen steigerten die Oxidationsbeständigkeit in einem Temperaturbereich von 800 °C bis 1700 °C [31].

Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von B zum System zu einer Sublimation von  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen über 1000 °C führt, was eine beschleunigte Zersetzung der B-reichen Phasen nach sich zieht und folglich den Schutz durch die Beschichtung mindert. Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C kehrt sich dieser Effekt um; ein höherer B-Gehalt senkt die Viskosität und begünstigt dadurch die schnelle Bildung einer schützenden Oxidschicht [31, 125, 128, 129].

Im Kontext der Mo-Si-Ti-Legierungen haben Schliephake et al. [74] die Bildung eines geschichteten Beschichtungssystems von etwa 120 µm Dicke untersucht, bestehend aus  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, in das Ti aus der Legierung diffundierte, nachdem die Proben einer oxidierenden Atmosphäre bis zu 500 Stunden bei 1200 °C ausgesetzt wurden.

Abseits von Packzementation wurden weitere Methoden zur erfolgreichen Abscheidung von Si-haltigen Oxidationsschutzschichten erkundet. Deng et al. [130] nutzten das Plasmaspritzen (Plasma Transferred Arc, PTA), um Schichten aus  $\text{Mo}_3\text{Si}$  mit eingelagerten  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Partikeln zu erhalten. Die Beimischung geringer Mengen an B und die resultierende Bildung einer  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schicht erhöhten die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen bis zu 1300 °C [130]. Im Vergleich zu CVD-Beschichtungen weisen PTA-Beschichtungen eine erhöhte Porosität auf, die einen Sauerstoffzutritt nach innen begünstigt und damit direkt zur Degradation der Oxidationsschutzschicht führt.

Auf dem Gebiet der Oxidationsschutzschichten für Mo-Si-B-Legierungen konnten mittels Magnetron-Sputtern Schichten aufgebracht werden [131-133]. Durch das Verfahren, welches Lange und Braun [131-133] anwendeten, entstanden amorphe Beschichtungen mit einer Dicke zwischen 5 und 10 µm auf Mo-Si-basierten Legierungen, die die Zusammensetzungen  $\text{Mo}_{37}\text{Si}_{15}\text{B}$  und  $\text{Mo}_{46}\text{Si}_{24}\text{B}$  aufwiesen. Diese Schichten bildeten eine oberste  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schicht aus und zeigten darunter eine Mikrostruktur, die  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MoB}$  enthielt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation verbesserte sich bis zu einer Temperatur von 1000 °C. Bei 1300 °C zeigte die Schicht allerdings eine beschleunigte innere Oxidation und eine Auflösung nach einer Dauer von 20 Stunden. Aufgrund der relativ dünnen Beschichtungen wurde die Lebensdauer der Oxidationsschutzschichten maßgeblich durch die Ausbreitung der Interdiffusionszone eingeschränkt. Durch das Aufbringen einer 2 µm dicken gesputterten  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ -Diffusionsbarriere, die zwischen die  $\text{MoSi}_2$ -Schicht mit einem  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -TGO und die Legierung eingebettet wurde, ließ sich der Oxidationsschutz verstärken [131]. Trotz einer gesteigerten Oxidationsbeständigkeit gegenüber der unbeschichteten Legierung führte das Schrumpfen der  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ -Schicht während der Kristallisation zu einem Versagen der Diffusionsbarriere, und Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Beschichtung und Legierung verursachten Verformungen und Risse, weshalb kristalline physikalische Gasphasenabscheidungsbeschichtungen (Physical Vapour Deposition, PVD) mehr erfolgversprechend sein dürften [131].

Die Untersuchung wasserdampffresistenter Beschichtungen für Mo-Si-basierte Legierungen beschränkte sich bisher auf Arbeiten von Perepezko und Harris [134], die eine  $\text{Mo}_{9}\text{Si}_{8}\text{B}$ -Legierung untersuchten. Bei einer Temperatur von 1300 °C wurde Wasserdampf für 6 bis 150 h bei einer Flussrate von 155 mL/min (Gasgeschwindigkeit = 0,51 cm/s) der Kammer zugeführt und die Proben oxidiert. Die mittels Packzementation aufgetragenen Beschichtungen bildeten eine  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schicht, eine mit B gesättigte  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Schicht, eine  $\text{MoB}$ -Schicht sowie eine obere  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ -Schicht [134].

In der Entwicklung von Umgebungsbarriereschichten (Environmental Barrier Coatings, EBC), die für konkurrierende Strukturwerkstoffe wie SiC/SiC-Keramikmatrixverbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composites, CMCs) von hoher

Bedeutung sind, spielen insbesondere Beschichtungen auf der Basis von Yb-Monosilikat (YbMS  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ) und Yb-Disilikat (YbDS  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), die auf Si-basierten Oxidationsschutzschichten aufgetragen werden, eine Schlüsselrolle. Erstmals führten Zhong et al. [135] die Anwendung eines dreilagigen Aufbaus aus Si/YbDS/YbMS ein, welcher mittels Luftplasmaspritzen (Air Plasma Spraying, APS) hergestellt wurde. Diese Untersuchung beinhaltet allerdings keine Evaluierung bezüglich der Beständigkeit gegen Wasserdampf und der Langzeitstabilität. Die Analysen enthüllten eine ausgeprägte Inhomogenität innerhalb der Beschichtungen in Bezug auf Dicke und chemische Zusammensetzung [135]. Richards und Wadley [136] sowie Richards et al. [137] zeigten ebenfalls eine Variation in der Dicke der Si- und YbMS-Schichten von bis zu 50 %.

Bakan et al. [138] erreichten eine deutlich höhere Homogenität in den Schichten aus gemischten YbMS/YbDS und Si, allerdings wiesen diese vertikale Risse auf, welche bezüglich der Stabilität gegenüber Wasserdampf als kritisch zu betrachten ist. Für YbDS in Wasserdampf wurde von Fritsch [139] eine Korrosionsrate von  $0,1 \mu\text{m/h}$  bei  $1200^\circ\text{C}$  und einer Strömungsgeschwindigkeit von  $100 \text{ m/s}$  festgestellt, was beträchtlich höher ist als der Wert von  $0,004 \mu\text{m/h}$ , der für dichte YbDS-Proben ermittelt wurde. Die Untersuchungen ergaben ferner, dass reine YbDS-Schichten eine Verringerung der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche in strömendem Wasserdampf erfahren und folglich nicht als Wasserdampfbarrieren geeignet sind [139]. Richards et al. [140] beobachteten ebenfalls eine Reduzierung der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche auf YbDS, was in einer porösen YbMS-Struktur resultierte. Zyklischer Einsatz in Wasserdampf-atmosphäre führte zu einer Ablösung der entstandenen YbMS-Struktur mit einer Porosität von etwa 80 % [140]. Im Gegensatz dazu zeigten YbMS-reiche Schichten nach Bakan et al. [138] eine gute Beständigkeit in strömendem Wasserdampf.

Garcia et al. [141-143] untersuchten gemischte YbMS/YbDS-Beschichtungen auf Si-Beschichtungen, die ebenfalls mittels APS aufgebracht wurden. Innerhalb der Schichten wurden die metastabilen Phasen  $\text{X1-Yb}_2\text{SiO}_5$  und  $\alpha\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  identifiziert. Im Allgemeinen wurde die Porosität der mittels APS aufgetragenen Schichten als unbrauchbar für den Einsatz in EBC-Anwendungen angesehen [141-143]. Leisner [144] demonstrierte, dass durch PVD reine YbDS-Schichten auf einer Si-Beschichtung durch reaktives Sputtern erzeugt werden können. Diese Schichten waren anfangs dicht, amorph und homogen, entwickelten jedoch nach der Kristallisation Nanoporen. Nach 1000 Stunden der zyklischen Erprobung bei  $1200^\circ\text{C}$  waren vertikale Risse und Porenbildung erkennbar. Ein langsamerer Zuwachs der darunter liegenden aus  $\text{SiO}_2$  bestehenden thermisch gewachsenen Oxidschicht wurde festgestellt. Die maximale Schichtdicke war aufgrund dieser Einschränkungen deutlich auf  $15 \mu\text{m}$  bis  $20 \mu\text{m}$  begrenzt [144].

## **4 EXPERIMENTELLE METHODEN UND UNTERSUCHTE WERKSTOFFE**

Experimentelle Untersuchungen wurden an Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen mit und ohne Beschichtungen mittels moderner Methoden durchgeführt. Sowohl die Probenherstellung, Probenpräparation und Untersuchungsmethoden (Kapitel 4.1) als auch die Werkstoffe (Kapitel 4.2) werden im Folgenden vorgestellt.

### **4.1 Experimentelle Untersuchungsmethoden**

#### **4.1.1 Probenherstellung**

Die untersuchten Legierungen wurden für diese Arbeit im Rahmen des DFG-Verbundprojekts „Integratives Design von neuartigen Mo-Si-Legierungen und Schutzschichten für Hochtemperaturanwendungen“ am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durch Lichtbogenschmelzen (Vakuumlichtbogenofen AM 0.5 der Firma Edmund Bühler GmbH) aus elementaren Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Reinheit der Rohstoffe Si, Mo, Ti, B und Fe betrug jeweils 99,99, 99,95, 99,8, 99 und 99,99 % und wurden entsprechend der gewünschten Legierungszusammensetzung eingewogen und gemischt. Der Schmelzvorgang wurde unter einer hochreinen Ar-Atmosphäre von 600 mbar durchgeführt. Die erzeugten Barren wurden zur Homogenisierung der Legierung mindestens fünfmal in eine Knopfform und einmal zum Schluss in eine Quaderform umgeschmolzen und zwischen jedem Schmelzschrift in einer wassergekühlten Cu-Form gewendet. Dieses Verfahren führte zu einem Gewicht von 100 bis 150 g pro Quaderform. Zur Stabilisierung und Homogenisierung des Gefüges, wurden die Legierungen Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B 100 h bei 1600 °C, Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B 200 h bei 1300 °C und Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe 150h bei 1600 °C und 100 h bei 1400 °C in Ar-Atmosphäre wärmebehandelt (mit Ausnahme der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti) und langsam im Ofen abgekühlt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten des Ofens betrugen 250 K/h. Detaillierte Angaben zur Legierungsherstellung sind in Ref. [30, 78-81] zu finden.

Die untersuchten beschichteten Legierungen wurden im Rahmen des DFG-Verbundprojektes am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) beschichtet. Die Proben wurden für den Beschichtungsprozess in den Abmessungen von etwa  $2 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$  drahterodiert. Vor der Beschichtung wurde die Probenoberfläche zunächst in einer Vibrationspoliermaschine vorbereitet und anschließend bis zu einer Körnung von 1200 geschliffen. Anschließend wurde ein Ätzprozess durchgeführt, um die Oberflächen der Legierungen zu reinigen. Zwei Magnetron-Sputterbeschichtungsanlagen vom Typ Z400 2Z/RF und die IMPAX 1000 HT (Systec Vacuum Coating Systems GmbH), kamen für die Herstellung der Beschichtungssysteme zum Einsatz. Die verwendeten Targets, Mo, Si und Yb, stammen von Evochem Advanced Materials GmbH und Sindlhauser Materials GmbH und haben eine Reinheit von über 99 %. Die Haftvermittlerschicht wurde bei einer Abscheiderate von etwa 0,9  $\mu\text{m/h}$ , einer Temperatur von 550 °C und einer Spannung von 50 V aufgebracht. Dabei wurde ein Mo- und ein Si-Target verwendet. Die auf der Haftvermittlerschicht aufgebraute Si-Schicht wurde bei einer Abscheiderate von etwa 1,6  $\mu\text{m/h}$ , einer Temperatur von 150 °C und einer Spannung von 100 V aufgebracht. Dabei

wurde ein Si-Target verwendet. Die auf der Si-Schicht aufgebrachtn Yb-Schichten wurden bei einer Abscheidetemperatur von 150 °C aufgebracht. Zur Erzeugung der Yb-Silikate wurde reaktives Sputtern angewandt, wobei Sauerstoff sorgfältig zugeführt wurde, um eine signifikante Targetvergiftung zu vermeiden. Die Prozesssteuerung erfolgte über die Einstellung der Targetleistung. Die Pulsfrequenz betrug 40 kHz mit einer dazwischenliegenden Rücklaufzeit von 6  $\mu$ s. Die gepulste Gleichstromversorgung unterdrückt Lichtbögen und kann bevorzugt Oxide entfernen, wenn lokale Vergiftung auftritt, was bei langen Beschichtungsprozessen vorteilhaft ist. Der Ar-fluss wurde auf 200 cm<sup>2</sup>/min eingestellt. Dabei wurde ein Yb- und ein Si-Target verwendet. Detaillierte Angaben zum Beschichtungsprozess sind in Ref. [34, 83-86] zu finden.

In Kapitel 4.2 (Tabelle 2) ist eine Übersicht aller untersuchten Legierungen mit und ohne Beschichtungen sowie der chemischen Zusammensetzungen, Wärmebehandlung und Phasenanteile dargestellt.

Um den Einfluss des Oxidationsverhaltens durch die Bildung von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> zu untersuchen, wurden zusätzlich Experimente an reinem Si und Ti durchgeführt, um deren Auswirkungen separat analysieren zu können.

#### 4.1.2 Probenpräparation

Die Vorbereitung der Proben für die Untersuchungen gliedert sich in zwei Hauptbereiche: Die Vorbereitung für Hochtemperaturexperimente und die Vorbereitung für die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie. Es ist zu erwähnen, dass die beschichteten Proben keine weitere Präparation nach der Herstellung und Lieferung benötigten, weshalb die Vorbereitung für die Hochtemperaturexperimente entfällt.

Für die Anwendung in thermogravimetrischen Analysen müssen die gelieferten Legierungsquader zunächst spezifisch präpariert werden. In einem ersten Schritt wurden mittels Drahterodieren von der mechanischen Werkstatt der Universität Siegen, entsprechende Probenstücke mit den Maßen 5 x 7,5 x 2 mm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Diese Proben wurden daraufhin mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 1200 in eine rechteckige Form gebracht. Um Randeffekte durch die Kanten und Ecken zu minimieren, wurden diese abgerundet. Anschließend wurden die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol für 2 min gereinigt. Es ist essentiell, dass die Proben eine präzise rechteckige Form aufweisen, um eine exakte Oberflächenberechnung zu ermöglichen, da die Massenänderung auf die Oberfläche bezogen wird um die spezifische Massenänderung zu erhalten. Dafür wurden die Proben vor der Reinigung mittels digitaler Schieblehre vermessen und die Parallelität mit einem optischen Mikroskop (DM6 von LEICA) überprüft. Ab Kapitel 5 wird sich Ausschließlich auf die spezifische Massenänderung bezogen, welche aber zur einfacheren Darstellung weiterhin als Massenänderung bezeichnet wird.

In kontinuierlichen thermogravimetrischen Experimenten wurden die Proben mit einem Pt-Draht von 0,2 mm Dicke umwickelt und an einen Pt-Haken in das Testgerät eingehängt. Für die Analyse von ausgewählten Proben in gesonderten Tests wurden diese in einem Hochtemperatur-Ofen der Marke Nabertherm (LHT 08/16) auf einem mit Pt umspinnenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikträger positioniert, um eine Oxidation durchzuführen. Dies diente dazu, chemische Interaktionen zwischen dem Keramikträger und der Probe zu vermeiden.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden sowohl an den oxidierten Oberflächen der Proben als auch an zerkleinerten Proben für mikrostrukturelle Analysen durchgeführt. Für letzteres wurden die Proben mit einem Mörser fein zermahlen. Das resultierende Pulver wurde auf eine Partikelgröße von 40  $\mu\text{m}$  gesiebt, um es genauer zu analysieren.

Für die mikrostrukturelle Untersuchung sowohl oxidierten als auch nicht oxidierten Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden Querschliffe hergestellt. Um diese zu erhalten, erfolgte eine mehrstufige Vorbereitung. Bei oxidierten Proben wurde zunächst eine leitfähige Au-Schicht mittels PVD aufgedampft, um die Oxidschicht zu schützen, gefolgt von einer galvanischen Verkupferung und einer zusätzlichen Umhüllung in Aluminiumfolie. Sowohl die oxidierten als auch die nicht oxidierten Proben wurden in ein aushärtendes Acrylharz mit Kupferbeimischung eingebettet, um eine ebene Schliffoberfläche zu gewährleisten, und anschließend mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 bearbeitet. In einem finalen Schritt wurden die Proben mit einer  $\text{SiO}_2$ -Partikelsuspension (OPS) bis zu einer Oberflächenqualität von 0,05  $\mu\text{m}$  für 2 h vibrationspoliert, danach mittels Ethanol und Präzisionswischtüchern von verbleibenden  $\text{SiO}_2$ -Partikeln befreit, aus dem Harz herausgelöst und erneut mit Ethanol gereinigt sowie am REM-Probenhalter mittels Silberleitlack befestigt.

Für die Herstellung von Proben für die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung im Nanometerbereich wurden mittels des FEI-Helios-Nanolab-600-Dualstrahl-Systems TEM-Lamellen mit einer Größe von 10 x 15  $\mu\text{m}^2$  aus ausgewählten Bereichen der Proben unter Einsatz eines fokussierten  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahls herausgeschnitten. Die Lamellen wurden anschließend mit einem Mikromanipulator, der mit einer Mikronadel ausgestattet war, auf einen TEM-Cu-Halter übertragen und dort durch Abscheiden von Pt fixiert. Die weitere Präparation der TEM-Lamellen für die mikroskopische Analyse erfolgte durch Dünnen bei einer Anpassung der Beschleunigungsspannungen im Bereich von 2 bis 30 kV, abhängig von der Dicke der Lamellen.

Um Verunreinigungen während der TEM-Analysen zu vermeiden, wurden alle TEM-Lamellen vor der Untersuchung im Plasma Cleaner NanoClean Modell 1070 von FISCHIONE Instruments gereinigt. Hierbei kam eine Leistungseinstellung von 80 % zur Anwendung, wobei ein Gasgemisch aus 10 %  $\text{O}_2$  und 90 % Ar verwendet wurde. Die Reinigungsdauer betrug 150 Sekunden.

#### **4.1.3 Thermogravimetrie**

In den vorliegenden Untersuchungen wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) eingesetzt, die nach dem Prinzip der kontinuierlichen Gewichtsüberwachung funktionieren. Diese Methode erlaubt es, die Veränderung der Massen während des gesamten Oxidationsprozesses zu verfolgen, was in einer Massenänderungskurve resultiert, die die Masseänderung in Relation zur Oxidationsdauer darstellt. Die Massenänderung resultiert aus einer Kombination von Reaktionen, die einerseits auf der Bildung von festen Oxiden und der damit verbundenen Sauerstoffaufnahme und andererseits auf der Entstehung flüchtiger Oxide, dem Verlust von Substratmaterial, basieren.

Die verwendete thermogravimetrische Anlage wurde von TA Instruments (ehemals Rubotherm<sup>TM</sup>) entwickelt. Diese Anlage erfasst die Massenänderungen mittels einer Magnetfeldwaage. Abbildung 10 zeigt eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips. Ein signifikantes Charakteristikum dieses Messsystems besteht in der vollständigen Isolation der Waage von der Reaktionskammer sowie dem umliegenden Medium. Diese räumliche Trennung dient dem Schutz vor potenziellen Schädigungen, wie korrosiven Angriffen auf die Bauteile der Waage. Zusätzlich wird durch diese Anordnung die Vermeidung einer Verfälschung der Messdaten gewährleistet, die durch die Kondensation flüchtiger Korrosionsprodukte auf den Komponenten des Messsystems entstehen könnte. Die Magnetfeldwaage arbeitet mit einer Präzision von  $10^{-6}$  g, und die Massenänderung wird durch Änderungen im Magnetfeld erfasst. Die Anlage ermöglicht sowohl isotherme als auch thermozyklische Experimente durch ihre umfassende Steuerung. Zusätzlich ermöglicht diese Anlage die Einstellung komplexer Gasgemische in der Probenkammer. Vor dem Eintritt des Gases in die thermogravimetrische Anlage wird es durch ein beheiztes Wasserbad geleitet, wodurch es Wasserdampf aufnimmt. Als Trägergas der alls feucht gekennzeichneten Versuche wird eine Mischung aus Ar-10N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> (Mol. %) verwendet und mit einer Flussrate von 6 l/h durch das Wasserbad in die Probenkammer geleitet wird. Zur Einstellung eines spezifischen Wasserdampfgehalts in der Probenkammer wird das Wasserbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, die aus einer Dampfdrucktabelle für Wasser entnommen wird. Um beispielsweise einen Wasserdampfgehalt von 10 % zu erreichen, wird das Wasserbad auf 46 °C erwärmt und das Gas fließt mindestens 2 Stunden lang vor Versuchsbeginn in die Probenkammer, um einen stationären Zustand zu erreichen. Der Gasfluss während der Oxidationsexperimente wurde konstant gehalten.

Um die Reproduzierbarkeit der thermogravimetrischen Analysen sicherzustellen, wurden pro Versuchsbedingung jeweils zwei Experimente durchgeführt.

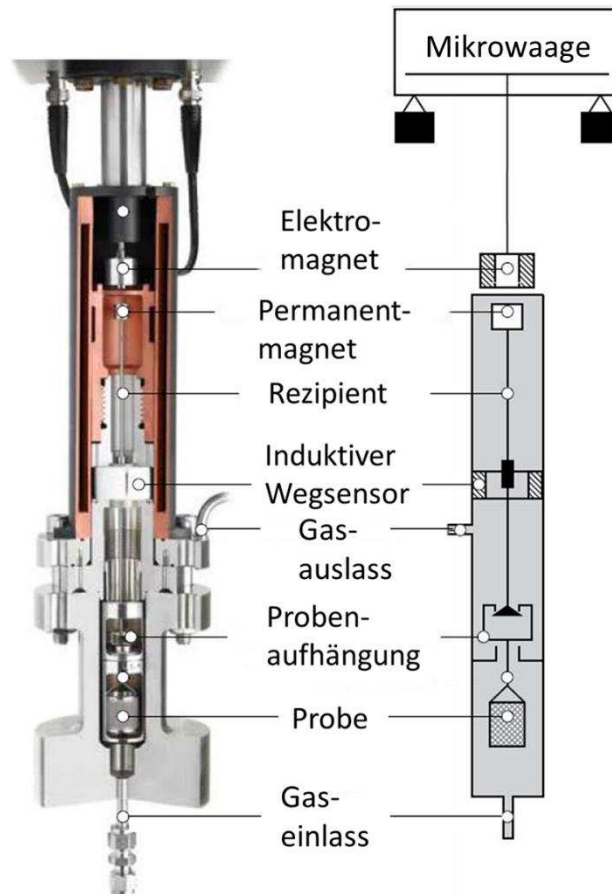


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Thermogravimetriesystems mit Magnetschwebethermowaage von TA Instruments [145].

#### 4.1.4 Röntgendiffraktometrie

Das Röntgendiffraktometer wird für die qualitative und quantitative Analyse kristalliner Phasen eingesetzt. Dies basiert auf der Erkennung charakteristischer Beugungsreflexe, die mit Referenzdaten aus Datenbanken abgeglichen werden. Die spezifischen Beugungswinkel geben Aufschluss über die vorhandenen Phasen. Die Generierung von Röntgenstrahlen beginnt mit der Freisetzung von Elektronen von einer Kathode durch eine angelegte Spannung. Diese Elektronen werden beschleunigt und treffen auf eine Anode. Ein kleiner Teil der dabei freigesetzten Energie wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Nach ihrer Erzeugung interagieren die Röntgenstrahlen mit den Elektronen in einem Kristallgitter der Probe, was zu Beugungsphänomenen führt, somit zur Ablenkung der Röntgenstrahlen. Ein Detektor detektiert diese abgelenkten Strahlen, und aus den Beugungsmustern können Schlüsse auf die atomare Struktur der Kristalle gezogen werden. Das Verständnis der Beugung an Kristallen erfordert die Kenntnis der grundlegenden Gleichung der Röntgendiffraktometrie. Die von W. L. Bragg formulierte Braggsche Gleichung liefert eine geometrische Deutung der Röntgenbeugung. Röntgenstrahlen treffen unter einem bestimmten Winkel, dem sogenannten Glanzwinkel  $\theta$ , auf eine Kristallebene. Im kernnahen Bereich werden Strahlen unter demselben Winkel reflektiert. Wenn Strahlen auf tiefer gelegene Kristallebenen treffen und dort reflektiert werden, überlagern sie sich. Unterschiedliche Weglängen der Teilstrahlen führen zu Phasenverschiebungen. Nur wenn

die Differenz der Weglängen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist, kommt es zu einer Verstärkung der Strahlung. Andernfalls wird sie abgeschwächt oder ausgelöscht [146]. Diese Beziehung wird in Gleichung 20 dargestellt.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (20)$$

Die Braggsche Gleichung verknüpft den Glanzwinkel  $\theta$  mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und der Wellenlänge  $\lambda$  und ermöglicht die Interpretation verschiedener Beugungsmuster [146].

Das in dieser Arbeit verwendete Röntgendiffraktometer ist ein Philips X'Pert Pro MPD-Vollschutz-Röntgendiffraktometer von Malvern Panalytical (früher als Philips Panalytical bekannt) in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem Theta-Theta-Goniometer. Abhängig von der Röntgenquelle wird das Gerät mit spezifischen Spannungs- und Stromwerten betrieben. Im betrachteten Fall kam eine Kupferröhre zum Einsatz, die mit einer Spannung von 45 kV und einer Stromstärke von 40 mA im 2 $\theta$ -Bereich von 20° bis 90° und einer Schrittweite von 0,005° sowie einer Zählrate von 4s je Schritt betrieben wurde. Zur Fokussierung des Röntgenstrahls wurden Divergenzblenden von ½" und ¼" genutzt. Die vom Material reflektierten Strahlen werden von einem Siliziumwafer (Halbleiterdetektor X'Celerator) aufgenommen, der eine hohe Auflösung und schnelle Verarbeitung ermöglicht.

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert die Intensitätsmuster elastisch gestreuter Röntgenstrahlen und präsentiert diese als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$  in einem Diffraktogramm. Bei Erfüllung der Braggschen Bedingungen werden in diesem Diffraktogramm charakteristische Beugungsreflexe sichtbar.

Die Auswertung der Beugungsdiagramme kann automatisch mit der JCPDS-Datenbank aus der Software PANalytical X'Pert HighScore Plus 4.1, die über eine erweiterbare Datenbank verfügt, oder manuell durch den Abgleich mit Online-Datenbanken (der anorganischen Strukturdatenbank ICSD (engl. Inorganic Crystal Structure Database) des Karlsruher Fachinformationszentrums) erfolgen.

#### 4.1.5 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht eine umfassende Analyse in Bezug auf Morphologie, chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und Oxidationszustände von Materialien. In Elektronenmikroskopen werden Elektronen aus einer Kathode emittiert und in Richtung einer Anode beschleunigt. Die kürzere Wellenlänge dieser beschleunigten Elektronen im Vergleich zu Lichtwellen führt zu einer deutlich höheren Auflösung als in der Lichtmikroskopie. Es gibt grundsätzlich zwei Hauptformen der Elektronenmikroskopie: die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die vorrangig für Oberflächenabbildungen eingesetzt wird, und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der Elektronen durch die Proben hindurchgesendet werden.

#### 4.1.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Das REM dient der Untersuchung sowohl glatter als auch rauer Oberflächenstrukturen. Ein schematischer Aufbau eines REM ist in Abbildung 11 dargestellt. Dieses Instrument ermöglicht verschiedene Arten von Bildaufnahmen, die entweder durch Sekundärelektronen (SE) oder Rückstreuelektronen (BSE) (engl. Backscattered Electrons) generiert werden. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Untersuchung der Phasenbildung und -verteilung, wofür der BSE-vCD-Modus verwendet wurde. Der vCD-Detektor ermöglicht einen hohen Bildkontrast bei niedriger Beschleunigungsspannung. Rückstreuelektronen entstehen, wenn die Elektronen auf die Probenoberfläche treffen und von dort elastisch zurückgestreut werden. Diese reflektierten Elektronen werden dann von einem Detektor erfasst und analysiert. Der Kontrast (sog. Z-Kontrast mit Z = Ordnungszahl der Elemente) in diesem Modus wird durch die Ordnungszahl der Atome beeinflusst. Atome mit einer höheren Ordnungszahl streuen mehr Elektronen zurück und erscheinen daher heller im Bild. Somit können Rückschlüsse auf die chemischen Natur der Oberfläche geschlossen werden [147].

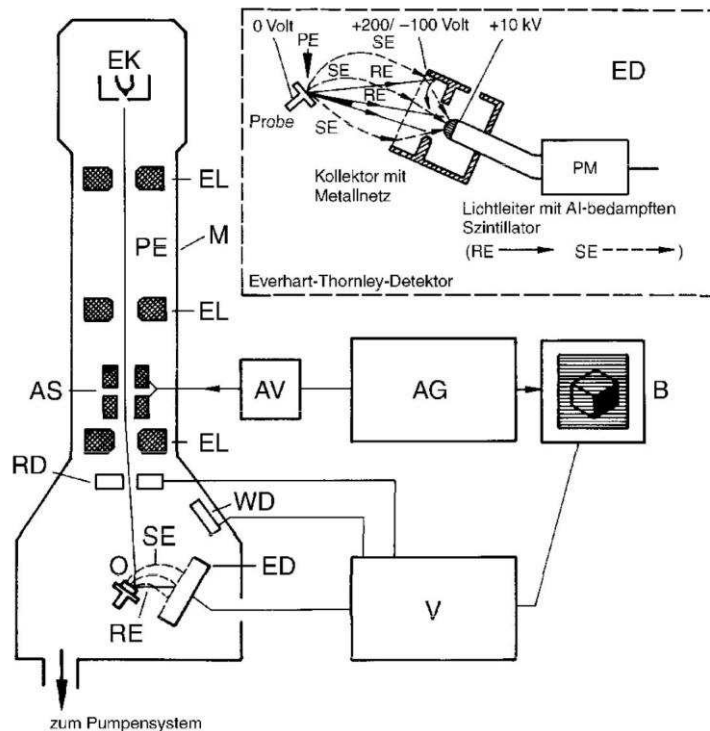


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines REM mit 3 Elektronenlinsen [147].

Für die Visualisierung des Materialkontrasts wurden in dieser Arbeit bei sämtlichen REM-Querschliffaufnahmen die BSE-Detektoren verwendet. Die Messung der Schichtdicke der Oxide sowie die Ermittlung der Phasenvolumenanteile basierten auf der Analyse von BSE-REM-Bildern. Unter der Annahme, dass die untersuchten Materialien isotrop und isometrisch sind, lässt sich der Flächenanteil nach der Bildbinarisierung direkt in Volumenanteile umrechnen. Für die quantitative Auswertung jedes Bildes wurden etwa 20 Messungen vorgenommen, wobei die Analyse mittels der Bildverarbeitungssoftware ImageJ erfolgte.

Neben den oben genannten Methoden steht für die Elementanalyse der EDX-Modus (engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) zur Verfügung. Diese Technik misst Röntgenphotonen, die für bestimmte Elemente spezifisch sind, und ermöglicht dadurch eine sowohl qualitative als auch quantitative Darstellung der chemischen Zusammensetzung eines Materials. Der EDX-Modus ist für diese Arbeit unverzichtbar, da er es ermöglicht, die Zusammensetzung und den Aufbau der Oxidschicht genau zu bestimmen.

Für die detaillierte Untersuchung der Mikrostruktur und der Oxidschichten wird das Feldemissions-Zweistrahlergerät Helios Nanolab 600 von Thermofischer eingesetzt, welches im Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen zur Verfügung steht und mit einem EDS-Detektor (SD-Detektor, engl. Silicon Drift-Detector) von EDAX ausgestattet ist. Das Gerät ist zusätzlich mit einer Gallium-Ionenquelle der Serie Fisher4 ausgestattet. Durch den Einsatz eines fokussierten Gallium-Ionenstrahls (FIB) war es möglich, Material aus spezifischen Bereichen der Oxidschichten selektiv zu entfernen. Diese Technik ermöglichte die Herstellung und Extraktion von TEM-Lamellen aus den besonders interessanten Zonen der Oxidschichten und die Präparation von elektronentransparenten Proben für detaillierte Analysen im TEM.

#### **4.1.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie**

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht die Analyse elektronendurchlässiger Proben (dünner als 100 nm) mittels hochenergetischer Elektronen, wodurch im Vergleich zur REM eine gesteigerte Auflösungsleistung bis in den atomaren Bereich (0,1 nm) erreicht wird. Die TEM-Technik erlaubt sowohl die Abbildung mittels eines parallelen Elektronenstrahls (klassische TEM) als auch einen rasternden Modus (STEM) (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy), bei dem die Probe mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abgetastet wird.

Bei der Durchstrahlung kristalliner Proben im TEM-Modus entsteht durch elastisch gestreute Elektronen ein Beugungskontrast. Der dabei resultierende Kontrast wird hauptsächlich durch das Kristallgitter, Gitterdefekte und die Kornorientierung bestimmt. Die Intensität der Streuung ist abhängig von der Ausrichtung des Kristallgitters relativ zum Primärelektronenstrahl. Zur Untersuchung der Kristallstruktur wurde die Feinbereichsbeugung (engl. Selected Area Diffraction SAD) eingesetzt, die auf der Interferenz von Elektronen mit den Kristallebenen basiert.

Im High Angle Annular Dark Field (HAADF)-STEM-Modus werden unter großem Winkel gestreute Elektronen detektiert, wodurch Z-Kontrast-Abbildungen entstehen. Die Streuwahrscheinlichkeit hängt sowohl von der durchschnittlichen Ordnungszahl der Atome in der Probe als auch von der Probendicke ab. Daher enthalten HAADF-STEM-Bilder Informationen über die lokale chemische Zusammensetzung sowie Dickenkontraste.

Zur Bestimmung der Ionisationszustände der Kationen in Oxiden wurde die Electron Energy-Loss Near-Edge Structure (ELNES) der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) genutzt. EELS misst den spezifischen Energieverlust der Primärelektronen infolge inelastischer Streuung an der Probe. EELS-Spektren zeigen die Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit vom Energieverlust. ELNES analysiert den Energieverlustbereich von circa 50 eV ab der Ionisationskante,

wobei charakteristische Intensitätsmuster oder Verschiebungen des Ionisationspeaks Aufschluss über den Oxidationszustand der Elemente geben. Für nähere Informationen wird auf die Ref. [148, 149] verwiesen.

Im Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen stand für die Untersuchungen in dieser Arbeit ein TEM vom Typ FEI Talos F200X von Thermofisher GmbH zur Verfügung. Dieses Gerät, ausgestattet mit einer Schottky-X-FEG-Elektronenquelle und betrieben bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, ist mit mehreren Detektoren für STEM-Bildgebung, einem Super-X-EDX-Detektorsystem und einem Gatan Continuum ER-Spektrometer ausgestattet. Die Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung der Oxide wurden mittels HAADF-STEM in Kombination mit STEM-EDX analysiert. EELS-Messungen erfolgten unter Verwendung eines GIF Continuum ER Systems von Gatan Inc. (Verhältnis Konvergenz zu Öffnungswinkel etwa 2).

Insbesondere wurden die Spektren der M-Kanten von Mo (Mo-M<sub>3,2</sub>), der L-Kanten von Fe (Fe-L<sub>3,2</sub>) und Ti (Ti-L<sub>3,2</sub>), der K-Kante von O (O-K) und von Si (Si-K), sowie der Oxide die auf den Legierungen gebildet wurden, mittels der entsprechenden TEM-Lamellen aufgenommen. Der Oxidationszustand der gebildeten Oxide wurde durch Vergleich mit Referenzspektren der reinen Oxide TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> identifiziert. Während TiO<sub>2</sub>, wie in Ref. [150] beschrieben, als Pulver untersucht wurde, wurde SiO<sub>2</sub> auf reinen Si-Proben bei 1200 °C für 100 Stunden gebildet und anschließend untersucht. Die Werte für MoO<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden aus der internen Datenbank von DigitalMicrograph entnommen. Für die Untersuchung der Mo-M<sub>3,2</sub>-Kante wurden Aufnahmen im höheren Energieverlustbereich (Core-Loss-Region) zwischen 350 und 450 eV durchgeführt. Die Fe-L<sub>3,2</sub>-Kante wurde im Bereich von 650 bis 750 eV erfasst. Zur simultanen Erfassung der Ti-L<sub>3,2</sub>- und O-K-Ionisationskanten wurde der Core-Loss-Bereich auf 450 bis 550 eV justiert. Parallel dazu wurden die O-K- und die zugehörigen Si-K-Ionisationskanten in den Energieverlustbereichen von 500 bis 600 eV sowie 1800 bis 1900 eV aufgenommen. Die Aufzeichnung all dieser Spektren erfolgte mit einer Dispersionseinstellung von 0,05 eV/Kanal.

Zusätzlich zu den Messungen in den höheren Energieverlustbereichen wurde im Dual-EELS-Modus auch der Bereich der niedrigeren Energieverluste (Low-Loss-Region) einschließlich des Zero-Loss-Peaks (ausschließlich elastisch gestreute Elektronen) erfasst. Diese Aufnahmen dienten der Kalibrierung des EELS-Spektrums sowie der Bestimmung der relativen Dicke der TEM-Proben ( $\lambda / t = 0,3 - 0,5$  für alle TEM-Lamellen).

Die Referenz-EELS-Spektren werden im Ergebnisteil (Kapitel 5.1.4.3.3, 0 und 5.2.2.2) präsentiert und direkt mit den auf den Legierungen gebildeten Oxiden verglichen.

## 4.2 Untersuchte Werkstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe wurden im Rahmen des DFG-Verbundprojektes wie in Kapitel 4.1.1 erläutert hergestellt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Legierungszusammensetzungen, die angewendeten Wärmebehandlungen und die Phasenanteile der verwendeten Werkstoffe.

Tabelle 2: Zusammensetzung [At.%], Wärmebehandlung (WB), Phasenanteile [Vol.%] und Beschichtung vom Substrat ausgehend der untersuchten Legierungen.

| Legierung<br>[At.%]                                                                 | WB                                   | Phasenanteile der untersuchten Legierungen<br>[Vol.%] |                                         |                                          |                                         |                            | Beschichtung                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                     |                                      | Mo <sub>MK</sub>                                      | T1                                      | T2                                       | D8 <sub>8</sub>                         | A15                        |                                                                                                                                        |
|                                                                                     |                                      |                                                       | (Mo,Ti) <sub>5</sub><br>Si <sub>3</sub> | (Mo,Ti) <sub>5</sub><br>SiB <sub>2</sub> | (Ti,Mo) <sub>5</sub><br>Si <sub>3</sub> | (Mo,Ti) <sub>3</sub><br>Si |                                                                                                                                        |
| <b>Mo9Si8B</b><br>Abb. 12 (a)                                                       | 1600 °C<br>100h                      | 55                                                    | -                                       | 30                                       | -                                       | 15                         | -                                                                                                                                      |
| <b>Mo12,5Si8,5B</b><br><b>27,5Ti2Fe</b><br>Abb. 12 (b)                              | 1600 °C<br>150h +<br>1400 °C<br>100h | 50                                                    | 40                                      | 10                                       | -                                       | -                          | -                                                                                                                                      |
| <b>Mo21Si34Ti</b><br><b>0,5B</b><br>Abb. 12 (c)                                     | 1300 °C<br>200h                      | 40                                                    | 60                                      | -                                        | -                                       | -                          | -                                                                                                                                      |
| <b>Mo20Si52,8Ti</b><br>Abb. 12 (d)                                                  | -                                    | 55                                                    | -                                       | -                                        | 45                                      | -                          | -                                                                                                                                      |
| <b>Mo12,5Si8,5B</b><br><b>27,5Ti2Fe +</b><br><b>Beschichtung</b><br>Abb. 13 (a)/(c) | 1600 °C<br>150h +<br>1400 °C<br>100h | 50                                                    | 40                                      | 10                                       | -                                       | -                          | Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> - Si<br>+<br>Si                                                                                        |
| <b>Mo20Si52,8Ti</b><br><b>+ Beschichtung</b><br>Abb. 13 (b)/(d)                     | -                                    | 55                                                    | -                                       | -                                        | 45                                      | -                          | Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> - Si<br>+ Si<br>+ Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>+ Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> |

Um ein umfassendes Grundverständnis über den Einfluss der Legierungskomponenten und der applizierten Schutzschichten auf das Oxidationsverhalten sowohl in trockenen als auch in feuchten Umgebungen zu erlangen, ist die Untersuchung einer breiten Palette von Legierungen mit variierenden Eigenschaften unerlässlich. Dabei offenbaren bestimmte Legierungen Probleme mit Pesting bei niedrigeren Temperaturen, während andere in einem weiten Temperaturbereich unter trockenen Bedingungen gute Beständigkeit zeigen, die sich jedoch unter feuchten Bedingungen verändert (Erläuterung in Kapitel 5). Eine

Standard-Mo-Legierung ( $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ ), die seit Jahrzehnten erforscht wird, dient hierbei als Basis und wird in Relation zu den neuentwickelten Legierungen von Obert und Schliephake ( $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$  und  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ ) gesetzt [4, 6, 83]. Die charakteristischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen werden nachfolgend nach der angegebenen Wärmebehandlung kurz beschrieben.

In Abbildung 12 (a) wird die dreiphasige  $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung dargestellt. Diese Legierung wird charakterisiert durch die helle krz  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ -Phase mit dem Strukturtyp  $\text{Im}3\text{m}$ , die etwas dunklere kubische  $\text{A}_{15}$ -Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und dem Strukturtyp  $\text{Pm}3\text{n}$ , sowie die markant dunklere tetragonale ( $\text{D}8\text{m}$ )  $\text{T}_2$ -Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und dem Strukturtyp  $\text{I}4/\text{mcm}$ . Aufgrund des höheren Schmelzpunkts vom  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  im Vergleich zu den intermetallischen Phasen, kristallisiert der  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  zuerst aus, wodurch ein inhomogenes, grobkörniges Gefüge mit  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ -Inseln entsteht [73]. Die  $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung zeigt diese Grobkörnigkeit in einer dendritischen, baum- oder strauchartigen Struktur.

In Abbildung 12 (b) wird die dreiphasige  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung vorgestellt, in der die Mikrostruktur der drei unterschiedlichen Phasen –  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  (hell), tetragonale ( $\text{D}8\text{m}$ )  $\text{T}_1$ -Phase mit der Stöchiometrie  $(\text{Mo},\text{Ti})_5\text{Si}_3$  und dem Strukturtyp  $\text{I}4/\text{mcm}$  (mittelgrau) sowie  $\text{T}_2$  (dunkelgrau) – hervorgehoben wird [4, 73]. Auch hier zeigt sich ein relativ grobes, aber homogen verteiltes Gefüge.

Abbildung 12 (c) präsentiert die zweiphasige  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ -Legierung mit einer feinkörnigen eutektoiden Mikrostruktur aus  $\text{T}_1$  (dunkel), eingebettet in eine  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ -Matrix (hell) [6, 30].

In Abbildung 12 (d) wird die zweiphasige  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung mit der hellen  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ -Phase sowie der dunkleren hexagonalen  $\text{D}8_8$ -Phase (Strukturbericht  $\text{D}8_8$ ) mit der Stöchiometrie  $(\text{Ti}, \text{Mo})_5\text{Si}_3$  und dem Strukturtyp  $\text{P}6_3/\text{mcm}$  dargestellt. Diese Legierung weist eine feine eutektische und verflochtene Struktur auf [6, 30, 82].

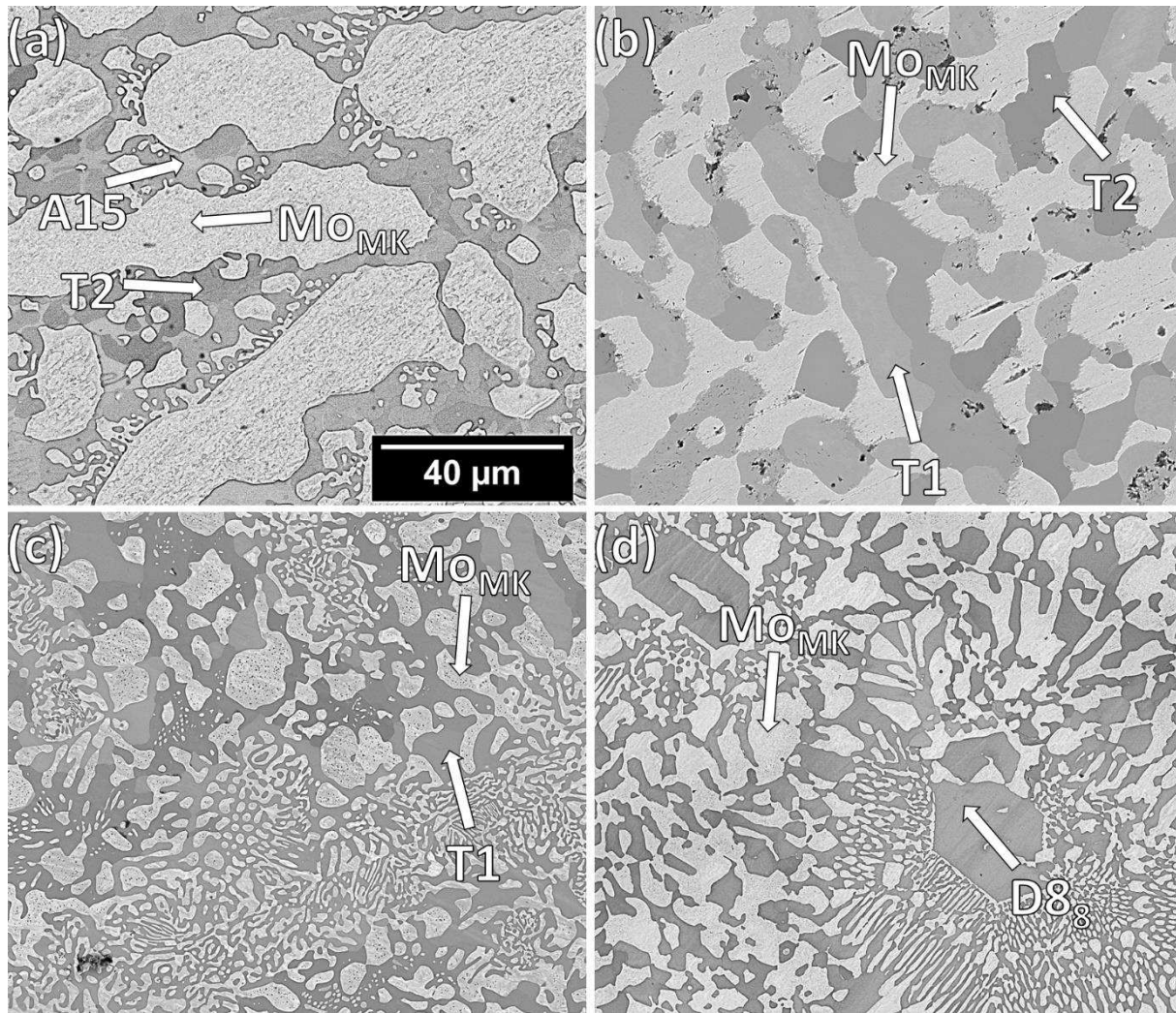


Abbildung 12: REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur der (a) Mo9Si8B-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C/100 h, (b) Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C/150 h + 1400 °C/100 h, (c) Mo21Si34Ti0,5B-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1300 °C/200 h und (d) Mo20Si52,8Ti-Legierung ohne Wärmebehandlung. Alle Aufnahmen wurden bei einer 2000-fachen Vergrößerung aufgenommen.

In Abbildung 13 dargestellte beschichtete Legierungen zeigen hinsichtlich ihres Substratmaterials keine mikrostrukturellen Unterschiede zu den in Abbildung 12 dargestellten Legierungen. Die beschichtete Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung (Abbildung 13 (a)) weist eine etwa 6 µm dicke Haftvermittlerschicht zur Verbesserung der Haftung der äußeren Si-Schicht auf. Eine zusätzliche Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der oxidationsschützenden Si-Schicht wurde eingeführt, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Mo-basierten Legierungen und Si zu schaffen. Darüber hinaus soll das Missverhältnis des Wärmeausdehnungskoeffizient der Legierung und der Si-Schicht sowie die dadurch entstehende Zugspannung minimiert und durch die Zwischenschicht kompensiert werden. Diese Haftvermittlerschicht zeigt einen graduellen Übergang von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> zu MoSi<sub>2</sub> und zum Schluss zu reinem Si, ausgehend vom Substrat. Dies wird durch die EDX-Elementverteilungsbilder in Abbildung 13 (c) sowie

Beispielhaft in der EDX-Elementlinienmessung in Abbildung 14 bestätigt, die eine Zunahme des Si-Gehalts und eine Abnahme des Mo-Gehalts mit zunehmender Entfernung vom Substrat zeigen. Gleiches konnten Anton et al. [84] in Ihrer Studie auch beobachten. In dieser Schicht konnten nach punktuellen TEM-Beugungs-Untersuchungen die Phasen  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_3\text{Si}_5$  identifiziert werden [85]. Falls die nachfolgende Si-Beschichtung einer Oxidationsbehandlung nicht standhalten sollte, kann die  $\text{MoSi}_2$ -Schicht aufgrund ihrer leichten oxidationsschützenden Eigenschaften dem Sauerstoffangriff standhalten und somit als Notlauffunktion dienen [84]. Darauf aufbauend befindet sich eine etwa 25  $\mu\text{m}$  dicke reine Si-Schicht, die vielversprechende Oxidationsbeständigkeit verspricht [34, 84]. Im Bereich der Grenzfläche zum Substratmaterial offenbart sich eine vergleichsweise geschlossene Struktur in der Mo-Si-Zwischenschicht. Diese Struktur weist eine kolumnare Beschaffenheit auf, deren Wachstumsrichtung von der Vertikalen zum Substrat abweicht. Diese Struktur führt, Beobachtungen zufolge, zur Entstehung von Zwischenräumen zwischen den einzelnen Säulen, die mit zunehmender Schichtdicke deutlicher hervortreten. Abbildung 13 (b) präsentiert die zweiphasige beschichtete  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung mit einer ähnlichen, aber im äußeren Bereich unterschiedlichen Schichtstruktur [34, 84]. Auch hier ist eine etwa 6  $\mu\text{m}$  dicke und gradierte Haftvermittlerschicht erkennbar. Die darauf aufgetragene Si-Schicht ist jedoch nur 10  $\mu\text{m}$  dick. Über der Si-Schicht wurde eine etwa 5  $\mu\text{m}$  dicke Yb-Disilikatschicht zur Verbesserung der Haftung zwischen der Si- und der Yb-Silikatschicht, sowie eine schützende etwa 5  $\mu\text{m}$  dicke Yb-Monosilikatschicht aufgetragen. Auch in diesem Schichtaufbau ist eine kolumnare Struktur ausgehend von der Haftvermittlerschicht erkennbar, mit Lücken, die sich wahrscheinlich durch die Struktur bis zum äußeren Rand der YbMS-Schicht erstrecken. Diese Strukturen verlaufen ebenfalls nicht ideal vertikal zum Substrat. Der beschichtete Zustand zeigt kolumnare, aber dichte amorphe Si-, YbDS- und YbMS-Schichten. Die im BSE-Bild (Abbildung 13 (b)) sowie in der Yb-Elementverteilung (Abbildung 13 (d)) erkennbaren Unterschiede in der YbDS-Schicht deuten auf interne Unterschiede hin, verursacht durch Spannungsänderungen der Targets im Beschichtungsprozess. Diese können auf leichte Abweichungen im Yb- und Si-Gehalt zurückgeführt werden (Abbildung 14).

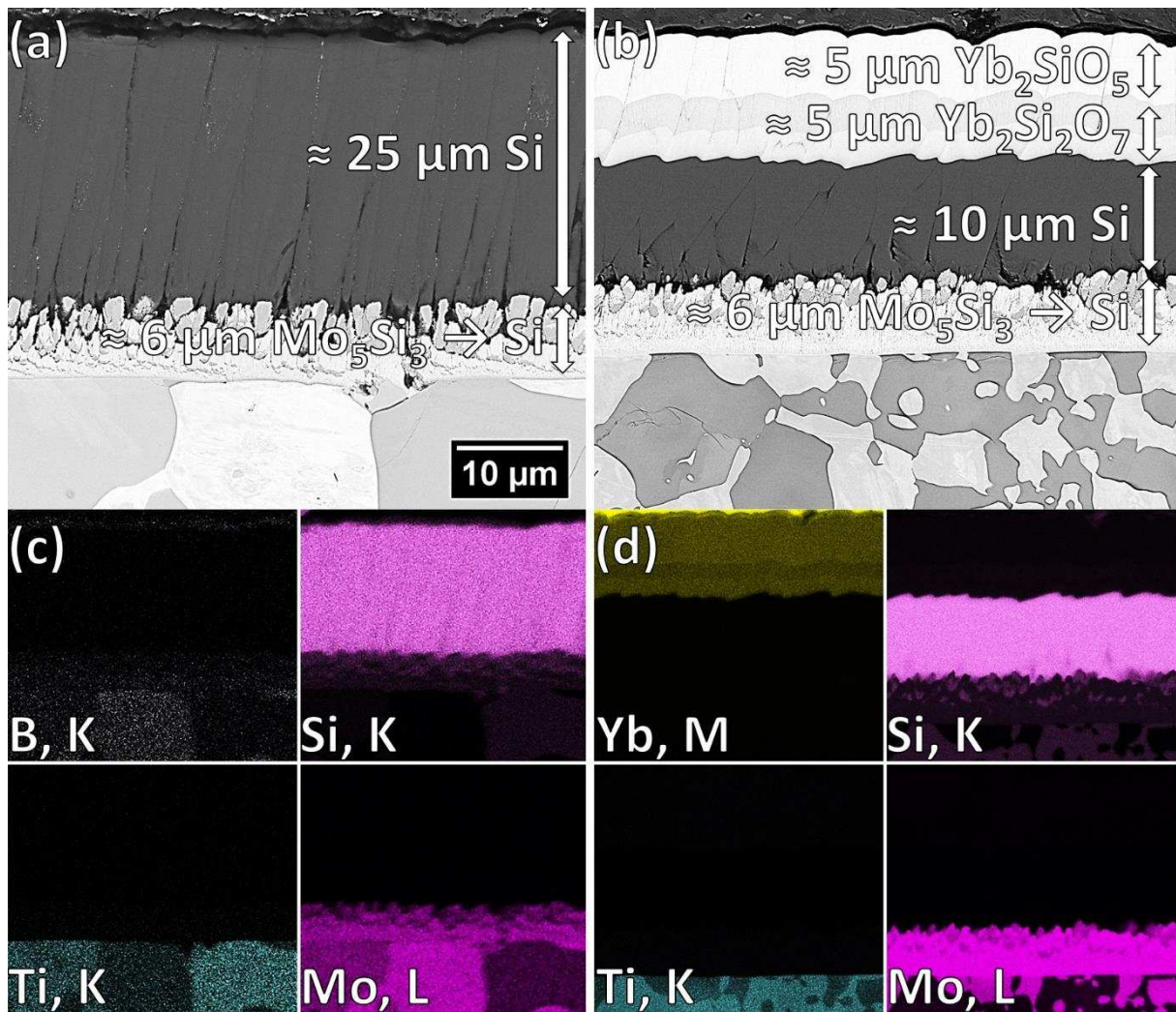


Abbildung 13: REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur und REM-EDX-Elementverteilungsbilder der  
 (a) Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C/150 h + 1400 °C/100 h sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten Mo5Si3 → Si Haftvermittlerschicht und einer Si-Schicht, (b) Mo20Si52,8Ti-Legierung ohne Wärmebehandlung sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten Mo5Si3 → Si Haftvermittlerschicht, einer Si-Schicht, einer Yb-Disilikatschicht Yb2Si2O7 und einer Yb-Monosilikatschicht Yb2SiO5. Alle Aufnahmen wurden bei einer 5000-fachen Vergrößerung aufgenommen.

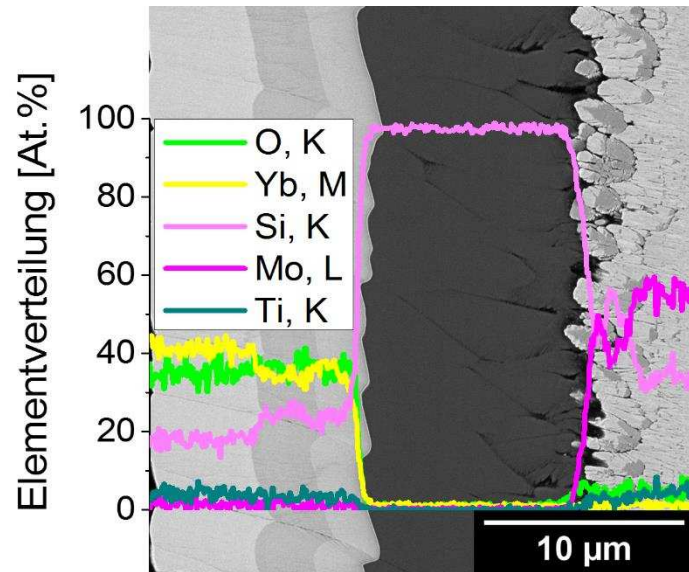


Abbildung 14: REM-Analyse im BSE-vCD-Modus der Mikrostruktur bei einer 6500-fachen Vergrößerung mit überlagerter REM-EDX-Elementlinienmessung der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung ohne Wärmebehandlung sowie anschließender Beschichtung mit einer gradierten Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>→Si-Haftvermittlerschicht, einer Si-Schicht, einer Yb-Disilikatschicht Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und einer Yb-Monosilikatschicht Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (von rechts nach links).

## 5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die vorrangige Strategie dieser Arbeit besteht darin, aufbauend auf der Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B Referenzlegierung, durch Modifizierung der Legierungszusammensetzung im System Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe), ein tieferes Verständnis für den Einfluss einer feuchten Atmosphäre in Verbindung mit den unterschiedlichen Elementen und auftretenden Phasen auf das Oxidationsverhalten zu erlangen. Ziel ist die Entwicklung einer Legierung, die eine intrinsische Oxidationsbeständigkeit nicht nur unter den laborüblichen "trockenen" Bedingungen aufweist, sondern auch unter "feuchten" Bedingungen, charakterisiert durch eine Atmosphäre mit einem Wasserdampfanteil von 10 % (Ar-10%N<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O). Das Kapitel Ergebnisse und Diskussion ist in die Hauptabschnitte 5.1 und 5.2 unterteilt. Abschnitt 5.1 präsentiert die Ergebnisse der Untersuchungen an unbeschichteten Legierungen, geordnet nach ihrer Oxidationsbeständigkeit von gering bis hoch. Abschnitt 5.2 widmet sich der Charakterisierung der beschichteten Legierungen hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Legierungen für 100 h bei einer Temperatur von 1200 °C in einer thermogravimetrischen Anlage oxidiert. Jedes Unterkapitel beginnt mit der Darstellung der Kinetikkurven und der Untersuchung der Oxidschichten. Darauf aufbauend wird der Oxidationsmechanismus auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen diskutiert, wobei insbesondere der Vergleich zwischen Oxidation unter trockenen und feuchten Bedingungen betrachtet wird.

### 5.1 Unbeschichtete Legierungen

In diesem Abschnitt erfolgt eine detaillierte Charakterisierung des Oxidationsverhaltens der unbeschichteten Legierungen Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B, Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe, Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B und Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti unter Einwirkung von sowohl trockener als auch feuchter Atmosphäre bei einer Temperatur von 1200 °C.

#### 5.1.1 Referenzlegierung Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B

Die Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung diente bereits früher als fundamentale Basis für umfangreiche Studien zu Mo-basierten Legierungen. Die Legierungselemente Si und B dienen in dieser Legierung zur Kompensation der Schwachstellen von Mo (siehe Kapitel 3.3) insbesondere im Hinblick auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten. In diesem Abschnitt wird dieses Verhalten dieser Legierung eingehend untersucht, um eine solide Vergleichsbasis für die Bewertung nachfolgender Legierungskonzepte zu schaffen.

##### 5.1.1.1 Oxidationskinetik

In Abbildung 15 wird die spezifische Massenänderung der Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung im Zeitverlauf während der isothermen Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve) aufgezeigt. Die Kinetik der Massenänderung dieser Legierung folgt, unabhängig von der Atmosphäre, durchgehend dem Verhalten einer katastrophalen Oxidation. Unter trockenen Bedingungen ist ein ausgeprägter linearer Massenverlust bis zu einem Wert von ungefähr -160 mg/cm<sup>2</sup> innerhalb der ersten 15 h zu beobachten, der anschließend in eine leicht abnehmende lineare Rate übergeht. Nach einer Dauer von 50 h lässt sich ein beschleunigter Massenverlust erkennen, der als

„Durchbruch“-Phänomen interpretiert werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt die Oxidation unter feuchten Bedingungen einen deutlich steileren linearen Massenverlust, der nach nur 10 h einen Wert von etwa  $-510 \text{ mg/cm}^2$  erreicht. Darüber hinaus ist im weiteren Verlauf, im Vergleich zum gesamten Massenverlust, nur eine marginale Veränderung der Massen feststellbar, die nahezu stagniert. Nach einer Oxidationsdauer von 100 h beläuft sich der festgestellte Massenverlust in trockener Atmosphäre auf etwa  $-230 \text{ mg/cm}^2$  und in feuchter Atmosphäre auf rund  $-520 \text{ mg/cm}^2$ .

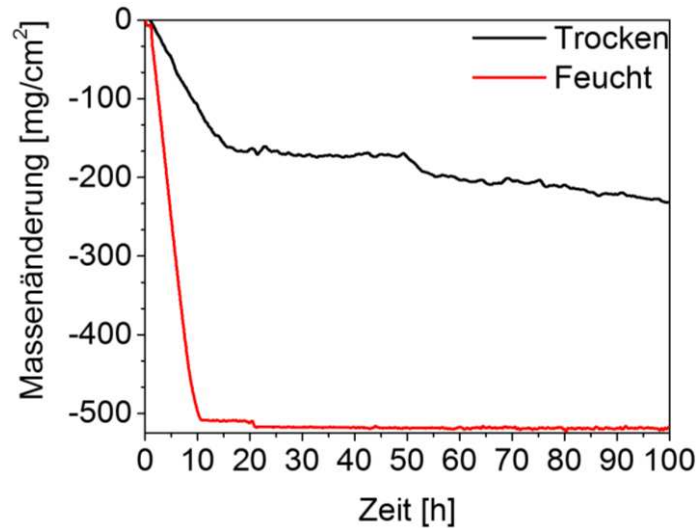


Abbildung 15: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo9Si8B-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

#### 5.1.1.2 Oxidschichtanalyse

Für die quantitative Bestimmung der Oxidphasen nach der Oxidation wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Diese Diffraktogramme ermöglichen eine präzise Identifikation der gebildeten Oxide. Abbildung 16 illustriert ein solches Diffraktogramm, wobei die schwarze Linie das Ergebnis für eine in trockener Atmosphäre oxidierte Probe und die rote Linie für eine in feuchter Atmosphäre oxidierte Probe darstellt. Die durchgeführte Phasenanalyse identifizierte vier kristalline Oxidphasen:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der Oxidschicht. Zusätzlich wurden drei Substratphasen – A15, T2 und  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  – nachgewiesen.

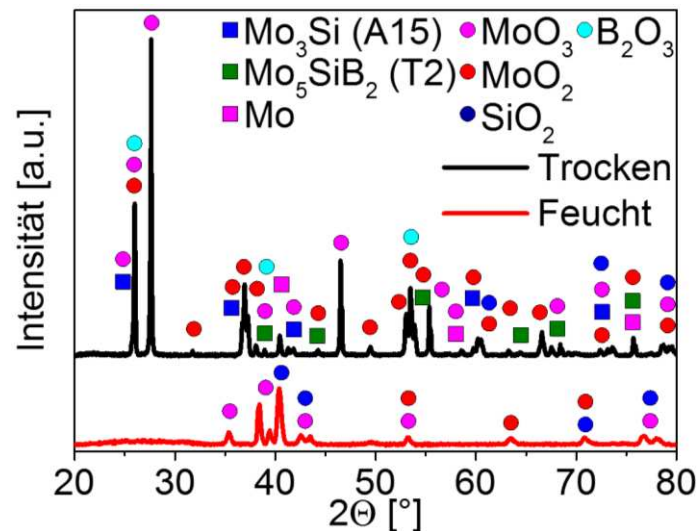


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Nach Durchführung der Oxidationstests wurden mikroskopische Analysen an den Proben vorgenommen, um die Struktur der Oxidschicht in einem Querschliff zu beurteilen. Die mikroskopischen Untersuchungen der in trockener Atmosphäre oxidierten Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung, dargestellt in Abbildung 17 (a) - (c), offenbaren eine kohärente Oxidschicht, die allerdings signifikante Varianzen in der Schichtdicke von etwa 60 bis 900 µm aufzeigt. Die BSE-REM-Aufnahmen des Querschliffs (Abbildung 17 (c)) zusammen mit den zugehörigen REM-EDX-Elementverteilungsbildern (Abbildung 17 (d)) verdeutlichen die Ausbildung einer mehrschichtigen Oxidstruktur im Verlauf der Oxidation. Die äußerste Schicht bildet sich aus SiO<sub>2</sub>, unterhalb welcher sich eine rund 10 µm dicke Schicht aus Mo-Oxiden befindet. Innerhalb der SiO<sub>2</sub>-Schicht lassen sich zudem kugelförmige Partikel identifizieren, die aus Mo-Oxiden bestehen. Die Untersuchung eines Querschliff der in feuchter Atmosphäre oxidierten Probe war aufgrund des vollständigen Zerfalls des Substratmaterials nicht möglich.

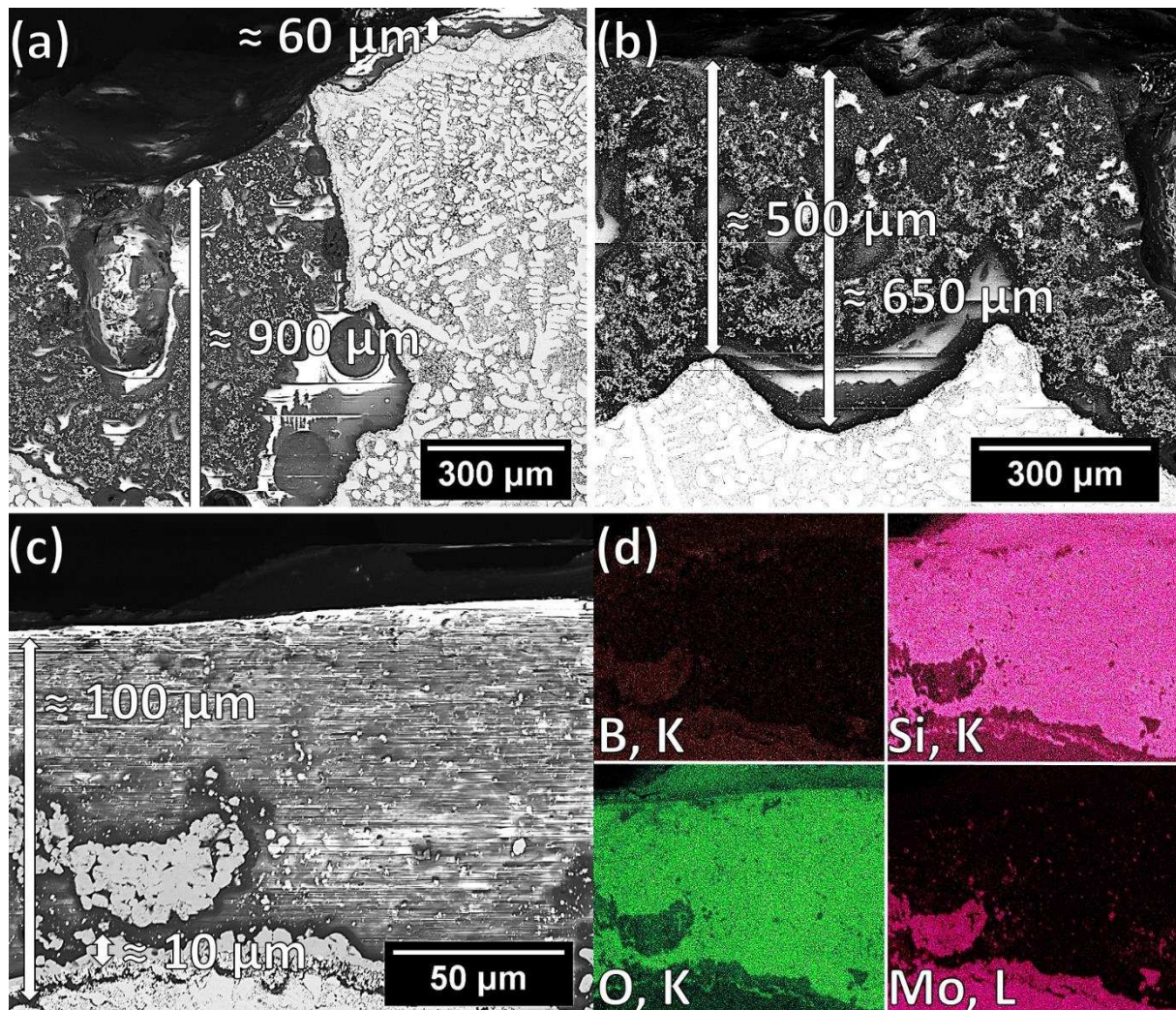


Abbildung 17: Querschliffaufnahme der Mo9Si8B-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) - (c) BSE-REM-Aufnahme bei unterschiedlichen Vergrößerungen, (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (c).

### 5.1.1.3 Diskussion

Die Oxidationskinetik der Mo9Si8B-Legierung zeigt bei einer Temperatur von 1200 °C unbefriedigende Eigenschaften im Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit. In seiner Arbeit untersuchte Burk [29] ähnliche Legierungen und stellte abweichende Oxidationskinetiken fest. Obwohl die Massenänderung in trockener Atmosphäre bei 1200 °C teilweise mit Burks [29] Ergebnissen übereinstimmt, zeigen sich dennoch signifikante Unterschiede. Theoretisch sollte sich nach einem initialen, starken Massenverlust innerhalb der ersten 1 bis 2 h, verursacht durch das Verdampfen von  $\text{MoO}_3$ , eine leichte Passivierung einstellen, die eine diffusionskontrollierte weitere Oxidation bewirkt und zu einer Massenabnahme von etwa 20 bis 40  $\text{mg/cm}^2$  führt. Obgleich eine solche Passivierung auch in der vorliegenden Untersuchung eintritt, dauert es bis zu 15 h, bis sie wirksam wird, und die ermittelten Massenabnahmen liegen deutlich höher (Abbildung 15). Das von Burk [29] beobachtete feinere Gefüge, welches, wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, zu einer verbesserten Oxidationsbeständigkeit führt, steht im Gegensatz zu den hier beobachteten Ergebnissen.

Die Oxidation unter feuchten Bedingungen zeigt besonders im Anfangsstadium einen ausgeprägten Massenverlust, der auf eine katastrophale Oxidation hindeutet (Abbildung 15). In dieser Phase dominiert ohne eine gleichmäßige Oxidschicht die Bildung von flüchtigem  $\text{MoO}_3$ , und der Prozess ist rein reaktionskontrolliert. Ein Vergleich mit der Oxidation unter trockenen Bedingungen, demonstriert ein verschlechtertes Oxidationsverhalten hinsichtlich der Kinetik deutlich. Wasserdampf beschleunigt den initialen Massenverlust in der ersten Stunde erheblich, was durch die Reaktion von  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ , wie in Gleichung 19 dargestellt, erklärt werden kann. Ähnliche Beobachtungen machte auch Burk [29], wobei mit zunehmendem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  der anfängliche Massenverlust stieg und kein anschließendes stationäres Oxidationsverhalten erreicht werden konnte. Dieses Verhalten könnte durch die Bildung volatiler Oxide wie  $\text{MoO}_3$  verursacht werden.

$\text{MoO}_3$  bildet in fester Form nadelförmige Kristalle, die sich im kühleren Bereich der TGA und letztendlich auf der abgekühlten Probe ablagern können [151].  $\text{MoO}_3$  kann innerhalb der Oxidschicht eingeschlossen sein, welches zum Ablösen der Schicht führen kann [29, 152]. Zudem wurde  $\text{MoO}_2$  in den Diffraktogrammen als Oxidphase identifiziert (Abbildung 16). Unterhalb der Borsilikatschicht kann die Volumenexpansion von  $\text{MoO}_2$  zu Abplatzungen mit Rissbildung führen [29]. Die Diffraktogramme deuten auf die Anwesenheit von Boroxid in der Oxidschicht hin. Burk et al. [95] stellten in ihrer Studie die gleichen Oxide fest, was darauf hinweist, dass eine Borsilikatschicht aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  vorhanden und nachweisbar ist. Interessanterweise konnte nach der Oxidation in trockener Atmosphäre das Substrat detektiert werden, was bei intensiver Oxidation ungewöhnlich ist. Dies deutet auf Abplatzungen des Oxids oder zumindest teilweise sehr dünne Oxidschichten hin. Querschliffaufnahmen offenbaren deutliche Schwankungen in der Dicke der Oxidschichten, was auf die inhomogene und dendritische Struktur der Legierung zurückzuführen ist, wie bereits in Kapitel 4.2 demonstriert. Eine genauere Betrachtung von Abbildung 17 zeigt, dass sich das Oxid teilweise in das Substrat "hineinfrisst", wodurch die Annahme unterstützt wird, dass die Oxidschichtdicke stark von den lokal vorhandenen Phasen und der Kornigkeit am Rand abhängt. Zudem fördern große  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ -Inseln im Randbereich den Massenverlust durch Verdampfen von  $\text{MoO}_3$ . Die von Burk [29] ermittelten Ergebnisse zeigen ebenfalls Unterschiede; bei 1200 °C in trockener Atmosphäre sollten sich vergleichsweise dünne und gleichmäßige Oxidschichten von bis zu 20  $\mu\text{m}$  bilden, die ausschließlich aus Borsilikat bestehen, doch die stark abweichenden TGA-Analysen und Kornigkeiten lassen Unterschiede erwarten.

Die EDX-Analyseergebnisse, dargestellt in Abbildung 17 (d), offenbaren eine Konzentration von Mo an der Grenzschicht Substrat und Oxidschicht sowie innerhalb der Oxidschicht selbst. Diese Beobachtung stützt die durch XRD ermittelten Ergebnisse bezüglich der Präsenz von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  in der Oxidschicht. Insbesondere das Auftreten von  $\text{MoO}_3$  innerhalb der Schicht könnte darauf hinweisen, dass die Verdampfung von  $\text{MoO}_3$  im Laufe der Zeit durch die Bildung einer Si-Oxidschicht eingeschränkt wird. Bezüglich des Elements B lassen sich aus den EDX-Analysen keine Schlussfolgerungen über dessen Anwesenheit in der Oxidschicht ziehen, was auf eine schlechte Nachweisgenauigkeit für dieses Element in der Oxidschicht hindeutet.

Hinsichtlich der festgestellten Anreicherungen von Mo an den Grenzflächen sowie innerhalb der Oxidschicht, ist es wahrscheinlich, dass diese größtenteils aus  $\text{MoO}_2$  bestehen. Die Untersuchung von Azim [73] bestätigt ebenfalls die Präsenz von  $\text{MoO}_2$  sowie  $\text{MoO}_3$ . Dabei wurde beobachtet, dass  $\text{MoO}_2$  sich bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxid ansammelt, während  $\text{MoO}_3$  nach einer Oxidationsdauer von 100 Stunden tendenziell auf der Oberfläche der Oxidschicht zu finden ist [73]. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch auf Oberflächenaufnahmen zur Identifizierung von  $\text{MoO}_3$  verzichtet. Die während der Oxidation in feuchter Atmosphäre potenziell entstehenden Hydroxide  $\text{Si(OH)}_4$  (Gleichung (18)) und  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  können mittels XRD nicht detektiert werden, da sie in gasförmigem Zustand vorliegen und  $\text{Si(OH)}_4$  nach dem Kondensieren in eine amorphe Struktur übergeht, während für  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  keine charakteristischen Peaks gefunden wurden.

Es scheint, dass die Gegenwart von Wasserdampf einen erheblichen Einfluss auf die Bildung der Oxidschicht ausübt, indem sie die Entstehung einer lückenlosen Schutzschicht erschwert. Dies legt nahe, dass neben  $\text{MoO}_2$  möglicherweise auch  $\text{MoO}_3$  in der Oxidschicht akkumuliert und in weiterer Folge zu  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  reagiert, welches durch Materialausdehnungen zur Rissbildung führt und die Oxidation somit reaktionsgesteuert weiter voranschreitet (Schematisch Dargestellt in Abbildung 18). Die Feststellungen hinsichtlich der Oxidschichtdicke korrespondieren zudem mit den Ergebnissen von Burk [29], die aufzeigen, dass unter Einfluss von Wasserdampf dickere Borsilikatschichten entstehen können. Diese Beobachtung konnte in der gegenwärtigen Untersuchung allerdings nicht bestätigt werden, bedingt durch die vollständige Oxidation des Substrats und die poröse Beschaffenheit des verbleibenden Oxids. Die Bildung von  $\text{Si(OH)}_4$  führt überdies möglicherweise zu einem graduellen Auflösen der schützenden Bestandteile der Oxidschicht, was eine gesteigerte Massenabnahme zur Folge hat.

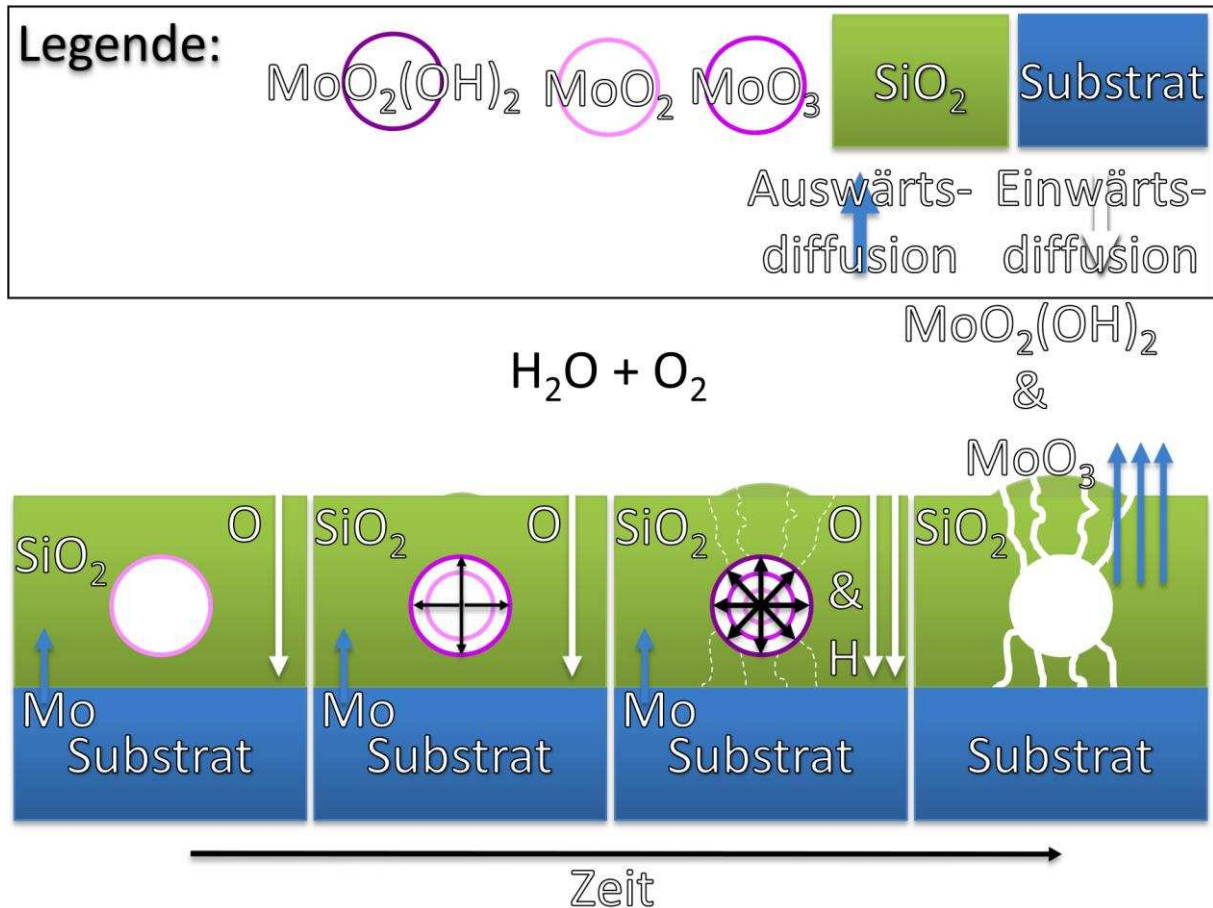


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Rissbildung in der Oxidschicht der Mo9Si8B-Legierung.

Folgende Punkte lassen sich nach den vorgestellten Untersuchungen an der Mo9Si8B-Legierung während der Oxidation bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre festhalten:

- Die Oxidationskinetik gehorcht der linearen Massenabnahme, jedoch deutet die hohe Oxidationsrate in feuchter Atmosphäre im Vergleich zu trockener Atmosphäre auf einen Wechsel von diffusionskontrolliert auf reaktionskontrolliert hin.
- Die Bildung stark schwankenden Oxidschichtdicken sowie die Bildung von  $\text{MoO}_2$  in Grenzbereichen wurde beobachtet.
- Die Untersuchungen legen nahe, dass die Oxidationsresistenz durch eine feuchte Atmosphäre stark eingeschränkt wird und dies auf die Bildung von Hydroxiden zurückzuführen ist.

### 5.1.2 Ti/B/Fe- haltige Legierung Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe

Thermodynamische Berechnungen, wie von Azim [73] durchgeführt, zeigen auf, dass durch eine geringfügige Zugabe von Fe zu Mo-Si-(B)-(Ti)-Legierungen die Phasenstabilität und damit die Oxidationsresistenz verbessert werden kann. Azims [73] Untersuchungen konzentrierten sich ausschließlich auf trockene Atmosphärenbedingungen, wodurch die Effekte einer feuchten Umgebung auf das Oxidationsverhalten dieser Legierungen unerforscht blieben. Die hier vorgestellten Untersuchungen erweitern das Wissensspektrum, indem sie sowohl trockene als auch feuchte Bedingungen einbezieht, um einen umfassenden Überblick über das Oxidationsgeschehen der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung zu erhalten.

#### 5.1.2.1 Oxidationskinetik

In Abbildung 19 wird die Massenänderung der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung, bezogen auf die Probenoberfläche, als Funktion der Zeit unter Oxidationsbedingungen bei 1200 °C sowohl in trockener (schwarze Kurve) als auch in feuchter Atmosphäre (rote Kurve) visualisiert. Unter trockenen Bedingungen zeichnet sich eine deutliche katastrophale Massenabnahme ab, die sich in den ersten Stunden des Experiments durch einen parabolischen Verlust charakterisiert. Nach einer Dauer von ungefähr 10 h verringert sich die Rate des Massenverlusts, verbleibt jedoch ab etwa 30 h bis zum Abschluss der 100-stündigen Versuchsperiode nahezu konstant linear. Am Ende des Versuchszeitraums ist eine Massenänderung von etwa -75 mg/cm<sup>2</sup> zu verzeichnen.

Im Gegensatz dazu zeigt die Oxidation unter feuchten Bedingungen eine noch intensivere katastrophale Massenabnahme. Abgesehen von einer vorübergehenden Stagnation, die zwischen 5 und 10 h Versuchsdauer auftritt, ist lediglich ein kontinuierlicher linearer Massenverlust bis zu 20 h feststellbar. Nach diesem Zeitraum verlangsamt sich die Rate des Massenverlusts deutlich, bis die Oxidation nach 100 Stunden mit einer Gesamtmassenänderung von ungefähr -240 mg/cm<sup>2</sup> abgeschlossen wird.

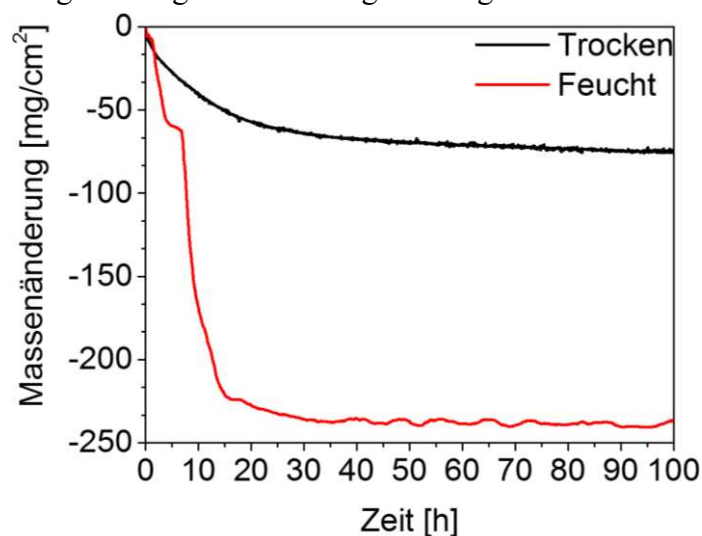


Abbildung 19: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

### 5.1.2.2 Oxidschichtanalyse

Zur präzisen Identifizierung der nach der Oxidation entstandenen Oxidphasen wurde die Röntgendiffraktometrie verwendet. Die daraus resultierenden Diffraktogramme, visualisiert in Abbildung 20, erlauben eine detaillierte Phasenbestimmung. Die schwarze Kurve repräsentiert die Analyseergebnisse für Proben, die in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, während die rote Kurve die Ergebnisse für Proben aus einer feuchten Umgebung zeigt. Aus dieser Analyse konnten drei kristalline Oxidphasen:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , innerhalb der Oxidschicht identifiziert werden.

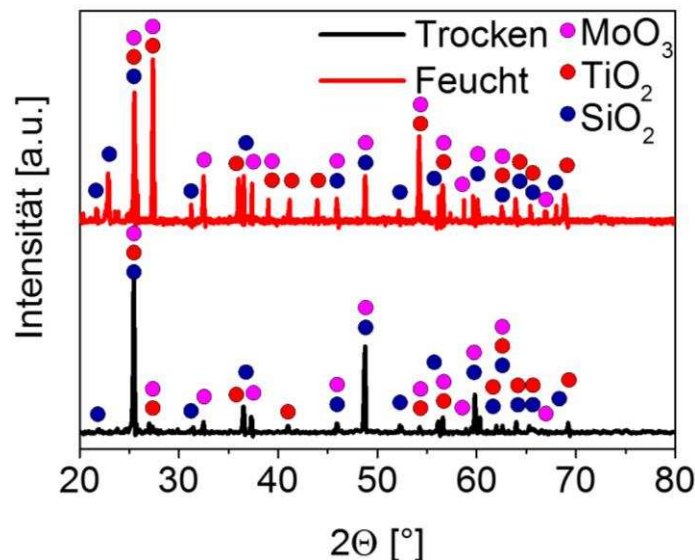


Abbildung 20: Röntgendiffraktogramme der  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Abbildung 21 präsentiert die REM-Querschliffaufnahme an der  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C unter trockenen Bedingungen. Die erfasste Oxidschicht zeigt eine etwa 30 µm Dicke äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht sowie eine darunterliegende etwa 500 µm Dicke Duplexschicht bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , mit Dickenschwankungen zwischen 300 und 700 µm, was eine deutliche Variabilität in der Dicke der Oxidschicht andeutet (Abbildung 21 (a)). Die EDX-gestützten Querschliffaufnahmen liefern eine präzise Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Oxidschicht (Abbildung 21 (b)). Oberhalb einer Zone der inneren Oxidation von etwa 300 µm Dicke befindet sich die genannte Duplexschicht. Am Rand der Oxidschicht (Grenzschicht zwischen Oxidschicht und Substrat) ist eine Schicht erkennbar, die frei von Ti ist und sich über eine Tiefe von etwa 50 µm erstreckt. Weitere EDX-Elementverteilungsbilder weisen darauf hin, dass sich oberhalb der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht eine Fe-reiche Zone ausbildet, was jedoch auf Überlappungen mit dem Al-Peak zurückzuführen ist. Diese Überlappung entsteht durch eine Al-Schicht, die zum Schutz der Oxidschicht aufgetragen wurde (siehe Kapitel 4.1.2). Abseits dieser Beobachtung ließen sich keine signifikanten Fe-Anteile innerhalb der Oxidschicht nachweisen.

Die Untersuchung eines Querschliffs der in feuchter Atmosphäre oxidierten Probe war aufgrund des vollständigen Zerfalls des Substratmaterials nicht möglich.

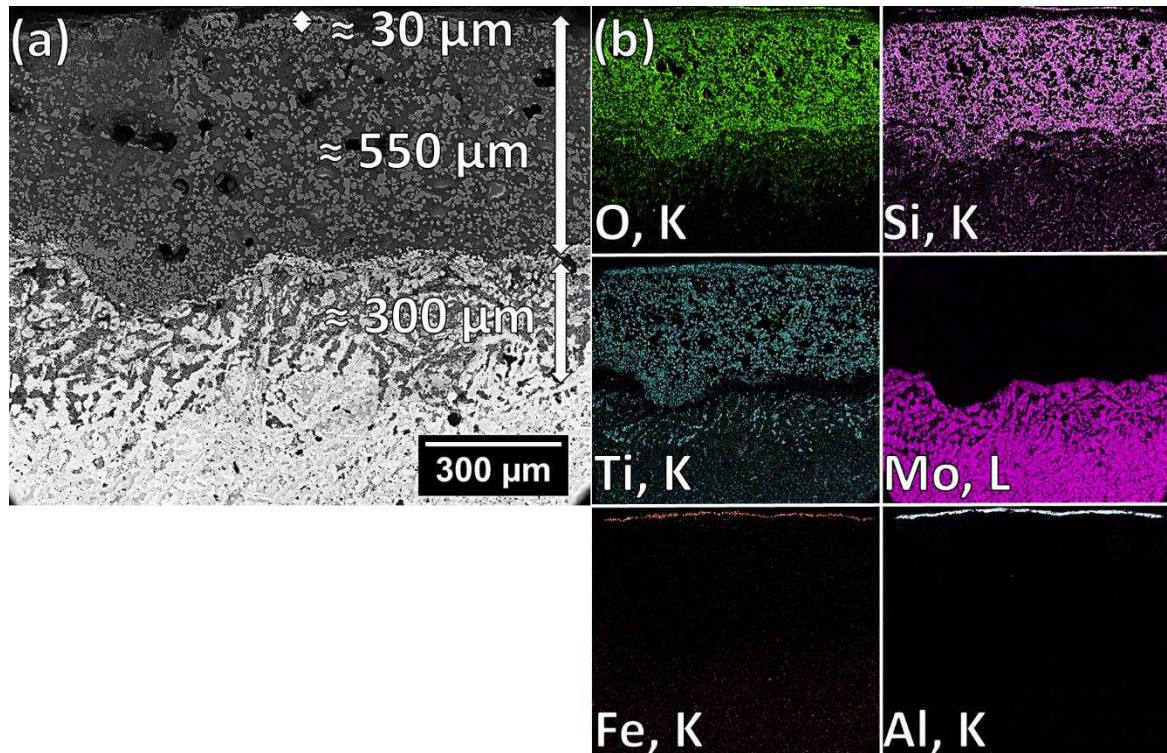


Abbildung 21: Querschliffaufnahme der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) BSE-REM-Aufnahme und (b) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder.

### 5.1.2.3 Kurzzeitversuche

Um einen detaillierten Einblick in die Oxidbildung und deren Einfluss auf das Oxidationsverhalten zu gewähren, wurden neben den umfassenden 100 h Oxidationsversuche, welche Aufschluss über das stationäre Oxidationsverhalten geben, auch verkürzte Experimente mit einer Dauer von 5 h durchgeführt. Diese kurzen Versuche zielen weiterhin darauf ab, transiente Veränderungen in der Oxidschichtbildung zu erfassen, welche bei längeren Testzeiten von 100 h durch den vollständigen Zerfall der Proben in feuchter Atmosphäre nicht beobachtbar sind. Die Entscheidung für eine Versuchsdauer von 5 h basiert auf der Beobachtung, dass in feuchter Oxidation nach dieser Zeit ein Plateau erreicht wird, welches auf eine zeitweise Passivierung hindeuten könnte. Zudem entspricht die Massenänderung nach 5 h etwa derjenigen, die nach 100 h in trockener Atmosphäre beobachtet wird, wodurch sich moderate Oxidschichtdicken erwarten lassen.

Die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 22 verdeutlichen signifikante Unterschiede in der Struktur der Oxidschichten zwischen trockener (Abbildung 22 (a)) und feuchter Atmosphäre (Abbildung 22 (b)). In feuchter Umgebung beträgt die durchschnittliche Dicke der Oxidschicht etwa 150 µm, verglichen mit 70 µm unter trockenen Bedingungen. Die Oxidschicht in trockener Atmosphäre zeigt eine weitgehend gleichmäßige Phasenverteilung mit einer etwa 4 µm dicken äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht und einer darunterliegenden, etwa 70 µm dicken Duplexschicht aus TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>, gefolgt von einer rund 30 µm dicken Zone innerer

Oxidation. Genauso lässt sich die Oxidschicht in feuchter Atmosphäre in drei distinkte Bereiche gliedern: Eine ungefähr 10  $\mu\text{m}$  dicke äußere Schicht aus  $\text{TiO}_2$ , darunter eine bis zu 150  $\mu\text{m}$  dicke, sowie um 50  $\mu\text{m}$  variierende Duplexschicht aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  und schließlich eine Zone innerer Oxidation, die bis zu 230  $\mu\text{m}$  tief ins Substrat reichen kann. Unter beiden Bedingungen sind die ursprünglichen Legierungsphasen durch den eindiffundierten Sauerstoff erkennbar angegriffen. Das Vorhandensein des Substratmaterials innerhalb der Oxidschicht lässt sich in signifikantem Ausmaß lediglich nach Oxidation in feuchter Atmosphäre feststellen. Ergänzend zeigen die REM-EDX-Elementverteilungsbilder (Abbildung 22 (c) und (d)) eine zwischen Substrat und Oxidschicht gelegene Zone, in der Ti merklich abgereichert erscheint.

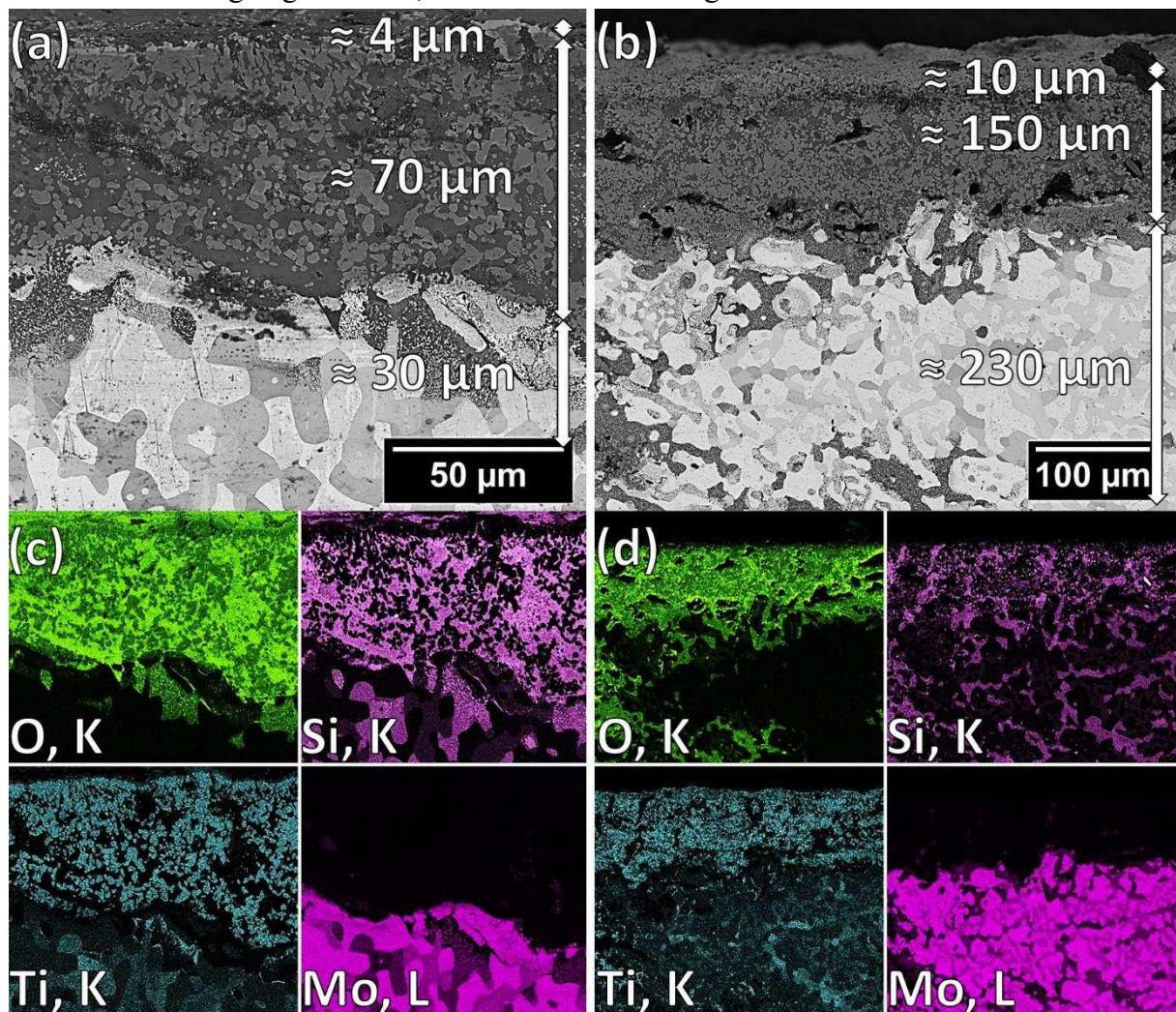


Abbildung 22: Querschliffaufnahme der Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung nach 5 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b).

#### **5.1.2.4 Diskussion**

Bei der Legierung Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe ließ sich ebenso wenig wie bei der Referenzlegierung Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B ein zufriedenstellendes passivierendes Verhalten durch die Bildung einer schützenden Oxidschicht unter Oxidationsbedingungen bei 1200 °C feststellen. Diese Aussage gilt sowohl für trockene als auch für feuchte Umgebung. Ähnlich der Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung kennzeichnet sich das Oxidationsverhalten durch eine lineare Zunahme des Massenverlustes, verursacht durch die Bildung und anschließende Sublimation von MoO<sub>3</sub>. Obwohl MoO<sub>3</sub> in der Oxidschicht nicht nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22), ließ es sich auf der Oberfläche des Oxids in kristalliner Form nachweisen (Abbildung 20). Die maximale Massenabnahme in feuchter Atmosphäre erreichte frühzeitig nach etwa 20 h rund 230 mg/cm<sup>2</sup>, was auf die vollständige Umwandlung des Substrats in Oxid hindeutet (Abbildung 19).

In ihrer Arbeit untersuchte Azim [73] ebenfalls die Oxidationseigenschaften der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>27,5</sub>Ti<sub>8,5</sub>B<sub>2</sub>Fe-Legierung unter hohen Temperaturen. Die Versuche wurden bei 820 °C und 1200 °C durchgeführt und fanden ausschließlich in trockener Atmosphäre statt. Die Ergebnisse bei 820 °C spiegeln im Wesentlichen die Oxidationskinetik wider, die in der vorliegenden Arbeit unter feuchten Bedingungen bei 1200 °C beobachtet wurde: Sowohl in dieser Arbeit als auch in Azims [73] Untersuchungen zeigten die Legierungen eine schnelle, katastrophale Oxidation, wobei das Substrat bereits nach kurzer Zeit vollständig in Oxid umgewandelt wurde. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch von Anton et al. [85] beobachtet werden. Weiterhin wurde dieses Verhalten auch von Azim [73], Schliephake et al. [74] und Azim et al. [75] für eine ähnliche Legierung ohne Fe (Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti) nachgewiesen. Bei 1200 °C zeigen sich Parallelen im Oxidationsverhalten unter trockenen Bedingungen zwischen den Studien von Azim [73], Schliephake et al. [74] und Azim et al. [75]: Anfängliche lineare Massenabnahme, gefolgt von einer abnehmenden Rate der Massenabnahme nach etwa 10 Stunden, bis hin zu einer konstanten Rate der Massenabnahme. Lediglich bei Anton et al. [85] wurden auch in diesem Temperaturbereich hohe Massenabnahmen beobachtet.

Vergleiche lassen sich nicht nur hinsichtlich der Oxidationskinetik, sondern auch in Bezug auf den Aufbau der Oxidschicht ziehen. Abbildung 23 fasst die gemessenen Dicken der Oxidschichten sowie der Zonen innerer Korrosion zusammen. Deutlich wird, dass die Atmosphäre einen starken Einfluss auf alle Schichten hat und diese im Laufe der Zeit kontinuierlich wachsen. Besonders auffällig ist, dass feuchte Bedingungen die Zone der inneren Korrosion dominanter erscheinen lassen, was auf eine verstärkte Einwärtsdiffusion hinweist. Allerdings lässt sich dies für den 100-Stunden-Versuch nicht bestätigen, da hier kein untersuchbares Substrat mehr vorhanden ist.

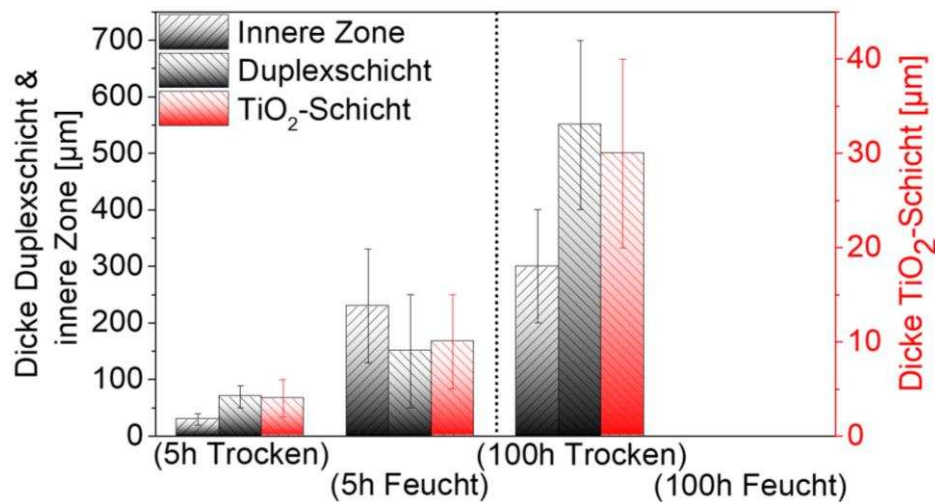


Abbildung 23: Ermittelte Dicke der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht (zugehörig zum roten Skalenbalken), der Duplexschicht sowie der Zone der inneren Korrosion (zugehörig zu den schwarzen Skalenbalken) der Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung nach der Oxidation bei 1200 °C für 5 und 100 h in trockener und feuchter Atmosphäre.

Die zuvor angeschnittenen Vergleiche werden auch in der Arbeit von Azim [73] sichtbar, insbesondere im Vergleich des Oxidationsverhaltens bei 820 °C. Auch dort entstehen rasch dicke Oxidschichten, die bis zum kompletten Zerfall des Substrats führen. Gleiches konnten auch Anton et al. [85] beobachten. Dies deutet auf eine Erweiterung des Pestingbereichs zu höheren Temperaturen hin, ausgelöst durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen hin zu höheren  $p_{H_2O}$ .

Bezogen auf den Temperaturbereich von 1200 °C in trockener Atmosphäre konnten dagegen kaum bis keine Übereinstimmungen zu den Ergebnissen von Anton et al. [85] entdeckt werden. Bei Anton et al. [85] zeichneten sich bis zu 100 µm dicke äußere TiO<sub>2</sub>-Schichten, sowie 400 µm dicke Duplexschichten ab. Der Aufbau der Oxidschicht bei 1200 °C unter trockenen Bedingungen (Abbildung 21) scheint weitgehend dem von Azim [73] beobachteten bei 1200 °C zu entsprechen, obwohl in dieser Untersuchung keine spezifischen Eisenoxide identifiziert wurden. Interessanterweise scheint der Einfluss von Wasserdampf eine leichte Erhöhung der Auswärtsdiffusion von Ti zu bewirken, ähnlich den Beobachtungen von Azim [73], allerdings hier bedingt durch die atmosphärischen Bedingungen und nicht durch den Fe-Gehalt im Oxid. Laut Azim könnte dies den SiO<sub>2</sub>-Gehalt in der Duplexschicht verstärken und dadurch die Oxidationsbeständigkeit verbessern. Ebenfalls wurde, wie bei Azim [73], eine Ti-verarmte Zone unterhalb der Duplexschicht identifiziert sowie eine sichtbare SiO<sub>2</sub>-Matrix innerhalb der Duplexschicht nach einer Oxidation unter trockenen Bedingungen (Abbildung 21 und Abbildung 22). Im Gegenzug scheint unter feuchten Bedingungen die Matrix aus TiO<sub>2</sub> zu bestehen (Abbildung 22 (b) und (d)).

*Zusammenfassend lassen sich aus den Untersuchungen der Oxidation der Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre folgende Punkte festhalten:*

- *Sowohl unter trockenen als auch feuchten Bedingungen zeigt sich eine katastrophale Oxidation, wobei feuchte Bedingungen eine verstärkte und frühere Massenabnahme bewirken.*
- *Die Oxidschichten unter feuchten Bedingungen sind deutlich dicker und zeigen eine größere Variabilität in der Schichtdicke.*
- *Unter feuchten Bedingungen dominiert TiO<sub>2</sub> die Zusammensetzung der äußeren Oxidschicht, was auf eine verstärkte Oxidbildung unter Einfluss von Wasserdampf hindeutet.*
- *Die mikroskopischen und chemischen Analysen bestätigen die Bildung einer Duplex-Oxidschicht aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, deren Zusammensetzung und Dicke maßgeblich durch die Oxidationsbedingungen beeinflusst werden.*

### **5.1.3 Ti/B/- haltige Legierung Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B**

Wie bereits im Grundlagenkapitel 3.3 dargelegt, gilt die Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung als vielversprechender Kandidat für ein Bindeglied zwischen Legierungen mit niedrigem und hohem Ti-Gehalt, was insbesondere hervorgehoben wird durch ihre Leistungsfähigkeit in Hochtemperaturanwendungen. Burk [29] und Burk et al. [95] konzentrierten ihre Untersuchungen auf die Auswirkungen von Ti auf das Oxidationsverhalten der T1-Phase. Dabei wurde festgestellt, dass eine T1-Phase mit einem Ti-Gehalt von 40 At.% hervorragende Oxidationseigenschaften im Temperaturbereich von 750 bis 1300 °C bietet [29, 95]. Im Vergleich zu den Phasen A15 und T2 verfügt die T1-Phase über ein größeres Si-Reservoir, was entscheidend zur Bildung von SiO<sub>2</sub> beiträgt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen haben Azim [73] und Schliephake et al. [6] die Oxidationsbeständigkeit und Kriecheigenschaften einer zweiphasischen Legierung aus Mo<sub>MX</sub> und T1-Phase mit der Zusammensetzung Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B untersucht. Gegenüber der dreiphasigen Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung wurde eine signifikante Verbesserung des Oxidationsverhaltens sowohl unterhalb als auch oberhalb von 1000 °C festgestellt. Diese Erkenntnisse stützen sich jedoch auf zum Teil relativ kurze Oxidationszeiten und Temperaturen von 800 bis 1300 °C in trockenen Atmosphären, weshalb umfassende Aussagen über das Langzeitverhalten bei 1200 °C in feuchter Umgebung noch ausstehen. Im Folgenden werden die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten bis 100 h sowie unter Einfluss von feuchten Atmosphären präsentiert.

#### **5.1.3.1 Oxidationskinetik**

Die Untersuchung der Oxidationskinetik der Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung, dargestellt in Abbildung 24, konzentriert sich auf die Beobachtung der Massenänderungen über die Zeit bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C.

In der trockenen Atmosphäre verzeichnet die Legierung einen moderaten Massenverlust, der am Ende des Beobachtungszeitraums einen Höchstwert von etwa -20 mg/cm<sup>2</sup> erreicht.

Ein merklicher Anstieg des Massenverlusts nach etwa 90 h weist jedoch auf potenzielle Einschränkungen der Oxidationsresistenz dieser Legierung über längere Zeiträume hin. Dem gegenüber steht das Verhalten der Legierung unter dem Einfluss feuchter Bedingungen, welches sich durch eine kontinuierlich lineare Abnahme der Massen auszeichnet, resultierend in einem vollständigen Zerfall der Probe. Dieser Effekt lässt sich auf die Bildung und anschließende Sublimation von  $\text{MoO}_3$  zurückführen, die das Substratmaterial innerhalb von etwa 70 h vollständig in Oxid umwandelt. Die festgestellte maximale Massenreduktion von etwa  $150 \text{ mg/cm}^2$  nach 100 h bestätigt diese dramatische Reaktion auf die feuchte Umgebung.

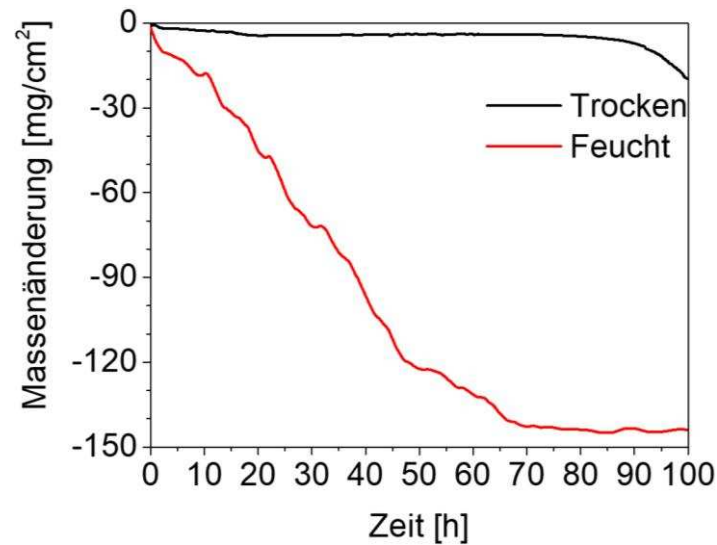


Abbildung 24: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ -Legierung während 100-stündiger Oxidation bei  $1200^\circ\text{C}$  in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

### 5.1.3.2 Oxidschichtanalyse

Das Vorliegen von  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  sowie  $\text{TiO}_2$  wurde durch Röntgendiffraktionsanalysen bestätigt, wie in Abbildung 25 dargestellt. Dabei wurden keine weiteren kristallinen Phasen identifiziert.

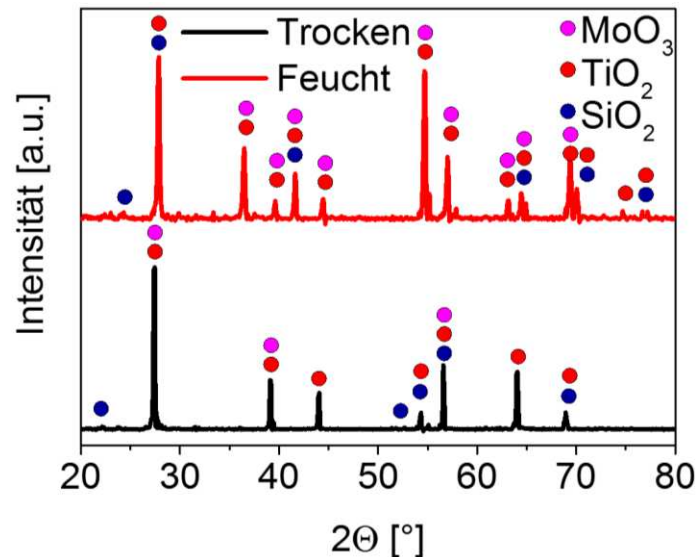


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme der  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ -Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Die Oxidschichtanalyse basierend auf den mittels REM erstellten Querschliffbildern der  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ -Legierung nach Oxidation in trockener Umgebung (Abbildung 26), zeigt eine etwa  $130\text{ }\mu\text{m}$  Dicke Oxidschicht. Die Bildung einer Duplex-Oxidschicht, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , mit einer äußeren Schicht aus  $\text{TiO}_2$ , ist auch bei dieser Legierung evident. Die äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht weist eine durchschnittliche Dicke von  $30\text{ }\mu\text{m}$  auf, während die Duplexschicht selbst ungefähr  $100\text{ }\mu\text{m}$  dick ist. Darüber hinaus erstreckt sich die Zone der inneren Korrosion im Mittel über  $60\text{ }\mu\text{m}$ .

Die EDX-basierten Querschliffsanalysen offenbaren eine Änderung der Zusammensetzung im Randbereich:  $\text{SiO}_2$  tritt nur noch sporadisch auf, während fast die gesamte Schicht aus  $\text{TiO}_2$  besteht, was auf eine selektive Oxidbildung in den verschiedenen Schichten hinweist. Zudem zeigt sich an der Schnittstelle zwischen Substrat und Oxidschicht ein Bereich, der eine Verarmung an Ti aufweist (Abbildung 26 (b)).

Querschliffsanalysen der unter feuchten Bedingungen oxidierten Proben waren nicht möglich, da das Substratmaterial bis zum Ende des Versuchs vollständig in Oxid umgewandelt war. Dies unterstreicht die dramatische Einwirkung der feuchten Umgebungsbedingungen auf die Legierung.

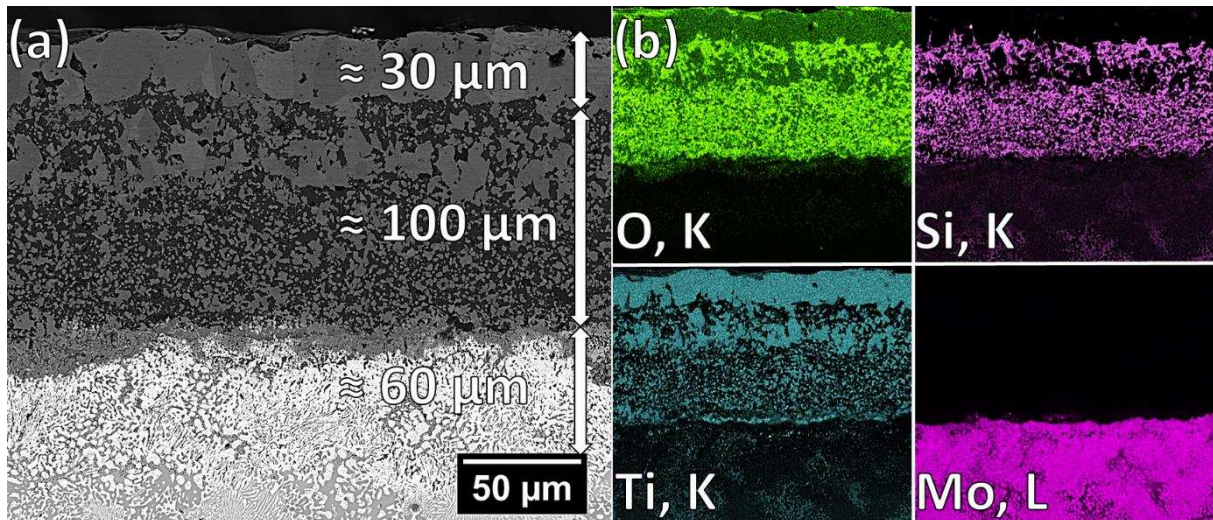


Abbildung 26: Querschliffaufnahme der Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) REM-BSE-Aufnahme und (b) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder.

### 5.1.3.3 Kurzzeitversuche

Die Querschliffaufnahmen nach 5 h Oxidation bei 1200 °C sind in Abbildung 27 dargestellt und verdeutlichen die mikroskopischen Differenzen in der Oxidschichtstruktur zwischen Proben, die in trockener und in feuchter Atmosphäre oxidiert wurden. Insbesondere zeigt Abbildung 27 (a), dass die durchschnittliche Dicke der Oxidschicht bei in trockener Atmosphäre oxidierten Proben etwa 10 µm beträgt, mit Variationen von  $\pm 5$  µm. Diese Schicht besteht aus einer äußeren TiO<sub>2</sub>- und einer darunter liegenden Duplexschicht von jeweils etwa 5 µm Dicke. Zudem wird eine Zone der inneren Korrosion sichtbar, die eine Dicke von rund 12 µm aufweist.

Im Gegensatz dazu zeigen die in feuchter Atmosphäre oxidierten Proben (Abbildung 27 (b)) eine durchschnittliche Oxidschichtdicke von 31 µm, mit Schwankungen von  $\pm 6$  µm. Diese Schicht setzt sich aus einer äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht von etwa 6 µm Dicke und einer Duplexschicht von etwa 25 µm Dicke zusammen. Zusätzlich ist auch eine Zone der inneren Korrosion mit einer durchschnittlichen Dicke von 20 µm erkennbar. Im Vergleich zu den Proben, die in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, fällt auf, dass unter dem Einfluss von H<sub>2</sub>O deutlich dickere Oxidschichten gebildet werden.

Die EDX-Aufnahmen in Abbildung 27 (c) und (d) veranschaulichen, dass sich unter beiden atmosphärischen Bedingungen noch keine vollständig geschlossene äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht gebildet hat. Die Duplexschicht besteht in beiden Fällen aus SiO<sub>2</sub> mit eingelagerten globularen TiO<sub>2</sub>-Inseln. Diese scheint in feuchter Atmosphäre dicker und breiter verteilt zu sein.

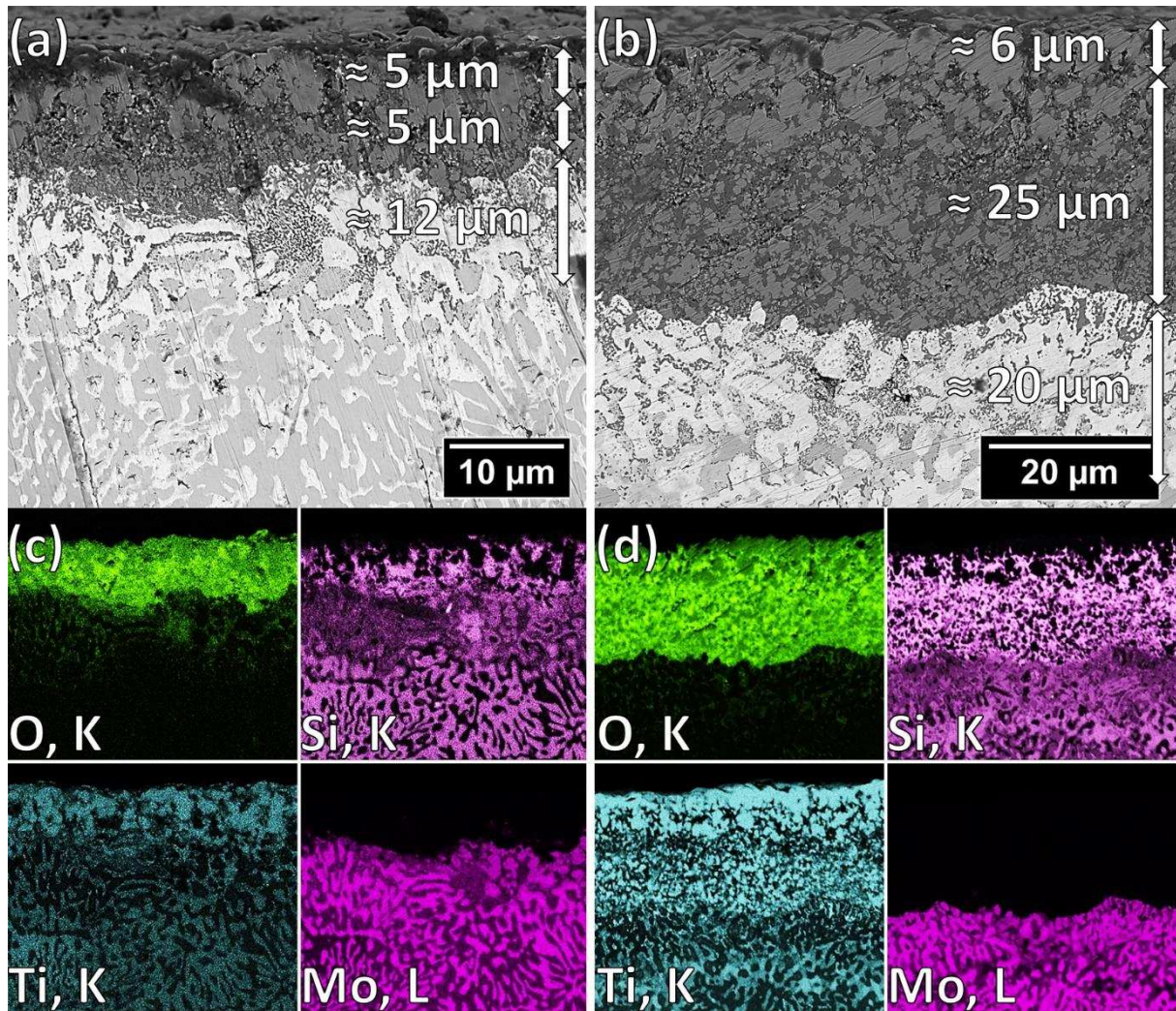


Abbildung 27: Querschliffaufnahme der Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung nach 5 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b).

#### 5.1.3.4 Diskussion

Die Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung zeigt die bisher beste Oxidationsresistenzen bei 1200 °C, offenbart jedoch gewisse Grenzen in Bezug auf Langzeitstabilität und Stabilität in feuchten Umgebungen. Diese Grenzen manifestieren sich in spät auftretenden erhöhten Massenabnahmen bei Trockenoxidation und einer fortlaufend linearen Massenabnahme in feuchter Atmosphäre, die zur vollständigen Umwandlung des Substrats in Oxid führt, wie in Abbildung 24 dargestellt. Die Beobachtungen unterstreichen, dass grundlegende Oxidationskinetikkuster auch für diese Legierung bei Anwesenheit von Wasserdampf beibehalten werden.

Azim [73] hat in ihren Untersuchungen die Hochtemperaturoxidationseigenschaften der Mo<sub>21</sub>Si<sub>37</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung betrachtet, wobei Experimente bei verschiedenen Temperaturen, einschließlich 820 °C, 1100 °C und 1300 °C, durchgeführt wurden. Im Vergleich zu diesen Untersuchungen zeigt die Legierung in der vorliegenden Arbeit ein unterschiedliches Oxidationsverhalten. In früheren Untersuchungen von Azim [73] konnte

keine signifikante Massenabnahme über einen Zeitraum von 100 h festgestellt werden. Dennoch traten bei 1300 °C abrupte stufenartige Einbrüche in der Massenänderung auf, die auf lokale Versagensereignisse in Bereichen mit A15-Phasen zurückgeführt wurden – ein Phänomen, welches ebenfalls bei 820 °C beobachtet wurde [73]. In den aktuellen Untersuchungen konnten solche Inselartigen A15-Phasenausscheidungen nicht identifiziert werden (Abbildung 12 (c), Abbildung 26 (a), Abbildung 27 (a) und (b)), was auf Unterschiede in der Mikrostruktur zurückzuführen sein könnte. Die Oxidationskinetik bei 1200 °C in trockener Atmosphäre (Abbildung 24) könnte als eine Art Zwischenverhalten zwischen den bei 1100 °C und bei 1300 °C beobachteten Kinetiken von Azim [73] interpretiert werden.

Im Rahmen der Untersuchungen von Anton et al. [85] wurde die zweiphasige Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung unter trockenen Bedingungen bei 1200 °C über einen Zeitraum von bis zu 300 h oxidiert. Dabei zeigte sich ein durchgehend positives Oxidationsverhalten ohne die bei den Untersuchungen in dieser Arbeit beobachteten Einbrüche in der Massenabnahme nach etwa 90 h (Abbildung 24), was auf eine potenzielle Langzeitstabilität der Oxidationsschutzschicht hinweist. Interessanterweise ähnelt die Oxidationskinetik von Anton et al. [85] bei 800 °C, die in dieser Arbeit beobachtet wurde, der unter feuchten Bedingungen bei 1200 °C (Abbildung 24), wobei hier eine rapide katastrophale Oxidation bis zum kompletten Zerfall des Substrats festgestellt wurde. Die nur diskontinuierlich erfassten Massenänderungen bei Anton et al. [85] geben einen breiten Interpretationsspielraum für den Oxidationszeitraum zwischen 0 und 100 h, bieten jedoch einen direkten Vergleich in Bezug auf das Endergebnis.

Ein ähnliches Oxidationsverhalten wie in dieser Arbeit wurde von Obert [30] an einer eng verwandten eutektoiden Legierung (Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti) identifiziert, bei der eine anfänglich geringere Massenänderungen bei 1200 °C festgestellt wurden, gefolgt von einem signifikanten Einbruch der Massenänderung nach etwa 80 h. Dieses Verhalten, wurde auch in der vorliegenden Arbeit dokumentiert (Abbildung 24). Die Versuche von Obert [30] bei 800 °C zeigen zudem eine vergleichbare Oxidationskinetik zu den in dieser Arbeit beobachteten Versuche bei 1200 °C unter feuchten Bedingungen (Abbildung 24), allerdings mit einem noch drastischeren Verlauf, der bereits nach 20 h den vollständigen Zerfall des Substrats zeigt.

Abbildung 28 fasst die mikroskopischen Ergebnisse zusammen und zeigt, dass bereits nach kurzen Oxidationszeiten relativ dünne Oxidschichten entstehen. Des Weiteren ist eine nahezu lineare Zunahme der Dicke der Duplexschicht in trockener Atmosphäre bis zu 100 h erkennbar. Darüber hinaus bildet sich in dieser Legierung eine deutlich abgegrenzte äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht, die auch nach 5 h Oxidationszeit noch keine durchgehend zusammenhängende Struktur aufweist, obwohl diese in feuchter Atmosphäre sichtbar dichter erscheint (Abbildung 27 (c) und (d)). Nach 100 h Oxidation in trockener Atmosphäre ist diese Schicht jedoch klar definiert und zeigt eine kompakte Beschaffenheit (Abbildung 26). Die vollständige Oxidation des Substrats zu Oxid nach 100 h in feuchter Umgebung verhindert jedoch eine Analyse des Schichtaufbaus.

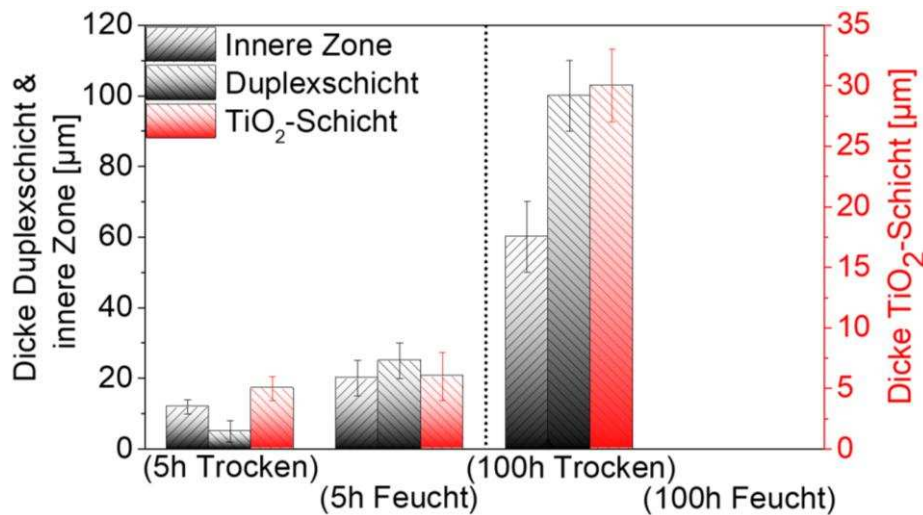


Abbildung 28: Ermittelte Dicke der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht (rote Skalenbalken), der Duplexschicht sowie der Zone der inneren Korrosion (schwarze Skalenbalken) der Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung nach der Oxidation bei 1200 °C für 5 und 100 h in trockener und feuchter Atmosphäre.

Die ungehinderte Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und die daraus resultierende Oxidation aller Substratphasen und die Bildung einer porösen Schicht aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> können durch die Reaktion von MoO<sub>3</sub>(s) mit H<sub>2</sub>O(g) zu MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(g) (Gleichung (19)) und die durch Wasserdampf beschleunigte Verdampfungsrate von MoO<sub>3</sub>(s) erklärt werden. Diese Mechanismen fördern die schnelle Bildung der Oxidschicht durch Freilegung der Werkstoffoberfläche, jedoch scheinen die gebildeten Oxidschichten auch eine nachträgliche Schädigung zu erfahren. Ähnliche Beobachtungen machten Hansson et al. [113] bei der Hochtemperaturoxidation von MoSi<sub>2</sub>-Verbundwerkstoffen, wo die Bildung von MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> eine schnellere SiO<sub>2</sub>-Schichtbildung begünstigte. Auch bei der von Burk [29] untersuchten Legierung Mo<sub>9</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>1</sub>Zr führte ein erhöhter H<sub>2</sub>O-Partialdruck zu dickeren SiO<sub>2</sub>-Schichten.

Die wasserdampfbedingte beschleunigte Auswärtsdiffusion von Ti, die Kremer und Auer [153] an Ti-Al-Legierungen feststellten, wurde auch in dieser Legierung beobachtet und zeigt sich in einer Ti-verarmten Zone unterhalb der Duplexschicht (Abbildung 26 (b)).

Vergleichend bietet die Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung bessere Eigenschaften hinsichtlich der Hochtemperaturoxidationsstabilität, möglicherweise aufgrund einer feineren Mikrostruktur und einer vorteilhaften Phasenverteilung mit höherem Ti-Anteil. Der positive Einfluss einer feinen Mikrostruktur und eines zweiphasigen gegenüber einem dreiphasigen Gefüge auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten, wie in den Arbeiten von Burk [29] und Azim [73] beobachtet und mit kurzen Diffusionswegen für oxidbildende Elemente wie Si, das SiO<sub>2</sub> bildet begründet wird, wird auch hier bestätigt. Jedoch offenbaren die Arbeiten von Azim [73], Anton [34] und Obert [30], dass Spielräume für abweichende Oxidationskinetiken und Oxidschichtdicken bestehen, die auf potenzielle Inhomogenitäten im Gefüge zurückzuführen sein könnten, die weder initial noch im Querschliff erkennbar sind (Abbildung 12 (c), Abbildung 26 (a), Abbildung 27 (a) und (b)). Dennoch weisen die

Ergebnisse auf eine geringe Langzeitstabilität und eine katastrophale Oxidation in feuchten Atmosphären hin, vergleichbar mit dem Resultat des Pesting-Verhalten bei 800 °C.

*Aus den Untersuchungen der Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C in unterschiedlichen Atmosphären lassen sich folgende zentrale Erkenntnisse gewinnen:*

- *Die Legierung zeigt unter trockenen Bedingungen moderate Massenverluste, die jedoch bei langen Oxidationszeiten in eine erhöhte Massenabnahme übergehen können. In feuchter Atmosphäre tritt eine durchgängige, lineare Massenabnahme bis zum vollständigen Zerfall der Probe auf, was auf eine katastrophale Oxidation hinweist.*
- *Mikroskopische Untersuchungen offenbaren die Bildung einer äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht und einer darunterliegenden Duplex-Oxidschicht aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, wobei die Oxidschichtdicken durch feuchte Umgebungsbedingungen deutlich erhöht werden.*
- *Die äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht erweist sich nach kurzen Oxidationszeiten als noch nicht durchgehend zusammenhängend, wird aber in feuchten Atmosphären dicker und nach längerer Oxidationsdauer sichtbar dichter.*
- *Trotz der bisher besten beobachteten Oxidationsresistenz bei 1200 °C weist die Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung Schwächen in Bezug auf Langzeitstabilität und Stabilität in feuchten Umgebungen auf.*
- *Das Verhalten in feuchter Atmosphäre bei 1200°C ähnelt dem Resultat des Pesting-Verhalten bei 800 °C.*

#### **5.1.4 Hoch-Ti-haltige Legierung Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti**

Die bisherigen Studien der zuvor behandelten Legierungen auf Basis von Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe), unter anderem durchgeführt von Burk [29], Azim [73] und Azim et al. [75] sowie Schliephake [76] und Schliephake et al. [4, 6, 74], haben sich vorrangig mit dem Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen unter trockenen Bedingungen über ein weites Temperaturspektrum beschäftigt. Im Vergleich dazu befand sich die Kenntnis über die zweiphasige Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung zu Beginn dieser Arbeit noch in den Anfängen. Einzige Ausnahme bildete die detaillierte Untersuchung durch Schliephake et al. [6], die sich auf den kritischen Temperaturbereich von 800 bis 1200 °C und eine Dauer von bis zu 100 h erstreckte, und ein vielversprechendes Oxidationsverhalten dieser Legierung aufzeigte. Diese initialen Erkenntnisse führten zu weiteren Untersuchungen, darunter die von Obert [30] und Obert et al. [30, 78-81], Anton [34] und Anton et al. [34, 83-86] sowie Turnali et al. [82].

Die Untersuchung des Oxidationsverhaltens unter trockenen Bedingungen allein bietet jedoch keine umfassende Basis für die Bewertung der Hochtemperaturbeständigkeit einer Legierung für Gasturbinenanwendungen. Insbesondere das Verhalten unter Einfluss von feuchten Atmosphären, wie bereits in Kapitel 3.4 angesprochen, bleibt ein kritisches Feld, in dem die Eigenschaften der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung bislang nicht erforscht wurden. Vor diesem Hintergrund konzentrieren sich die nachfolgenden Abschnitte auf die Darstellung

der Oxidationseigenschaften der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung über Zeiträume von bis zu 100 h unter dem Einfluss feuchter Umgebungsbedingungen.

#### 5.1.4.1 Oxidationskinetik

Die Oxidationskinetik der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung während isothermer Oxidation bei 1200 °C über 100 h wird in Abbildung 29 veranschaulicht. Beide Oxidationskurven zeigen komplexe Oxidationskinetiken mit Intervallen von Massenzu- und -abnahmen. Während der Oxidation der Probe in der trockenen Atmosphäre wird eine parabolische Massenzunahme bis hin zu 3,5 mg/cm<sup>2</sup> nach 100 h beobachtet. Während die Probe in feuchter Atmosphäre nach einem anfänglichen Massenverlust (bis 2 h) eine lineare Massenzunahme (bis 70 h) aufweist. Nach Erreichen eines Maximums der Massenzunahme gewinnt der Massenverlust die Oberhand und es zeigt sich ein fluktuierender Verlauf von Massenzu- und -abnahme (von 70 h bis 100 h), der von Massenverlust dominiert wird und bei -0,5 mg/cm<sup>2</sup> endet. Dieses Verhalten, insbesondere unter feuchten Bedingungen, wirft Fragen hinsichtlich der Langzeitstabilität der Legierung auf.

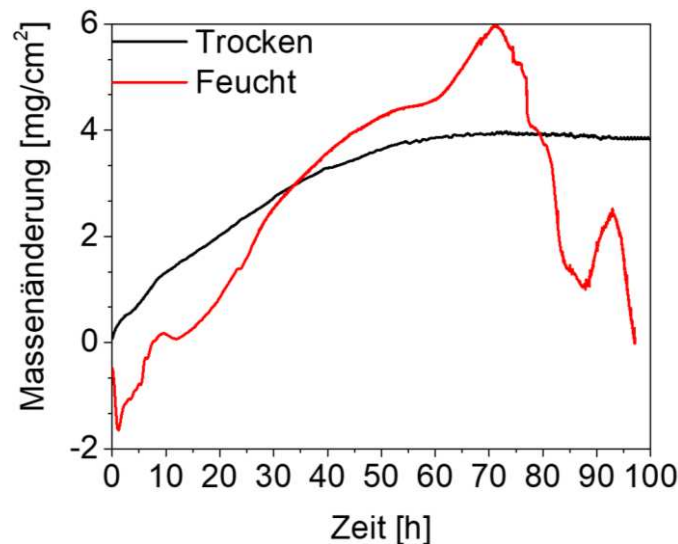


Abbildung 29: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

#### 5.1.4.2 Oxidschichtanalyse

Röntgendiffraktion wurde durchgeführt, um über die kristalline Struktur die Phasen der gebildeten Oxidschicht zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Oxidschichten in ihrem Aufbau überwiegend ähnlich sind und hauptsächlich aus den Oxiden  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bestehen.

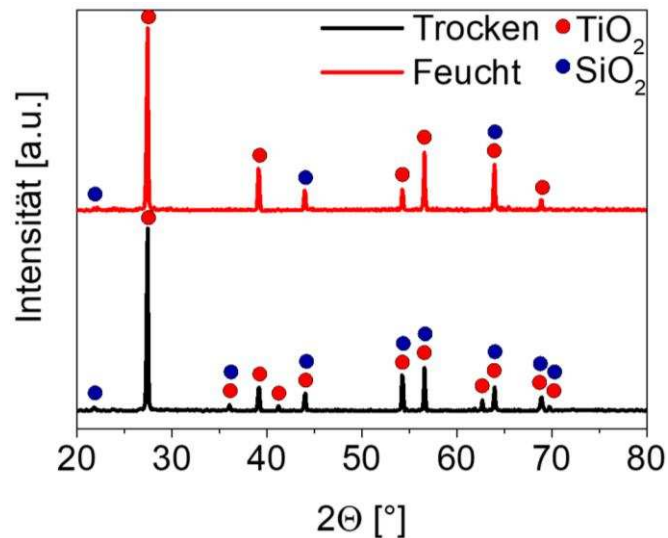


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei  $1200\text{ °C}$  in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Abbildung 31 (a) und (b) zeigen Querschliffaufnahmen der Proben, die jeweils 100 h bei  $1200\text{ °C}$  in trockener bzw. feuchter Atmosphäre oxidiert wurden. In trockener Umgebung entwickelt sich eine äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit einer mittleren Dicke von etwa  $15\text{ }\mu\text{m}$ , die um  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  variiert. Im Gegensatz dazu erreicht diese Schicht nach der Oxidation in feuchter Atmosphäre eine durchschnittliche Dicke von  $45\text{ }\mu\text{m}$  bei einer Schwankungsbreite von  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Beide Schichttypen zeichnen sich durch eine deutliche Abgrenzung und kompakte Beschaffenheit aus. Die darunterliegende Duplexschicht stellt in beiden Umgebungen den größten Anteil der Oxidschicht dar, mit einer Dicke von  $45\text{ }\mu\text{m}$  und einer Schwankung von  $5\text{ }\mu\text{m}$  unter trockenen Bedingungen und  $200\text{ }\mu\text{m}$  mit einer Schwankung von  $25\text{ }\mu\text{m}$  unter feuchten Bedingungen. Die Gesamtdicke der Oxidschicht der trocken oxidierten Probe ( $60\text{ }\mu\text{m} \pm 7,5\text{ }\mu\text{m}$ ) ist wesentlich geringer als jene der in feuchter Umgebung oxidierten Probe ( $245\text{ }\mu\text{m} \pm 30\text{ }\mu\text{m}$ ). Darunter zeigt sich in beiden Fällen ein Bereich, der eine teilweise Umwandlung des Substrats in Oxid zeigt, besonders ausgeprägt bei Oxidation in feuchter Atmosphäre. Bemerkenswert ist jedoch, dass in beiden Fällen anscheinend die  $\text{D}_{88}$ -Phase zuerst zersetzt wird, da sie die benötigten Elemente Si und Ti für die Bildung der festen Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  liefert.

Zusätzliche EDX-Analysen, in Abbildung 31 (c) und (d) dargestellt, liefern weitere Einblicke in den atmosphärischen Einfluss auf die Oxidschichtbildung. Während die Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in der Duplexschicht im trockenen Fall nahezu gleichmäßig verteilt sind, ordnen sie sich im feuchten Fall in einer schichtartigen Struktur an. Mo wurde in der Oxidschicht der in feuchter Atmosphäre oxidierten Probe nachgewiesen. Im trockenen Fall

ist dies weniger deutlich. Dies könnte auf Überreste des  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  hindeuten, insbesondere da der Oxidationsangriff zuerst die D8<sub>8</sub>-Phase auflöst. Des Weiteren zeigt sich auch bei dieser Legierung eine Ti-verarmte Zone unterhalb der Duplexschicht.

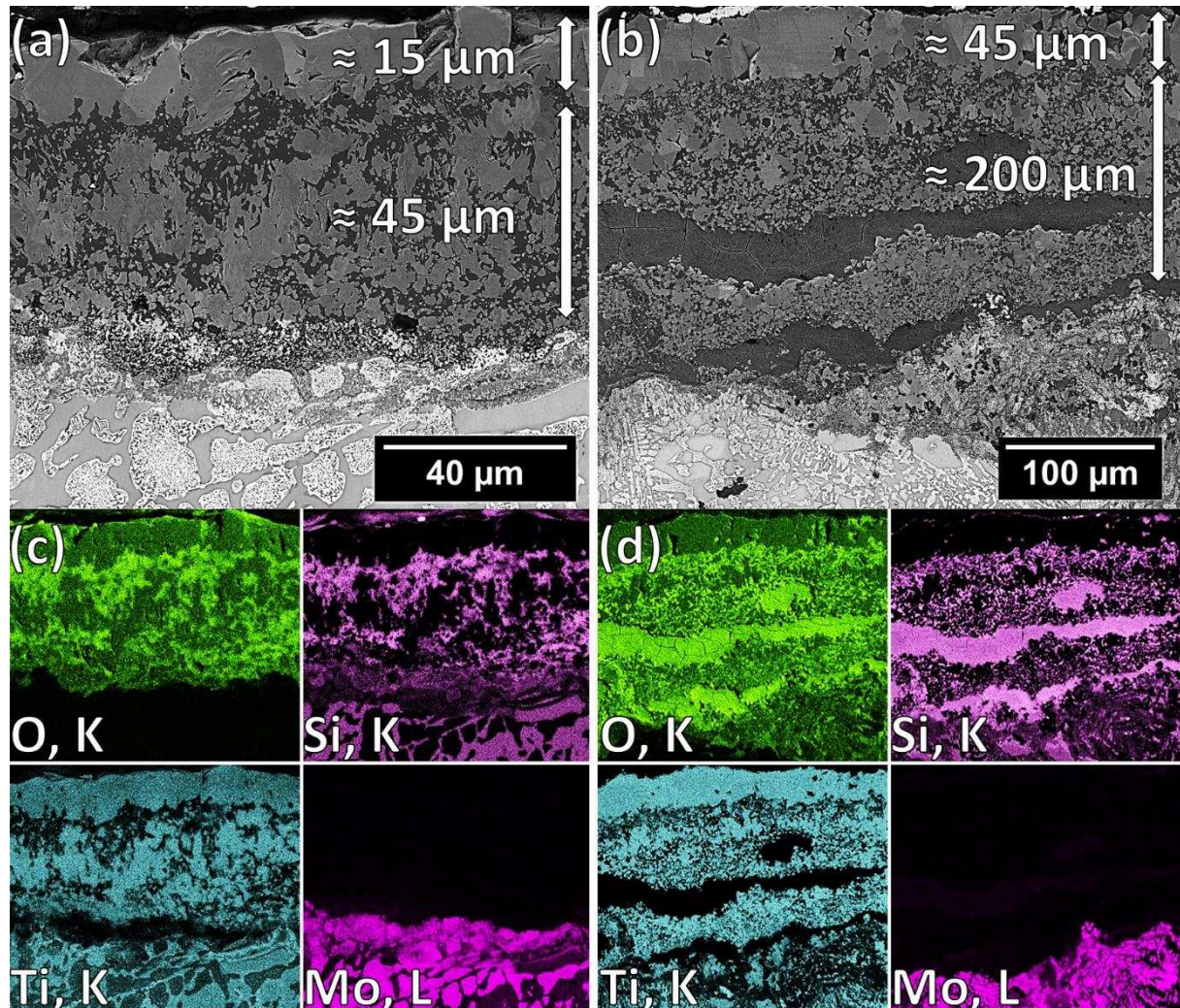


Abbildung 31: Querschliffaufnahme der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei  $1200\text{ °C}$ : (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zu der BSE-Aufnahme in (a), (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zu der BSE-Aufnahme in (b).

#### 5.1.4.3 Oxidationsverhalten in wechselnden Atmosphären mit und ohne $\text{TiO}_2$ -Schicht

Variierende atmosphärische Bedingungen können potenzielle Einflüsse auf die Legierung haben. Zudem entwickelt sich eine signifikante äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Deren mögliche Relevanz für die Oxidationsresistenz, insbesondere aufgrund des hohen Ti-Gehalts, trägt vermutlich zur verbesserten Oxidationsbeständigkeit bei und ist daher für die Legierung von besonderer Bedeutung. Daher müssen diese Aspekte in separaten Experimenten betrachtet werden, was eine angepasste Versuchsroutine erforderte, die nachfolgend kurz beschrieben und durch Abbildung 32 sowie Tabelle 3 illustriert wird.

In einem ersten Schritt (Schritt 1a) wurden Proben unter isothermen Bedingungen bei  $1200\text{ °C}$  für 50 h in Laborluft oxidiert. Anschließend wurde die äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht mechanisch mit SiC-Schleifpapier P4000 abgetragen (Schritt 2a). Makroskopische

Aufnahmen wurden mit einem Leica DM6 Mikroskop durchgeführt, um die Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht zu verifizieren. Danach wurden Oxidationstests unter isothermen Bedingungen bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Schritt 3a) oder feuchter Atmosphäre (Schritt 3b) durchgeführt. Diskontinuierliche Gewichtsänderungsmessungen erfolgten nach jedem Oxidationsschritt auf einer Sartorius-Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \mu\text{g}$ , um die Möglichkeit einer Beeinträchtigung der kontinuierlichen Waageneinheit durch kondensierendes Mo-Oxid oder Wasser auszuschließen. Um die Ergebnisse des oben genannten experimentellen Verfahrens bewerten und vergleichen zu können, wurden Experimente im gleichen Rahmen ohne Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht durchgeführt, um den möglichen Effekt der zyklischen Oxidation einzuschließen. Daher wurden Proben bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert (Schritt 1a), anschließend für 2 h bei Umgebungsbedingungen gelagert (als Abkühlung bezeichnet, Schritt 2b) und schließlich bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Schritt 3a) oder feuchter Atmosphäre (Schritt 3b) oxidiert. Die Oxidationsexperimente wurden mehrmals durchgeführt, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Legierung wurde in einem Vorversuch in Laborluft bei 1200 °C für 50 h voroxidiert (Schritt 1a / Probe 1). Zusätzlich wurde die Legierung analog zum Vorversuch in einer feuchten Atmosphäre über 50 h oxidiert (Schritt 1b / Probe 2). Um die Schutzwirkung der äußeren Oxidschicht  $\text{TiO}_2$  zu bewerten, wurde diese nach der Voroxidation durch mechanisches Schleifen entfernt und die Proben anschließend in trockener (Probe 3) oder feuchter Atmosphäre (Probe 4) für 22,5 h reoxidiert. Im Vergleich dazu wurden separate Oxidationstests nach der Voroxidation in trockener Atmosphäre ohne Entfernung der äußeren Oxidschicht in beiden Atmosphären (trocken entspricht Probe 5, feucht entspricht Probe 6) für 22,5 h durchgeführt. Die durchgeführten Experimente sind in Tabelle 3 und Abbildung 32 zusammengefasst und die zugehörige Atmosphäre, Testdauer und abgeschlossene Schritte angegeben.

Tabelle 3: Oxidationsversuche, abgelaufene Behandlungsschritte, Atmosphärenbedingungen und Oxidationszeiten.

| Oxidationsversuch /<br>Behandlungsschritt | Atmosphäre                                               | Kumulierte<br>Oxidationszeit |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|
| <b>Probe 1 / 1a</b>                       | 50h trocken                                              | 50h                          |
| <b>Probe 2 / 1b</b>                       | 50h feucht                                               | 50h                          |
| <b>Probe 3 / 1a – 2a – 3a</b>             | 50h trocken + $\text{TiO}_2$ -Entfernung + 22,5h trocken | 72,5h                        |
| <b>Probe 4 / 1a – 2a – 3b</b>             | 50h trocken + $\text{TiO}_2$ -Entfernung + 22,5h feucht  | 72,5h                        |
| <b>Probe 5 / 1a – 2b – 3a</b>             | 50h trocken + 2h Abkühlung + 22,5h trocken               | 72,5h                        |
| <b>Probe 6 / 1a – 2b – 3b</b>             | 50h trocken + 2h Abkühlung + 22,5h feucht                | 72,5h                        |

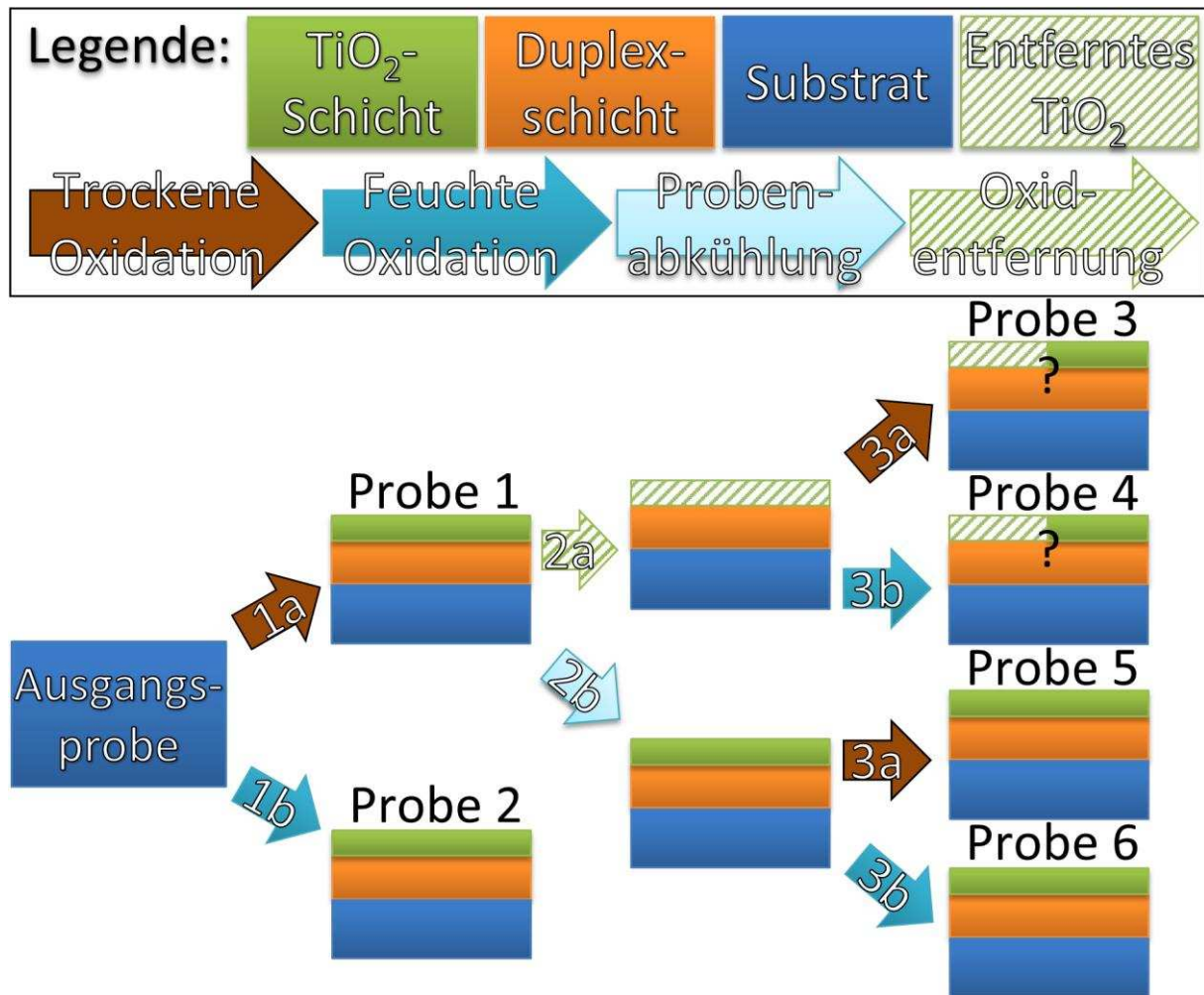


Abbildung 32: Verdeutlichende schematische Darstellung der Gaswechsel- / Abschleif-Oxidationsexperimente an der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung.

#### 5.1.4.3.1 Oxidationskinetik

Da die bis 50 h gemessene Massenänderung im ersten Behandlungsschritten 1a und 1b nur geringe Abweichungen von dem Verhalten der Proben, die bis 100 h oxidiert wurden, aufwiesen, wird auf eine erneute Darstellung verzichtet und stattdessen auf Abbildung 29 in Kapitel 5.1.4.1 verwiesen. Die Oxidationskinetik der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung während isothermer, kontinuierlicher Oxidationsexperimente bei 1200 °C für 50 h offenbart, dass während der Oxidation der Proben in trockener Atmosphäre (schwarze Kurve Abbildung 29) eine parabolische Massenzunahme beobachtet wird. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe in feuchter Atmosphäre nach einem anfänglichen Massenverlust eine lineare Massenzunahme (rote Kurve Abbildung 29). Nach 50 h Oxidationszeit verzeichnet die Probe in feuchter Atmosphäre eine um etwa 1,3 mg/cm<sup>2</sup> höhere Massenänderung von 4,3 mg/cm<sup>2</sup> im Vergleich zur Probe in trockener Atmosphäre mit 3,6 mg/cm<sup>2</sup>.

Eine Darstellung der Oxidation in Form der 50 h-Oxidation und fortlaufend in trockener Atmosphäre wird in Abbildung 33 dargestellt. Abbildung 33 (a) illustriert die Massenänderungen der Proben 3 und 4 nach der Entfernung der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht, was durch einen plötzlichen Massenverlust bei 50 h gekennzeichnet ist. Im Gegensatz dazu zeigt

Abbildung 33 (b) das Verhalten der Proben 5 und 6, die nach der anfänglichen 50 h Oxidation in trockener Atmosphäre für 2 h abgekühlt worden waren.

Probe 3 (schwarze Kurve in Abbildung 33 (a)) zeigt fast keine Veränderung nach dem Entfernungsprozess, Nach einer kurzen Periode von etwa 5 h, in der die Massenänderung zu stagnieren scheint, erfährt sie eine mit der Zeit abnehmende Massenzunahme, die bei  $-3,5 \text{ mg/cm}^2$  endet. Probe 4 (rote Kurve Abbildung 33 (a)) hingegen zeigt ein komplexes Oxidationsverhalten, welches zunächst eine rasche zyklische Massenzunahme aufweist. Nachdem ein Maximum der Massenzunahme erreicht ist, tritt ein zyklischer Verlauf von Massenzu- und -abnahme auf, dominiert von Massenverlust, der in  $-5,8 \text{ mg/cm}^2$  gipfelt.

Nach dem Abkühlen zeigt Probe 5 (schwarze Kurve Abbildung 33 (b)) einen leichten Anstieg der Massenzunahme im Vergleich zu vor dem Abkühlen, aber ähnlich wie Probe 3 zeigt sie eine mit der Zeit abnehmende Massenzunahme ohne die 5 h Stagnation und erreicht letztendlich  $4,4 \text{ mg/cm}^2$  nach der zweiten 22,5 h-Oxidation. Probe 6 (rote Kurve Abbildung 33 (b)) zeigt ein ähnliches Verhalten wie ihr Gegenstück, Probe 4, ausgenommen der anfänglichen 5 h Stagnationsperiode. Auch hier wird ein komplexes Oxidationsverhalten mit einem anfänglich starken Anstieg der Massen bis zu einem Maximum beobachtet, gefolgt von einem zyklischen Massenverlust, der in einer Massenänderung von  $3,3 \text{ mg/cm}^2$  endet. Ein intensiverer Oxidationsangriff nach der Entfernung der äußeren Schicht und während der Oxidation in feuchter Atmosphäre wird aufgrund einer höheren Massenzu- und -abnahme sowie eines schnelleren Zyklus der Probe 4 im Vergleich zu Probe 6 angenommen. Die Oxidationskinetik der Probe 6 spiegelt denselben Trend wie die Probe 4 wider, aber der rasche Massenanstieg nach der Entfernung der äußeren Oxidschicht scheint deutlich dominanter zu sein. Darüber hinaus könnte die anfänglich stagnierende Massenänderung der Probe 3 und 4 auf einen gleichzeitigen und verstärkten Massenverlust aufgrund verdampfender Oxide zu diesem Zeitpunkt hindeuten, da diese Massenänderung die Summe aus Massenzu- und -abnahme darstellt. Abgesehen davon scheinen Probe 3 und 5 bei einer oberflächlichen Betrachtung kaum Unterschiede zueinander aufzuweisen.

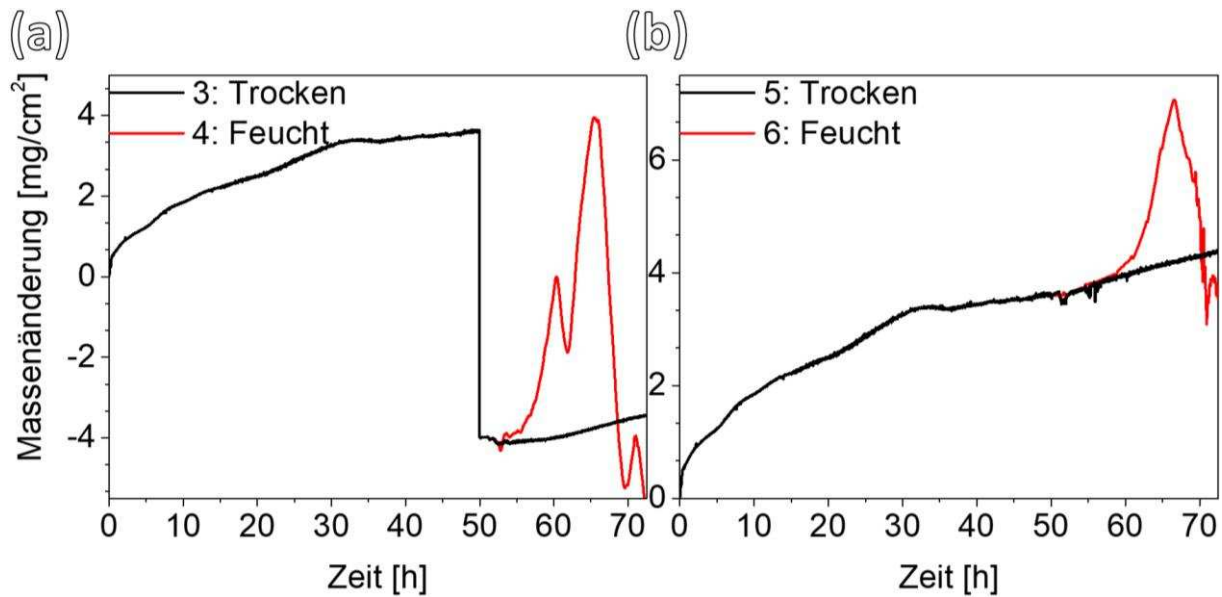


Abbildung 33: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen für die Proben 3 bis 6; (a) Kinetik von Proben 3 und 4, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, anschließend wurde die TiO<sub>2</sub>-Schicht entfernt und bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Probe 3) oder feuchter Atmosphäre (Probe 4) weiter oxidiert; (b) Kinetik von Probe 5 und 6, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert und anschließend für 2 h in einem Raumtemperatur kühlen Bereich gelagert wurden, gefolgt von einer weiteren Oxidation bei 1200 °C für 22,5 h in trockener (Probe 5) oder feuchter Atmosphäre (Probe 6).

Eine detaillierte Betrachtung des dritten Behandlungsschritts von Abbildung 33 (dargestellt in Abbildung 34 (a)) zeigt, dass die Entfernung der äußeren Schicht bei Probe 3 (schwarze Kurve Abbildung 33 (a) bzw. Abbildung 34 (a)) zu einem geringfügigen Massenverlust und anschließend zu einem ansteigenden Massenzuwachs führt. Dieser wird mit einer Steigung von 0,04 mg/cm<sup>2</sup>h quantifiziert, während die Steigung für Probe 5 (schwarze Kurve Abbildung 33 (b) bzw. rote Kurve Abbildung 34 (a)) mit 0,03 mg/cm<sup>2</sup>h angegeben wird. Eine doppelt logarithmische Darstellung der Massenänderung über die Zeit visualisiert den Oxidationsexponenten  $n$  als das Inverse der Steigung, wie in Abbildung 34 (b) dargestellt. Probe 3 (schwarze Kurve Abbildung 34 (b)) weist einen Exponenten von 1,04 auf, während Probe 5 (rote Kurve Abbildung 34 (b)) einen Exponenten von 1,82 mit einem  $R^2$  von 0,99 hat. Unter der Annahme, dass ein Oxidationsexponent von 1 eine lineare Oxidationskinetik anzeigt, während ein Exponent von 2 ein parabolisches Verhalten beschreibt, führt die Entfernung der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht zu einer Verschlechterung des Oxidationsverhaltens [37].

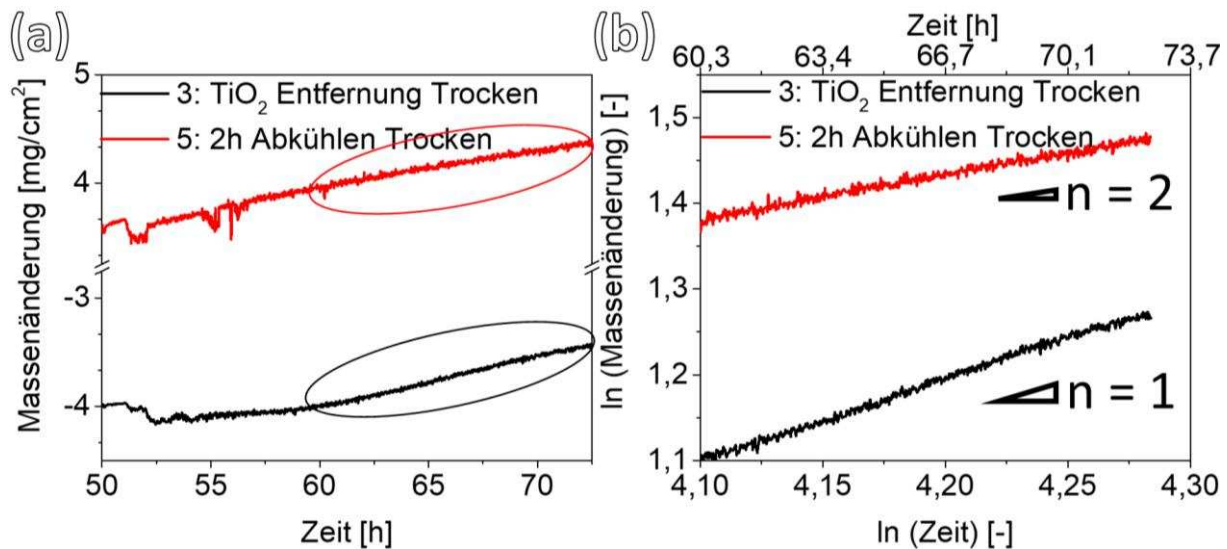


Abbildung 34: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung bei 1200 °C für die Proben 3 und 5 im letzten Abschnitt aus Abbildung 33; (a) Kinetik von Probe 3 und 5, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, anschließend wurde bei Probe 3 die TiO<sub>2</sub>-Schicht entfernt, während Probe 5 für 2 h bei Raumtemperatur gelagert wurde. Beide Proben wurden dann bei 1200 °C für 22,5 h in trockener Atmosphäre weiteroxidiert. Diese letzten 22,5 h werden dargestellt; (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der markierten Kurvensegmente der Massenänderungskurven von Probe 3 und 5 im Teilbild (a).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht einerseits einen positiven Effekt auf die Massenänderung hat, was durch den Vergleich von Probe 3 und 5 sowie Probe 4 und 6 geschlussfolgert werden kann. Der Vergleich von Probe 3 und 4 sowie Probe 5 und 6 zeigt andererseits, dass der Einfluss der feuchten Atmosphäre auf die Massenänderung um ein Vielfaches dominanter und in diesem Fall katastrophal ist.

#### 5.1.4.3.2 Mikrostrukturelle Analyse der Oxidschichten

Neben den thermogravimetrischen Daten liefern mikrostrukturelle Analysen wertvolle Einblicke, um ein Gesamtbild und damit eine umfassende Interpretation des Oxidationsverhaltens zu ermöglichen. Querschliffbilder und die Ergebnisse der EDX-Analysen von Probe 1, die bei 1200 °C für 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurde, und Probe 2, die unter denselben Bedingungen in feuchter Atmosphäre oxidiert wurde, sind in Abbildung 35 dargestellt.

Die in dieser Studie präsentierten Oxidschichten zeigen generell eine mehrschichtige Struktur, wobei die äußerste Schicht aus TiO<sub>2</sub> besteht. Darunter ist eine Duplexschicht zu beobachten, die aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> zusammengesetzt ist (Abbildung 35). Die TiO<sub>2</sub>-Phase weist ein hellgraues Erscheinungsbild auf, während die SiO<sub>2</sub>-Phase dunkler erscheint.

In trockener Atmosphäre bilden sich vergleichsweise dünnere äußere TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von  $15 \pm 2 \mu\text{m}$  aus. Während diese Schichtdicke nach einer 50 h Oxidation in feuchter Atmosphäre bis zu  $25 \pm 3 \mu\text{m}$  erreicht. Dennoch nimmt die Duplexschicht den größten Teil der gesamten Oxidschicht ein, mit  $35 \pm 3 \mu\text{m}$  für Probe 1 und  $100 \pm 10 \mu\text{m}$  für Probe 2. Offensichtlich ist die gesamte Oxidschichtdicke der in trockener Atmosphäre

oxidierten Probe (Abbildung 35 (a)) deutlich geringer. Eine durchschnittliche Oxidschichtdicke von  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  konnte in diesem Fall ermittelt werden, während die Oxidschichtdicke von  $125 \pm 13 \mu\text{m}$  für die in feuchter Atmosphäre oxidierten Probe bestimmt wurde (Abbildung 35 (b)).

Zusätzliche Beobachtungen in Kombination mit EDX-Analysen liefern weitere Informationen über den Einfluss der Atmosphäre auf die Oxidschichtbildung. Während im trockenen Fall eine fast gleichmäßige Verteilung der Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in der Duplexschicht sichtbar ist (Abbildung 35 (c)), sind die Oxide im feuchten Fall in einer schichtartigen Struktur verteilt (Abbildung 35 (d)). Darüber hinaus konnte Mo in der Oxidschicht von Probe 2 nachgewiesen werden, welches im trockenen Fall von Probe 1 nicht eindeutig sichtbar ist.

Unter Berücksichtigung, dass der Oxidationsangriff zunächst die  $\text{D8}_8$ -Phase auflöst und  $\text{MoMK}$  erst später (Abbildung 35 (a) und (b)), könnten dies auch Überreste von  $\text{MoMK}$  sein. Ferner scheint es eine Ti-verarmte Zonen unterhalb der Duplexschicht zu geben.

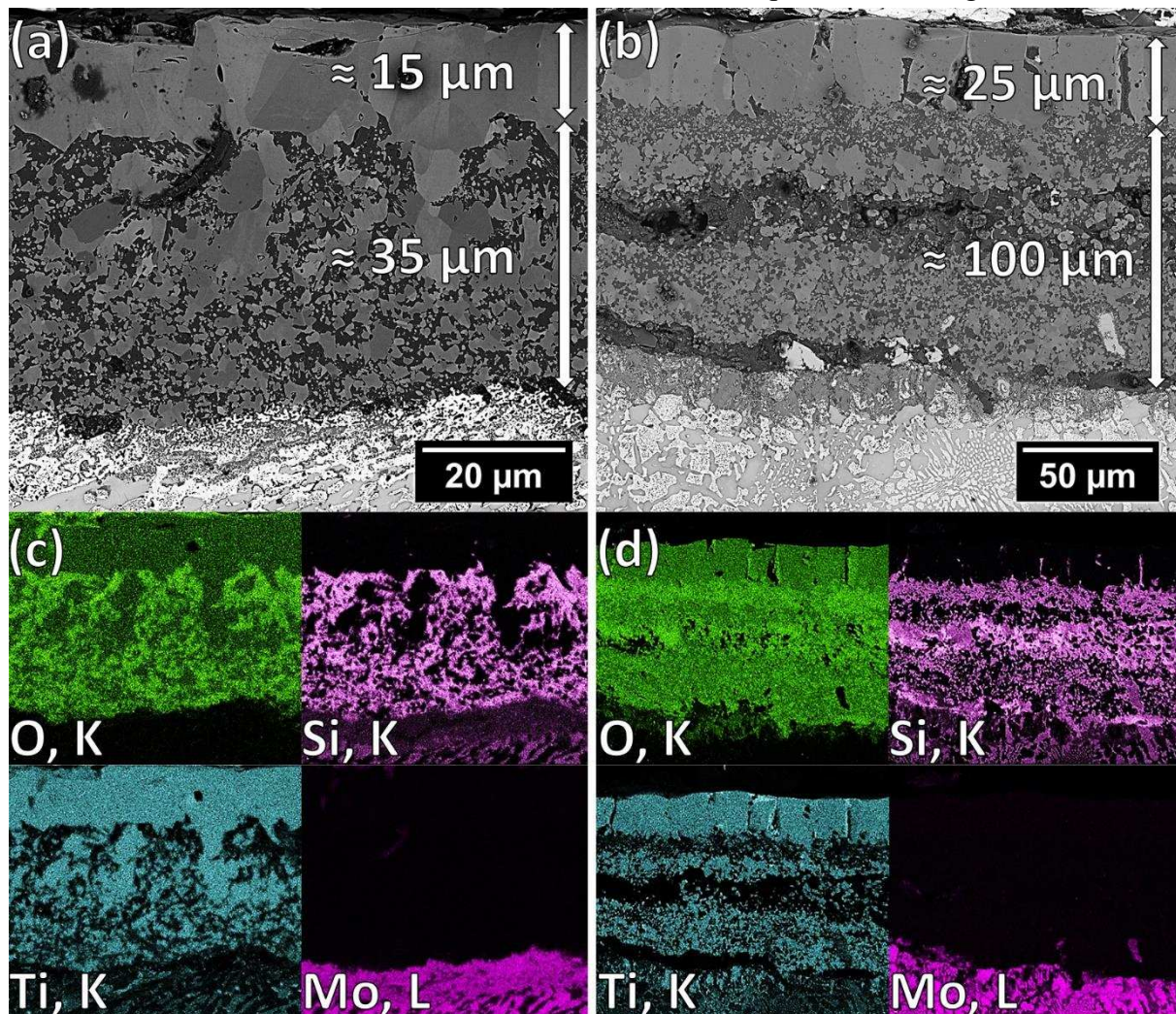


Abbildung 35: Querschliffaufnahmen der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 50 h Oxidation bei  $1200^\circ\text{C}$ : (a) in trockener Atmosphäre (Probe 1), (b) in feuchter Atmosphäre (Probe 2), (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a) und (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b).

Querschliffaufnahmen von Proben, die zunächst 50 h einer trockenen Atmosphäre ausgesetzt wurden, woraufhin die  $\text{TiO}_2$ -Schicht von der Probenoberfläche entfernt und anschließend für zusätzliche 22,5 h in einer trockenen oder feuchten Atmosphäre oxidiert wurden, sind in Abbildung 36 dargestellt. Abbildung 36 (a) zeigt Probe 3, die in der letzten Phase in trockener Atmosphäre oxidiert wurde. Abbildung 36 (b) hingegen zeigt Probe 4, die im zweiten Oxidationsschritt in feuchter Atmosphäre oxidiert wurde. Selbst nach Entfernung der äußeren Schicht und nachfolgender Oxidation ändert sich die Struktur der Oxidschicht nicht signifikant und besteht aus einer äußeren Schicht aus  $\text{TiO}_2$ . Darunter zeigt die Probe 4 eine innere Duplexschicht aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ .

In den Querschliffen ist zu erkennen, dass nach Entfernung der vorherigen  $\text{TiO}_2$ -Schicht keine unterscheidbare und vor allem keine kompakte äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht erneut entsteht, wenn die Probe anschließend in einer trockenen Atmosphäre oxidiert wird (Abbildung 36 (a)). Diese äußere Schicht wird jedoch durch nachfolgende Oxidation in einer feuchten Atmosphäre vollständig wiederhergestellt und weist eine Dicke von  $30 \pm 5 \mu\text{m}$  auf (Abbildung 36 (b)). Während Probe 3 eine Duplexschicht aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bildet, die gleichmäßig bei einer Dicke von  $50 \pm 4 \mu\text{m}$  verteilt ist, bildet Probe 4 eine deutlich dickere Duplexschicht von bis zu  $600 \pm 45 \mu\text{m}$ . Darüber hinaus ergaben Querschliffaufnahmen in Kombination mit EDX-Analysen, dass eine ausgeprägte geschichtete Verteilung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  gebildet wird und mehr Mo ( $\text{Mo} > 0,5 \text{ At.}\%$ ) in der Schicht von Probe 4 vorhanden ist (Abbildung 36 (d)), wohingegen im trockenen Fall eine fast gleichmäßige Verteilung der Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in der Duplexschicht ohne Spuren von Mo sichtbar ist (Abbildung 36 (c)). Jedoch scheint ein Unterschied im Oxidationsangriff vorzuliegen, dargestellt im teilweise übrigbleiben und ins Oxid ragen der D8<sub>8</sub>-Phase in feuchter Atmosphäre (Abbildung 36 (d)). Bei trockener Oxidation scheint es, als würde zuerst die D8<sub>8</sub>-Phase aufgelöst (Abbildung 36 (c)). Des Weiteren sind auch wieder Ti-abgereicherte Zonen unterhalb der Duplexschicht in beiden Atmosphären vorhanden. Die Entfernung der äußeren Schicht und nachfolgende Oxidation in trockener Atmosphäre resultiert in einer durchschnittlichen Gesamtoxidschichtdicke von  $50 \pm 4 \mu\text{m}$ , wohingegen die Entfernung und anschließende Oxidation in feuchter Atmosphäre in einer durchschnittlichen Gesamtoxidschichtdicke von  $630 \pm 50 \mu\text{m}$  resultiert.

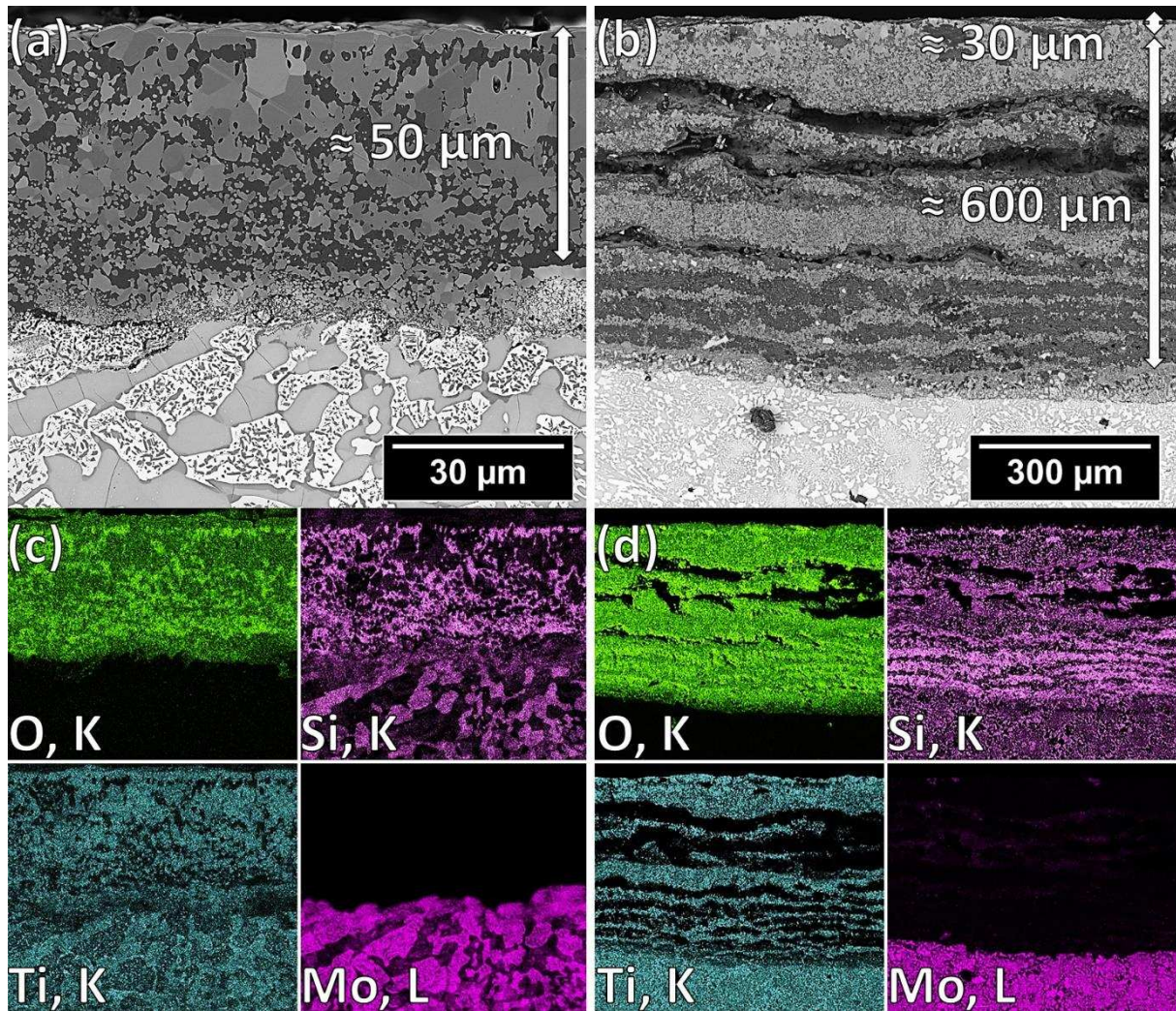


Abbildung 36: Querschliffaufnahme der Mo20Si52,8Ti-Legierung, die 50 h bei 1200 °C in trockener Atmosphäre oxidiert wurde und nach Entfernung der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht bei 1200 °C für weitere 22,5 h in trockener Atmosphäre (a) (Probe 3) bzw. in feuchter Atmosphäre (b) (Probe 4) gegläht wurde; (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b).

Um den Effekt zu identifizieren, der durch das Entfernen der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht entsteht, werden im Folgenden Proben vorgestellt, die keiner mechanischen Behandlung unterzogen wurden (Abbildung 37). Abbildung 37 (a) zeigt Probe 5, die 50 h in trockener Atmosphäre oxidiert, dann für 2 h abgekühlt und schließlich erneut für 22,5 h in trockener Atmosphäre oxidiert wurde. Abbildung 37 (b) folgt dem gleichen Behandlungsschema mit dem Unterschied, dass die weitere Oxidation in einer feuchten Atmosphäre erfolgte.

Die allgemeine Struktur der Oxidschicht, bestehend aus einer äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht und einer inneren Duplexschicht aus TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>, wird hier ebenfalls wieder bestätigt. Sowohl für die äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht als auch für die darunterliegende Duplexschicht gilt, dass sie nach der anschließenden Oxidation in einer trockenen Atmosphäre signifikant dünner sind (TiO<sub>2</sub>-Schicht  $20 \pm 2$  µm und Duplexschicht  $40 \pm 5$  µm, siehe Abbildung 37 (a)). Nach der Weiteroxidation in einer feuchten Atmosphäre beträgt die gemessene Dicke

der  $\text{TiO}_2$ -Schicht und der Duplexschicht jeweils  $45 \pm 4 \mu\text{m}$  und  $350 \pm 30 \mu\text{m}$  (Abbildung 37 (b)). Zudem bestätigt die kombinierte EDX-Analyse von Probe 6, dass eine feuchte Atmosphäre eine geschichtete Struktur der Oxide sowie Reste von Mo ( $\text{Mo} > 1 \text{ At.}\%$ ) in der Duplexschicht fördert (Abbildung 37 (d)).

Während im trockenen Fall die Verteilung der Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in der Duplexschicht ungleichmäßiger ist (Abbildung 37 (c); ohne Spuren von Mo), scheint nach Oxidation in feuchten Atmosphären die  $\text{D8}_8$ -Phase ins Oxid hineinzuragen und teilweise übrig zu bleiben (Abbildung 37 (d)). Für trockene Oxidation liegt die Vermutung nahe, dass zuerst die  $\text{D8}_8$ -Phase aufgelöst wird (Abbildung 37 (c)). Des Weiteren treten Ti-abgereicherte Zonen unterhalb der Duplexschicht in beiden Atmosphären auf (Abbildung 37 (b, d)). Die gesamte Oxidschichtdicke beträgt bei Probe 5  $60 \pm 7 \mu\text{m}$  und bei Probe 6  $395 \pm 34 \mu\text{m}$ .

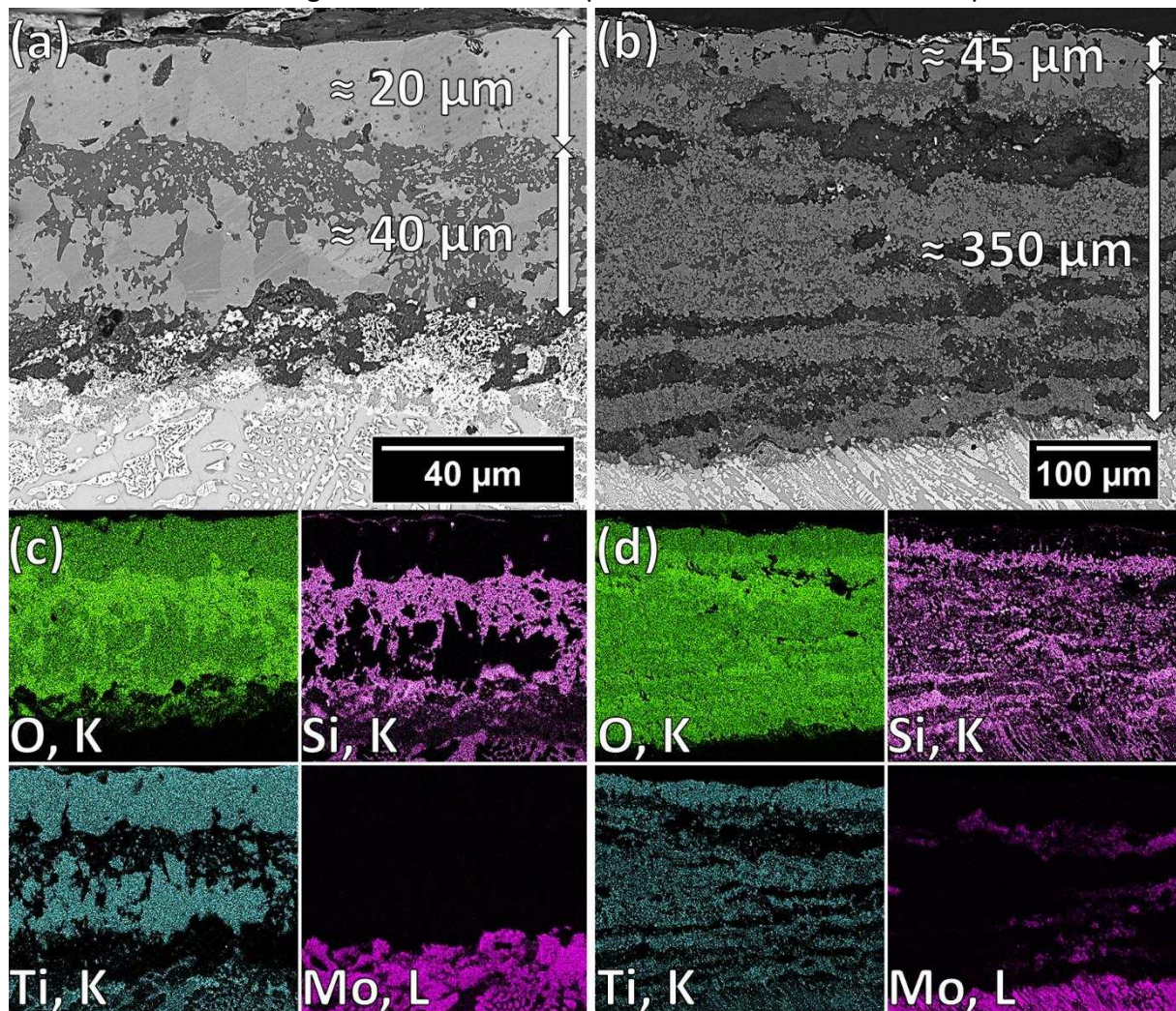


Abbildung 37: Querschliffaufnahme der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung, die 50 h bei  $1200^\circ\text{C}$  in trockener Atmosphäre oxidiert wurde, anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gelagert wurden und dann bei  $1200^\circ\text{C}$  für 22,5 h (a) (Probe 5) in trockener Atmosphäre bzw. (b) (Probe 6) in feuchter Atmosphäre weiteroxidiert wurde. (c) REM-EDX-Elementverteilungsbild der BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b).

Abbildung 38 und Abbildung 39 fassen die gemessenen Dicken der Oxidschichten zusammen. Hierbei ist zu vermerken, dass die Proben 1 und 2 lediglich 50 h, während die Proben 3 bis 6 insgesamt 72,5 h oxidiert wurden. Dies erschwert einen direkten Vergleich, lässt aber Rückschlüsse auf das allgemeine Oxidationsverhalten in den unterschiedlichen Atmosphären zu. Der Vergleich macht deutlich erkennbar, dass das Entfernen der äußeren Oxidschicht und anschließende Reoxidation zu dickeren Oxidschichten führt. Dieser Effekt scheint für die Oxidation in feuchter Atmosphäre ausgeprägter zu sein als in trockener Atmosphäre. In feuchter Atmosphäre bildet die Legierung dickere Oxidschichten aus. Diese Schichten zeigen eine inhomogene Morphologie, die eher einem Schichtsystem ähnelt.

*Aus den Untersuchungen wird ersichtlich, dass Wasserdampf mehrere Mechanismen unterstützt, die zu folgenden Konsequenzen führen:*

- *Wasserdampf fördert die Bildung dickerer äußerer  $\text{TiO}_2$ -Schichten.*
- *Die Wachstumsrate der gesamten Oxidschicht ist höher.*
- *Die Duplexschicht wandelt sich in eine mehrschichtige Oxidschicht aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  um.*
- *Es befindet sich mehr Mo-Oxid in der Oxidschicht.*

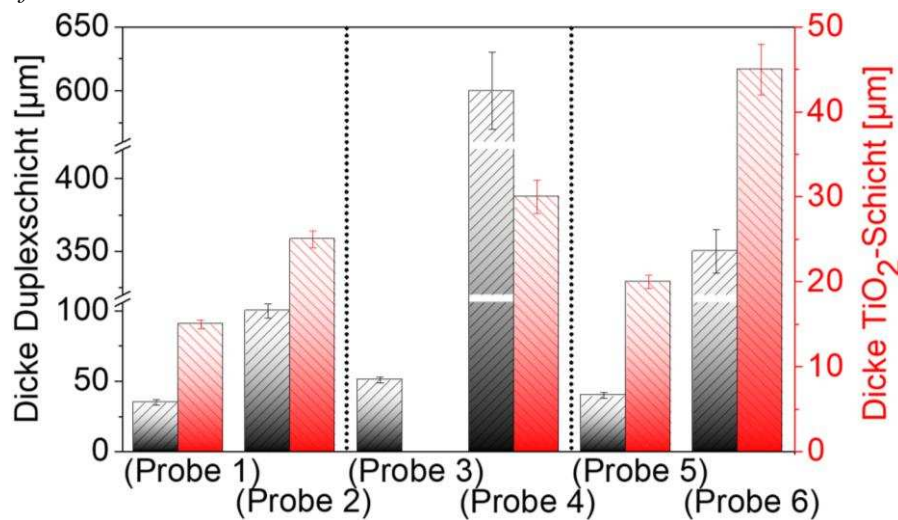


Abbildung 38: Zusammenstellung der gemessenen  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken (rote Balken, Skalierung auf der rechten y-Achse in Rot) und der Dicken der Duplexschicht (schwarze Balken, Skalierung auf der linken y-Achse in Schwarz), der Proben 1 bis 6 aus der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52.8}\text{Ti}$ -Legierung nach verschiedenen Oxidationsbedingungen bei 1200 °C (siehe Abbildung 32).

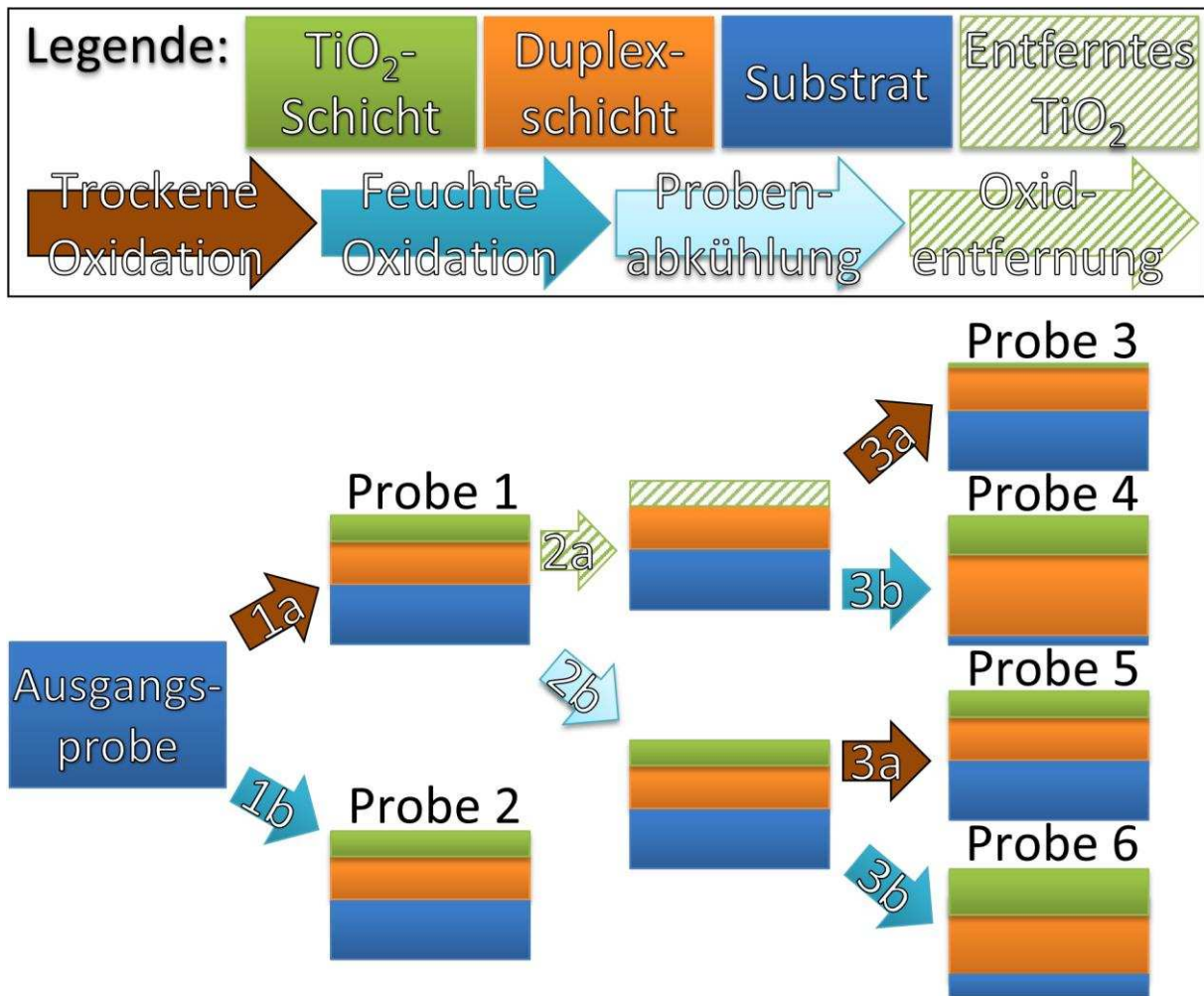


Abbildung 39: Schematische Zusammenfassung der Oxidschichten, die nach den verschiedenen Oxidationstests gebildet wurden.

#### 5.1.4.3.3 Charakterisierung der Oxidationsprodukte

Mittels BSE-, EDX- und XRD-Analysen wurden die gebildeten Oxidschichten charakterisiert. Alle Oxidschichten enthalten kristallographisch die gleichen Oxidationsprodukte, unterscheiden sich jedoch in deren Morphologie. Entsprechende XRD-Messungen können in Abbildung 40 eingesehen werden. Pulver-XRD-Messungen wurde herangezogen, um die gesamte Oxidschicht von Probe 4 zu untersuchen, was in Abbildung 40 (a) präsentiert wird. Es bilden sich die Oxide  $\text{TiO}_2$  in der Rutil-Form und  $\text{SiO}_2$  in der  $\alpha$ -Cristobalit-Modifikation. Zusätzlich wurden Rückstände von  $\text{MoO}_3$  identifiziert. In Abbildung 40 (b) ist durchgängig ersichtlich, dass die Oxidschichten primär ein ähnliches Erscheinungsbild aufweisen und aus den Oxiden  $\text{TiO}_2$  in der Rutil-Form und  $\text{SiO}_2$  in der  $\alpha$ -Cristobalit-Modifikation bestehen. Somit konnten keine kristallographischen Unterschiede der Oxide festgestellt werden.

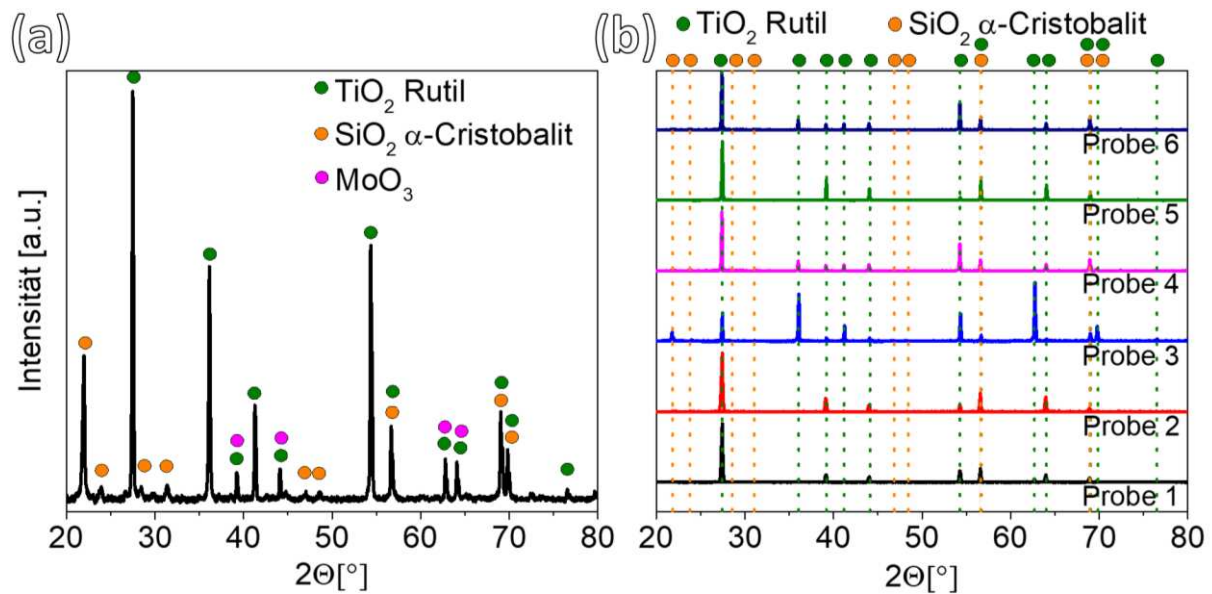


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach Oxidation bei 1200 °C: (a) Pulver-XRD von Probe 4; (b) Oberflächen XRD von Probe 1 bis 6 aufgetragen von unten nach oben.

Um mögliche Unterschiede in den gebildeten Oxiden vollständig auszuschließen, wurden zusätzliche TEM-EDX-Messungen (Abbildung 41) sowie EELS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der EELS-Untersuchungen sind in Abbildung 42 für die vorherrschenden Oxide TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> dargestellt. Für diese Messungen wurden FIB-Lamellen aus der Duplexschicht extrahiert (siehe Abbildung 41 (a)). Die Positionen, an denen EELS-Spektren (Abbildung 42) für detaillierte Analysen aufgezeichnet wurden, sind durch die roten Quadratmarkierungen in Abbildung 41 (a) angegeben. Ein roter Kreis hebt zudem eine Ansammlung von Poren hervor.

Die Lamelle zeigt das Oxid TiO<sub>2</sub> in Grau und das Oxid SiO<sub>2</sub> in einem dunkleren Grauton, sowie die für die Lamellenpräparation benötigte Pt-Schicht, die oben auf der Lamelle in Weiß erkennbar ist.

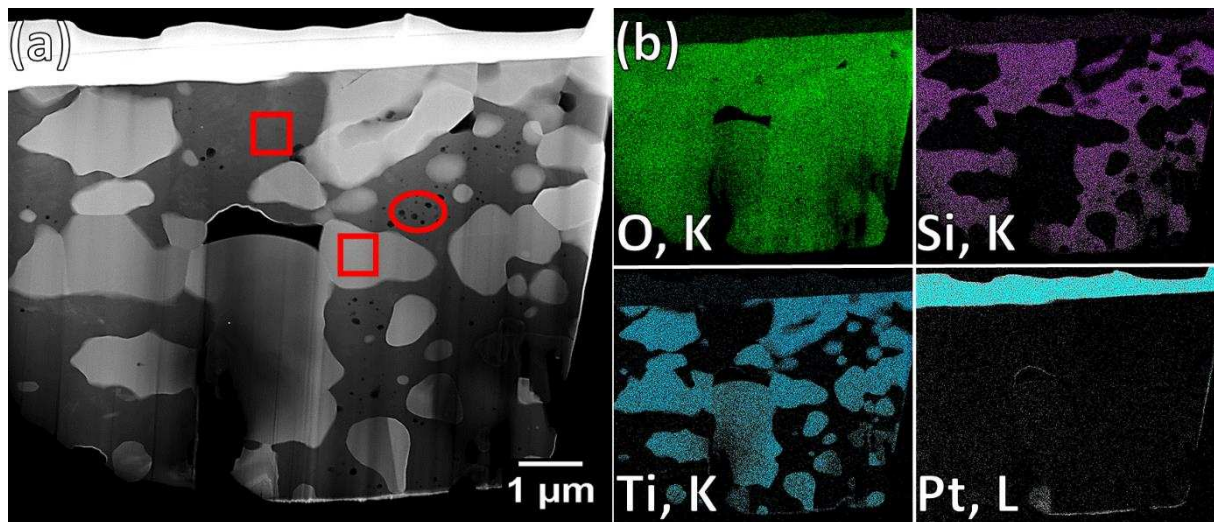


Abbildung 41: HAADF-STEM-Aufnahmen (a) mit entsprechenden STEM-EDX-Elementverteilungsbildern (b) einer extrahierten TEM-Lamelle aus der Duplexschicht der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach 50 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre (Probe 1). EELS-Aufnahmebereiche sind mit einem roten Quadrat und Porencluster mit einem roten Kreis markiert.

Um die Annahme zu überprüfen, dass TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> nur im bekannten Oxidationszustand auftreten, wurde die Energieverlust-Nahkantenstruktur (ELNES) im Kernverlustbereich der aufgezeichneten EELS-Spektren analysiert. Diese definieren den Oxidationszustand in Bezug auf Kantenform und -beginn. Insbesondere wurden die Spektren der L-Kante von Ti, der K-Kante von O und Si, auf den entsprechenden TEM-Lamellen an den in Abbildung 41 (a) markierten roten Quadraten aufgenommen. Der Oxidationszustand der gebildeten Oxide wurde durch Vergleich mit Referenzspektren, wie in Kapitel 4.1.5.2 beschrieben, identifiziert.

Sowohl die Form der Kanten als auch ihre Anfangsenergie stimmen hervorragend mit den jeweiligen Referenzen für alle Kationenkanten überein (Abbildung 42). Zur Identifizierung des auf der Legierung gebildeten TiO<sub>2</sub> wurden TiO<sub>2</sub>-Referenzen aufgezeichnet, und die Ti-L<sub>3</sub>- und Ti-L<sub>2</sub>-Kanten wurden bei 456 bzw. 462 eV beobachtet (Abbildung 42 (a)). Die beiden Kanten sind gespalten, was typisch für TiO<sub>2</sub> ist [154]. Ähnlich liegt die Si-K-Kante für das SiO<sub>2</sub> und die SiO<sub>2</sub>-Referenz bei 1846 eV, was wiederum eine gute Übereinstimmung zeigt (Abbildung 42 (b)). Dies setzt sich auch bei den entsprechenden O-K-Kanten für beide Oxide und ihre Referenzen fort, die jeweils bei 532 und 539 eV liegen.

Die Beobachtung der EELS-Spektren in Kombination mit den Röntgendiffraktometrie-Messungen (Abbildung 40) konnte übereinstimmend keine Hinweise auf die Bildung unterschiedlicher Titan- oder Siliziumoxide neben TiO<sub>2</sub> in der Rutil- und SiO<sub>2</sub> in der  $\alpha$ -Cristobalit-Form geben. Daher ist es möglich auszuschließen, dass das Oxidationsverhalten aufgrund der Bildung unterschiedlicher Oxide mit verschiedenen Oxidationszuständen verschlechtert wird, sowie dass die umgebende Atmosphäre die Bildung verschiedener Oxide begünstigt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein detaillierterer oder anderer Ansatz notwendig ist, um das Oxidationsverhalten adäquat zu beschreiben.

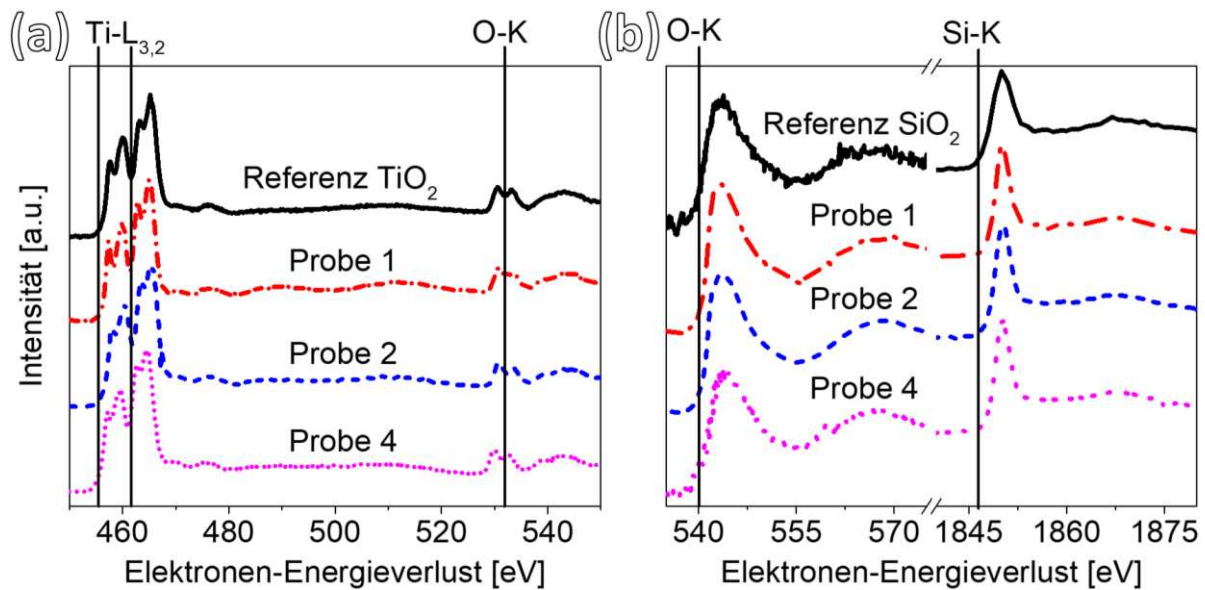


Abbildung 42: EELS-Spektren der Duplex-Schicht gebildet auf Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung durch Oxidation bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen der Proben 1, 2 und 4 sowie Vergleichsspektren der Referenzmaterialien TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> (durchgezogene schwarze Linie). Probe 1 (rot): Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre; Probe 2 (blau); Oxidation für 50 h in feuchter Atmosphäre; Probe 4 (magenta) Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, danach Entfernung der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht und erneute Oxidation für 22,5 h in feuchter Atmosphäre. Die EELS-Analysen erfolgten für (a) TiO<sub>2</sub> im Energieverlustbereich 450 bis 550 eV für die Ti-L<sub>3,2</sub>- und die O-K-Kante und (b) für SiO<sub>2</sub> im Energieverlustbereich 535 bis 575 eV für die O-K-Kante und im Energieverlustbereich 1840 bis 1880 eV für die Si-K-Kante.

#### 5.1.4.3.4 Porenanalyse der Oxidschichten

Um den Oxidationsmechanismus besser zu verstehen, wurden die Oxidschichten, konkreter die Duplexschicht aller Proben, zunächst im REM untersucht, welche in Abbildung 43 für Probe 1 bis 6 (Abbildung 43 (a) bis (f)) jeweils dargestellt sind. Es zeigt sich die Tendenz der Proben zur Porenbildung sowie zur Bildung sogenannter Porenansammlungen, die mit einem roten Kreis markiert sind. Dies wurde bereits für Probe 1 in Abbildung 41 mit einem rot markierten Kreis illustriert. Die Porenansammlungen scheinen insbesondere in Gegenwart der feuchten Atmosphäre (Probe 2, Abbildung 43 (b), Probe 4; Abbildung 43 (d); Probe 6, Abbildung 43 (f)) sowie bei längerer Oxidationszeit oder vorheriger Entfernung der äußeren Schicht (Probe 2, Abbildung 43 (b) im Vergleich zu Probe 4, Abbildung 43 (d) oder Probe 6, Abbildung 43 (f)) besonders häufig aufzutreten. Die Poren bilden sich ausschließlich in der SiO<sub>2</sub>-Phase.

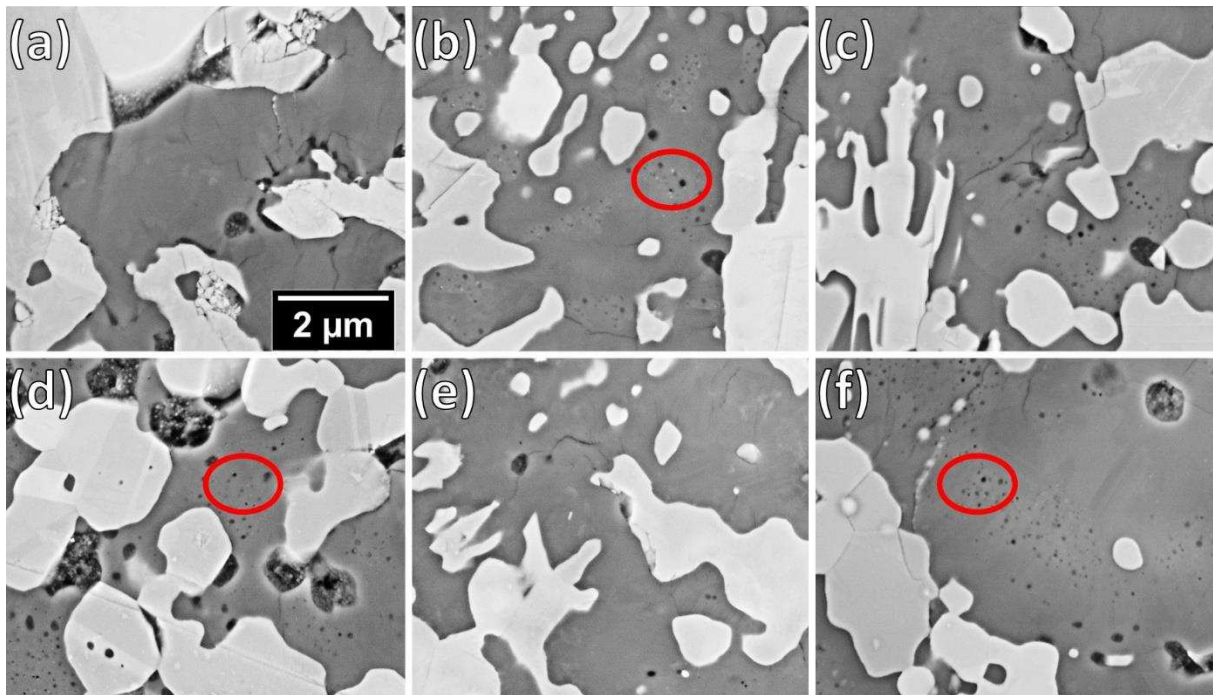


Abbildung 43: Querschliffanalysen (BSE-vCD-Modus) der Proben 1 bis 6 der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung, oxidiert bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen. (a) Probe 1: Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre; (b) Probe 2: Oxidation für 50 h in feuchter Atmosphäre; (c) und (d): erste Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, danach wurde die äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht entfernt und Probe 3 (c) erneut für 22,5 h in trockener Atmosphäre bzw. Probe 4 (d) in feuchter Atmosphäre oxidiert; (e) und (f) erste Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Zwischenlagerung für 2 h bei Raumtemperatur und erneute Oxidation für 22,5 h der Probe 5 (e) in trockener Atmosphäre bzw. der Probe 6 (f) in feuchter Atmosphäre. Porenanhäufungen sind mit roten Kreisen markiert. Alle Aufnahmen wurden bei 35000-facher Vergrößerung aufgenommen.

Um ein repräsentatives und statistisch auswertbares Ergebnis der Porenverteilung über die gesamte Oxidschichtdicke zu erhalten und zu bestimmen, ob sich die Anzahl und Größe der Poren in Abhängigkeit von der Atmosphäre oder der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht verändert und somit das Oxidationsverhalten signifikant beeinflusst, wurden Querschliffaufnahmen von der Duplexschicht sukzessive von oben nach unten in mindestens 3 (Abbildung 44 (a) rechts rote Quadrate) bis maximal 5 Spalten, abhängig von der Oxidschichtdicke, erstellt. In dickeren Oxidschichten wurden mehr Querschliffaufnahmen angefertigt, was exemplarisch in Abbildung 44 (b) (mittig, rote Quadrate) veranschaulicht wird. Diese wurden basierend auf ihrem Volumenbruchteil der Poren (in SiO<sub>2</sub>) und ihrer -Größe ausgewertet. Der Volumenbruchteil der Poren versteht sich als prozentualer Flächenanteil der Poren von der ausgewerteten Fläche des SiO<sub>2</sub>. Zusätzlich wurden 3 (Abbildung 44 (a) links parallel zur Substratkante stehende rote Balken) bis 5 Lamellen (Abbildung 44 (b) links senkrecht zur Substratkante stehende rote Balken) aus der Oxidschicht mit einem variablen Abstand von 10 (Abbildung 44 (a)) bis 130 µm (Abbildung 44 (b)), je nach Oxidschichtdicke, entnommen, um kleinste Poren sowie Unterschiede in der Porengröße, zu erfassen und die

REM-Ergebnisse auf kleinster Skale zu überprüfen. Beide Verfahren sind beispielhaft in Abbildung 44 dargestellt, jeweils für die dünnste Oxidschicht von Probe 1 in Abbildung 44 (a) und die dickste Oxidschicht von Probe 4 in Abbildung 44 (b). Hier repräsentieren die roten Quadrate im Raster die Querschliffaufnahmen und die roten Balken die extrahierten Lamellen. Beides ist in Abbildung 44 (c) und (d) schematisch dargestellt. Aufgrund einer eher homogenen Mikrostruktur ist es möglich, von isotropen Bedingungen auszugehen, weshalb es möglich ist, vom Flächenanteil auf den Volumenanteil zu schließen.

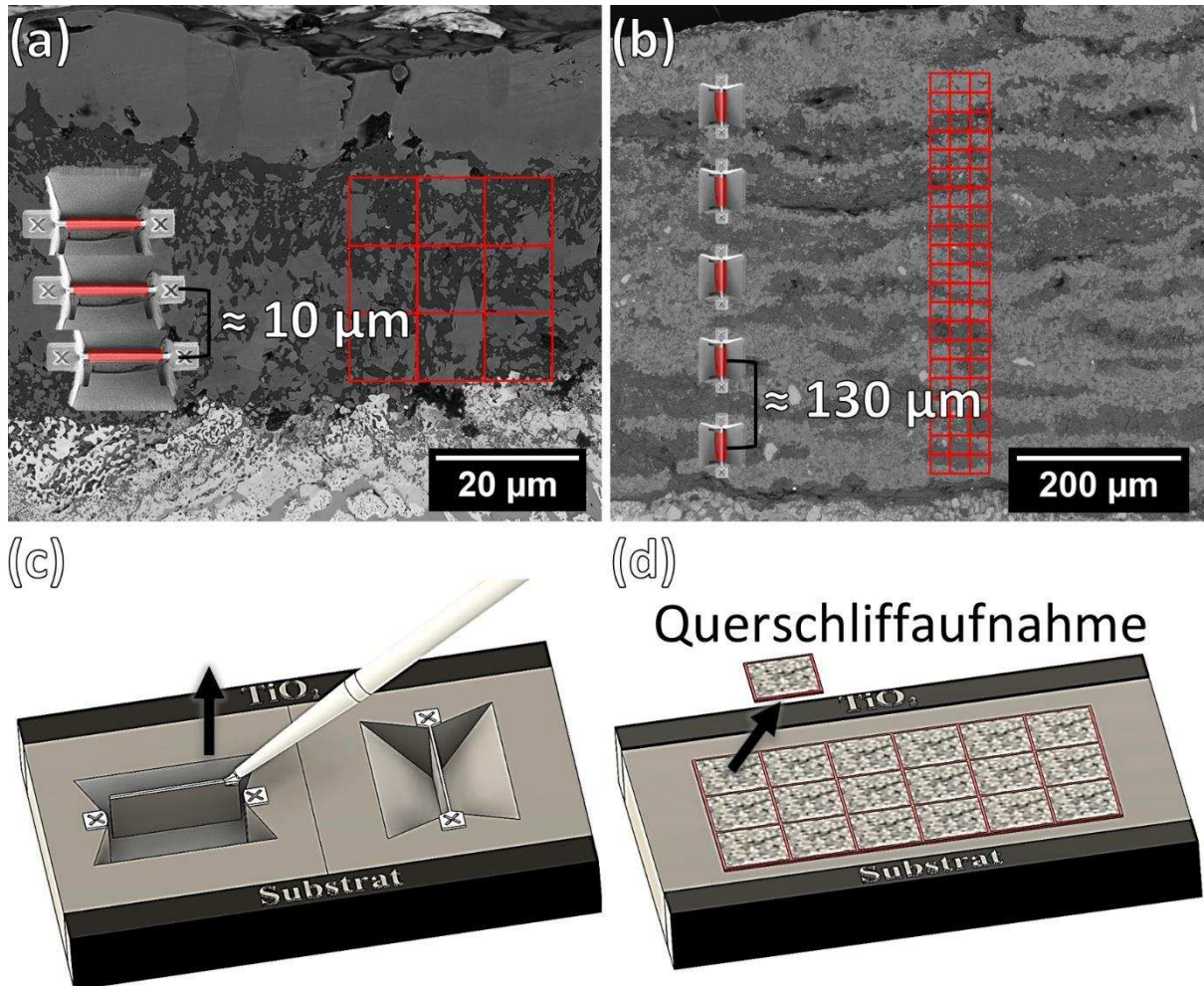


Abbildung 44: Querschliffanalysen (BSE-Modus) der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung, oxidiert bei 1200 °C (a) für 50 h in trockener Atmosphäre (Probe 1), (b) für 50 h in trockener Atmosphäre, danach wurde die äußere TiO<sub>2</sub>-Schicht entfernt und für 22,5 h in feuchter Atmosphäre oxidiert (Probe 4). Extrahierte TEM-Lamellen sind als rote Balken links von (a) und (b) markiert und Querschliffaufnahmen als rote Quadrate im Gitter rechts von (a) und (b) gekennzeichnet. (c) Schematische Darstellung der TEM-Lamellen-Entnahme. (d) Schematische Darstellung der Querschliffaufnahmen zur Porenanalyse.

Der durchschnittliche Porendurchmesser und der Volumenbruchteil der Poren wird als Funktion der Position in der Duplexschicht bestimmt. Die Ergebnisse für Probe 1 und 2 werden in Abbildung 45 präsentiert. Als Ausgangspunkt der Messung und der X-Achse

wird die Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht gewählt, der Endpunkt der Messreihe definiert die Grenzfläche Duplexschicht / Substrat.

Abbildung 45 (a) zeigt den Volumenbruchteil der Poren in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht und Abbildung 45 (b) den durchschnittlichen Porendurchmesser über der Distanz zur  $\text{TiO}_2$ -Schicht. In Abbildung 45 (und folgend) repräsentieren die durchgezogenen Linien die Mittelwerte, und die schattierten Bereiche zeigen die Standardabweichung. In Abbildung 45 (a) ist erkennbar, dass der Volumenbruchteil der Poren (in  $\text{SiO}_2$ ) mit dem Abstand zur äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht unter beiden Bedingungen zunimmt, jedoch scheint die Ausgangsporendichte an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht signifikant von der umgebenden Atmosphäre abzuhängen. Der Volumenbruchteil der Poren ist nach der Oxidation in feuchter Atmosphäre deutlich höher. Abweichend vom Volumenbruchteil der Poren zeigt Abbildung 45 (b), dass der durchschnittliche Porendurchmesser mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht unabhängig von der umgebenden Atmosphäre abnimmt. Aber auch in diesem Fall scheinen einerseits höhere Werte und somit größere Poren in der feuchten Atmosphäre aufzutreten, und andererseits erscheinen die Poren auch größer an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht.

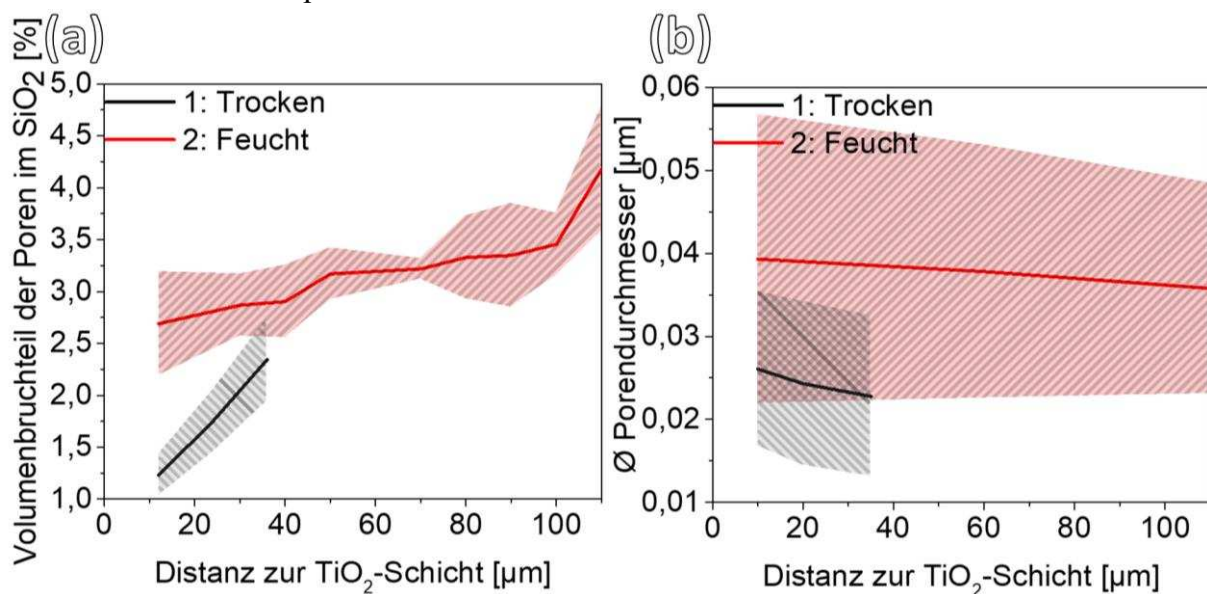


Abbildung 45: (a) Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht in Richtung Grenzfläche Duplexschicht / Substrat nach 50 h Oxidation in trockener (Probe 1) oder feuchter Atmosphäre (Probe 2).

Abbildung 46 zeigt den Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 46 (a)) sowie die durchschnittliche Porengröße (Abbildung 46 (b)) für die Proben 3 und 4. Das Entfernen der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht und die anschließende Oxidation in trockener (Probe 3) bzw. feuchter Atmosphäre (Probe 4) ändert nicht die Tendenz des Volumenbruchteil der Poren (vergleiche Abbildung 46 (a) mit Abbildung 45 (a)), sondern scheint es eher zu verstärken, was zu höheren Volumenbruchteilen der Poren nahe der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat für Probe 3 und 4 führt. Zudem ist der Volumenbruchteil der Poren nahe der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht für beide Proben 3 und 4 im Vergleich zu Probe 1 und 2 ähnlich. Der

Volumenbruchteil der Poren ist nach der Oxidation in trockener Atmosphäre (Probe 3) signifikant niedriger verglichen mit der Oxidation in feuchter (Probe 4) Atmosphäre. Hinsichtlich des Porendurchmessers (Abbildung 46 (b)) führt das Entfernen der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht und nachfolgende Oxidation zu einer leichten Zunahme des Porendurchmessers nahe der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht und einer Abnahme des Durchmessers als Funktion des Abstands zur Grenzfläche für Probe 3 und 4. Wie es bereits für Probe 1 und 2 gezeigt, liegt die Porengröße nahe der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat in der Probe, die feuchter Atmosphären (Probe 4) ausgesetzt war, unter der Porengröße in der Probe, welche trockener Atmosphäre (Probe 3) ausgesetzt war. Zudem verringert sich der Unterschied zwischen den beiden Proben signifikant, sodass die Daten von Probe 3 vollständig mit denen von Probe 4 übereinstimmen.

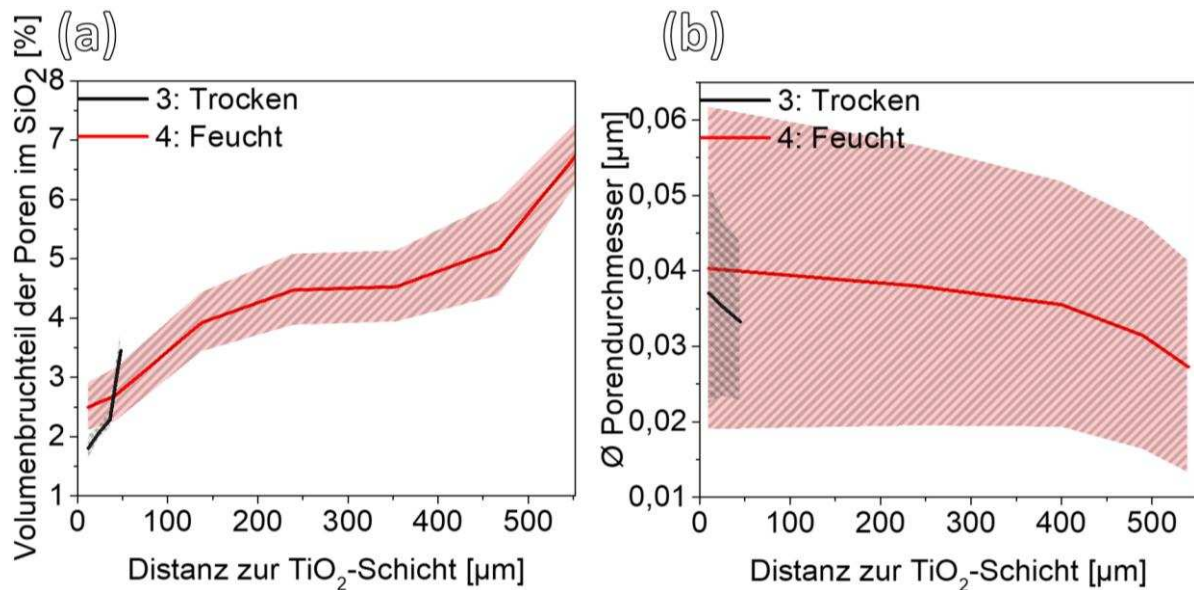


Abbildung 46: (a) Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 50 h Oxidation in trockener Atmosphäre, nachfolgender Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht und erneuter Oxidation für 22,5 h in trockener (Probe 3) oder feuchter Atmosphäre (Probe 4).

In einer abschließenden Darstellung zeigt Abbildung 47 in analoger Weise wie für Proben 1-4 die Diagramme des Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 47 (a)) sowie die durchschnittliche Porengröße (Abbildung 47 (b)) in Abhängigkeit vom Abstand zur äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht für Proben 5 und 6. Wiederum, wie in Abbildung 47 (a) ersichtlich, steigt der Volumenbruchteil der Poren hin zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat für beide Proben an. Zudem weist Probe 5 im Vergleich zu Probe 6 nur ein leicht niedrigerer Volumenbruchteil der Poren nahe der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht auf, während der Unterschied für Proben 1 / 3 (Abbildung 45 (a) und Abbildung 46 (a)) im Vergleich zu Proben 2 / 4 (Abbildung 45 (a) und Abbildung 46 (a)) deutlich signifikanter ist. Insgesamt begünstigt eine nachfolgende Oxidation in der feuchten Atmosphäre ein höherer Volumenbruchteil der Poren. Der Porendurchmesser, dargestellt in Abbildung 47 (b),

nimmt hin zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat ab, und der Unterschied zwischen Proben 5 und 6 hat im Vergleich zu Proben 1 und 2 abgenommen, ist aber nicht so gering wie bei Probe 3 und 4. Jedoch liegt der Porendurchmesser von Probe 6 unter dem Porendurchmesser von Probe 5 nahe der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat.

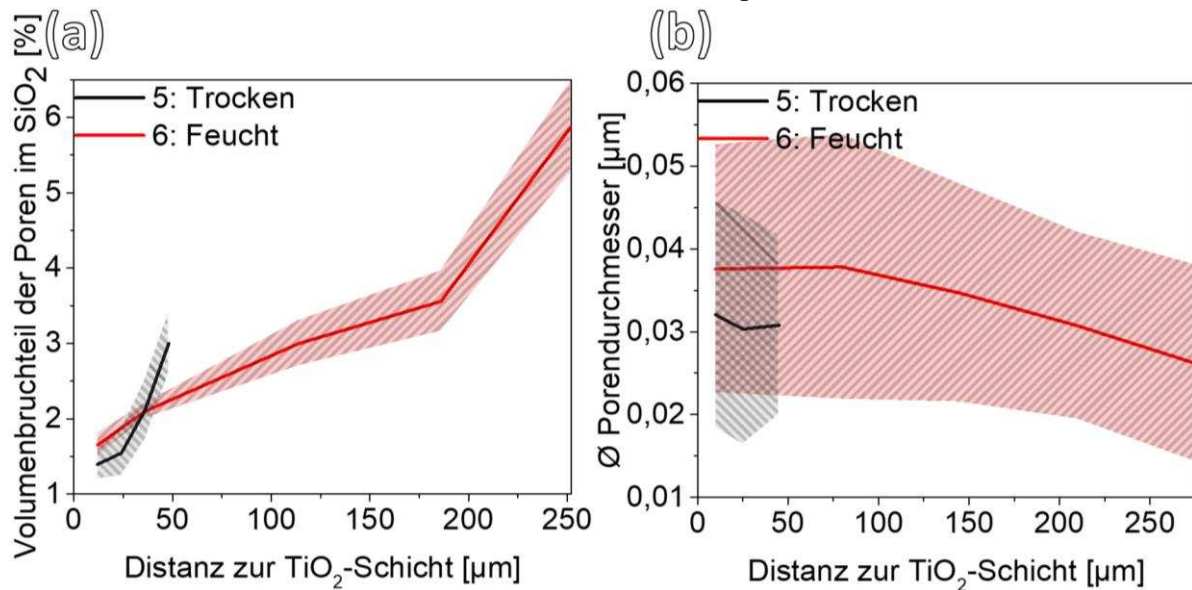


Abbildung 47: (a) Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  und (b) durchschnittlicher Porendurchmesser in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 50 h Oxidation in trockener Atmosphäre, gefolgt von einer Ruhephase von 2 h bei Raumtemperatur und anschließender Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 5) oder feuchter Atmosphäre (Probe 6).

Um einen Überblick zu erhalten, wurden alle Daten von Probe 1 bis 6, die in den Abbildung 45 bis Abbildung 47 präsentiert sind, über die Duplexschicht gemittelt und in einem Balkendiagramm dargestellt, das in Abbildung 48 gezeigt wird. Der Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  wird in Schwarz auf der linken Y-Achse und der durchschnittliche Porendurchmesser in Rot auf der rechten Y-Achse dargestellt. Die Proben 1 bis 6 sind von links nach rechts angeordnet. Für den Volumenbruchteil der Poren stellen die Balken den über die Distanz gemittelten Mittelwert dar, und der Fehlerbalken zeigt die einfache Standardabweichung. Für die Porengröße stellen die Balken den über die Distanz gemittelten Modalwert dar und der Fehlerbalken zeigt die Standardabweichung.

Für den Volumenbruchteil der Poren kann festgestellt werden:

- (i) Die feuchte Atmosphäre führt zu einem signifikant erhöhten Volumenbruchteil der Poren bei jeder Probe (Vergleich der Proben 1 mit 2, 3 mit 4 sowie 5 mit 6).
- (ii) Eine längere Oxidationszeit erhöht den Volumenbruchteil der Poren (Vergleich der Proben 1 mit 3 und 5).
- (iii) Durch das Entfernen der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht kommt es zu einem Anstieg des Volumenbruchteil der Poren (Vergleich der Proben 3 und 4 mit 5 und 6).

Es scheint, dass insbesondere die Atmosphäre sowie eine Kombination aus Atmosphäre und Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht den Volumenbruchteil der Poren am meisten

beeinflussen und daher die gravierendsten Ergebnisse hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit liefern.

Bezüglich des Porendurchmessers können folgende Beobachtungen gemacht werden:

- (i) Der Porendurchmesser nimmt unter der Bedingung einer feuchten Atmosphäre zu (Vergleich von Probe 1 mit 2 sowie 5 mit 6).
- (ii) Der Porendurchmesser steigt mit längerer Oxidationszeit (Vergleich der Proben 1 mit 3 und 5).
- (iii) Es gibt einen leichten Anstieg des Porendurchmessers, wenn die äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht entfernt wird (Vergleich der Proben 3 und 4 mit 5 und 6).

Der Vergleich zwischen den Proben 2 und 4 zeigt, dass die anfängliche Atmosphäre den Porendurchmesser wesentlich beeinflusst. Zudem weisen die Vergleiche zwischen den Proben 3 und 4 sowie 5 und 6 darauf hin, dass in einem nachfolgenden Oxidationsschritt die Atmosphäre den durchschnittlichen Porendurchmesser nur geringfügig beeinflusst.

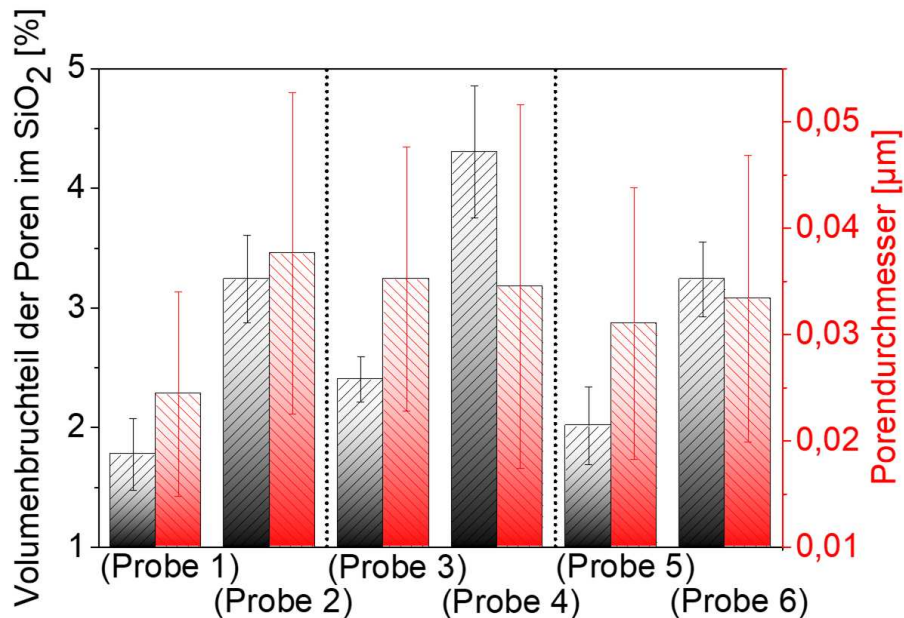


Abbildung 48: Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  auf der linken Y-Achse in Schwarz sowie der durchschnittliche Porendurchmesser auf der rechten Y-Achse in Rot, gemittelt über die gesamte Duplexschicht von der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht bis zur Grenzfläche Duplexschicht / Substrat der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach verschiedenen Oxidationsbedingungen der Proben 1 bis 6 von links nach rechts.

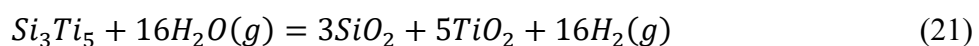
#### 5.1.4.4 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse verdeutlichen, dass das Oxidationsverhalten der untersuchten Legierung in trockener im Vergleich zur feuchten Atmosphäre unterschiedlich ist. Die Anwesenheit von Wasserdampf führt zu einer Veränderung der Oxidationskinetik und der Phasenmorphologie in den gebildeten Oxidschichten. Zudem wird demonstriert, dass das Entfernen der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten hat.

Für die Diskussion des Mechanismus müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Zunächst ist zu betrachten, wie sich die Legierung und ähnliche Legierungen in Luft und in feuchter Atmosphäre verhalten. Anschließend ist es notwendig zu rekapitulieren, wie die gebildeten Oxide ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ ) auf die Atmosphäre reagieren, sowie die Porenbildung davon abhängt.

Bei der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung erfolgt die Oxidation in Luft durch die Reaktion von  $\text{O}_2$  mit dem Substrat (Si, Ti und Mo), um  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ -Oxide zu bilden. Während der transienten Phase der Oxidation wird eine dünne schützende  $\text{SiO}_2$ -Schicht gebildet. Sobald eine ausreichend zusammenhängende Oxidschicht gebildet ist, wird die weitere Oxidbildung an der Grenzfläche Oxid / Substrat durch eine langsame und kontinuierliche Einwärtsdiffusion von Sauerstoff kontrolliert, da die festen Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  hauptsächlich gebildet werden [39]. Dieses Verhalten ist typisch für diese Legierung und ist durch eine relativ dünne und gleichmäßige Oxidschicht sowie eine relativ langsame Kinetik gekennzeichnet, wie von Obert et al. [79, 80] beobachtet sowie (im Falle von Si) von Deal und Grove [155].

Unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre, wird der Oxidationsprozess beschleunigt, was zu erhöhter Kinetik und dickeren Oxidschichten führt (wie in den Abbildung 29, Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 38 illustriert). Ma et al. [156] haben berichtet, dass die Diffusionsrate von  $\text{O}_2$  nur 0,75-mal so groß ist wie die von  $\text{H}_2\text{O}$ , weswegen es zu einer schnelleren  $\text{H}_2\text{O}$ -Einwärtsdiffusion kommt. Deal und Grove [155] haben ebenfalls höhere Oxidationsraten gezeigt, wenn Wasserdampf zu Sauerstoff hinzugefügt wird. Li et al. [157] haben die Bildung von dickeren und porösen Oxidschichten auf einer IN738-Superlegierung beobachtet, die bei  $1050^\circ\text{C}$  für 150 Stunden mit Al-Si beschichtet wurde. Dies legt nahe, dass Wasserdampf schneller durch die Oxidschicht diffundiert und mit dem Substrat interagiert. Ähnlichkeiten zu Mo-Si-Ti-Legierungen können aus der Arbeit von Li et al. [157] gezogen werden, bei denen eine  $\text{Si}_3\text{Ti}_5$ -Schicht, die der D8<sub>8</sub>-Phase ähnlich ist, mit Wasserdampf reagiert, um  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  zu bilden, wie in Gleichung (21) dargestellt.



Es ist bekannt, dass Wasserdampf mit  $\text{SiO}_2$  reagiert und flüchtiges  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Gleichung (18) Kapitel 3.4) bilden kann [156, 158, 159]. Obwohl dies vermutlich aufgrund des sehr flüchtigen Charakters dieses Hydroxids in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte, liefert die  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Bildung eine plausible Erklärung für den starken Verlust der Oxidationsresistenz durch Wasserdampf.

Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von  $\text{TiO}_2$  mit Wasserdampf. In der Literatur existieren unterschiedliche Aussagen zu diesem Thema. Inkonsistente Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungen zur Reaktion von Ti mit OH-Gruppen werden postuliert [160-162]. Allerdings zeigen Golden und Opila [162], dass die Verflüchtigung von  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  viermal langsamer in einer feuchten Atmosphäre im Temperaturbereich von 1240 bis 1300 °C bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten von 172 bis 176 m/s erfolgt.

Basierend auf der schnellen Bildung von  $\text{TiO}_2$  in einer feuchten Atmosphäre (Abbildung 31 und Abbildung 38 sowie Gleichung (21)) kann gefolgert werden, dass die Verflüchtigung von  $\text{TiO}_2$  bei der Oxidation in einer feuchten Atmosphäre bei 1200 °C über 100 Stunden eher unwahrscheinlich oder zumindest vernachlässigbar gering ist. Laut Zeller et al. [163] können bei einer  $\gamma$ -TiAl-Legierung nach der Oxidation in einer feuchten Atmosphäre bei 700 °C bis zu 1000 h Veränderungen in der Morphologie des Rutils  $\text{TiO}_2$ , einschließlich feinerer Nadelstrukturen im Querschnitt sowie Veränderungen in der Struktur auf der Oberfläche, beobachtet werden. Die Defektstruktur des Rutils wird durch den Wasserdampf modifiziert, was zu beschleunigten Oxidationskinetiken führt [163]. Dies konnte hier nicht direkt nachgewiesen werden, aber eine Veränderung in der Verteilung der Oxide in der Duplexschicht wurde tatsächlich beobachtet (Abbildung 35 bis Abbildung 37), da die Oxide zunehmend in Schichten verteilt sind sowie beschleunigte Kinetiken mit einem höheren Massenzuwachs aufweisen (Abbildung 29, Abbildung 32 und Abbildung 34). Dennoch gibt es keine Bildung von feineren Nadeln sowie keine Veränderung der Anteile der Oxide.

In einer früheren Studie wurde das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{TiO}_2$  in der Duplexschicht nach 100 h Oxidation bei 800 °C und 1200 °C in trockener Atmosphäre als 1:1 bestimmt [79]. Insbesondere hinsichtlich der Stöchiometrie der gebildeten Titanoxide erwähnte Kofstad [159] unter anderem, dass  $\text{H}_2\text{O}$  abweichende Oxide von  $\text{TiO}_2$  bilden könnte. In der vorliegenden Arbeit konnten aber unter keiner Bedingung abweichende Stöchiometrien sowie Oxidationszustände gefunden werden (Abbildung 30, Abbildung 40 und Abbildung 42).

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung des Einflusses von  $\text{H}_2\text{O}$  könnte die von Li et al. [157] postulierte Zunahme der Porosität sein, welche die Einwärtsdiffusion erhöht. Tatsächlich konnte eine erhöhte Porosität festgestellt werden, ebenso eine Zunahme von Mo-Ansammlungen in der Duplexschicht und das Auftreten einer geschichteten Oxidstruktur (Abbildung 35 bis Abbildung 37). In diesen Bereichen der Mo-Anreicherung und insbesondere in Schichtteilen mit weniger Ti konnten mehr Poren festgestellt werden. Dies könnte auch auf eine nachfolgende Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$  hindeuten, die zur Bildung von Poren führt. Über Ansammlungen von Poren durch die Verdampfung von Mo in Mo-Si-Ti-Legierungen wurde auch in einer früheren Arbeit von Obert et al. [79] berichtet.

Laut der Literatur sollte das gebildete  $\text{TiO}_2$  normalerweise Porositäten aufweisen und unter anderem Ablösungen verursachen [159]. Poren wurden zuvor in dieser Legierung von Obert et al. [79] entdeckt und nach einer Oxidation in Luft für 100 h bei 1200 °C mit einem Volumenbruchteil von maximal 1,5 Vol.% gemessen, was einem ähnlichen Trend wie die

in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse entspricht (Abbildung 47). Die Porosität war jedoch eher auf das gebildete  $\text{TiO}_2$  beschränkt.

Es wird durch Gleichung (21) sowie die Reaktion mit  $\text{O}_2$  und den höheren Massenzuwachs nach der Oxidation in feuchter Atmosphäre (Abbildung 29, Abbildung 33 und Abbildung 34) deutlich, dass unter Bedingungen einer feuchten Atmosphäre mehr  $\text{TiO}_2$  gebildet wird, was konsistent mit den mikrostrukturellen Ergebnissen (Abbildung 36 und Abbildung 37) in Form der Beobachtung einer Neubildung einer dichten äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht ist. Gemäß der von Li et al. [157] vorgeschlagenen Hypothese führt die Bildung von  $\text{H}_2$  als Nebenprodukt der Oxidation zur Bildung einer porösen Oxidschicht. Dennoch kann der Beitrag des in Laborluft vorhandenen  $\text{O}_2$  zur Porenbildung nicht vernachlässigt werden. In der Laborluft (trockene Atmosphäre) sollte bei Raumtemperatur ein Wasserdampfgehalt von etwa 1 Vol.% vorhanden sein, und gerade dieser Anteil könnte für die Porenbildung unter „trockenen“ Bedingungen verantwortlich sein. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass Sauerstoff für den Großteil der Poren verantwortlich ist, wurden Experimente in synthetischer Atmosphäre ohne Zusatz von Wasserdampf durchgeführt (Abbildung 49). Deutlich dünnere Oxidschichten von 25  $\mu\text{m}$  Dicke (Abbildung 49 (a)) und sehr schmale Bereiche mit  $\text{SiO}_2$  von nur wenigen  $\mu\text{m}$  wurden beobachtet. Zusätzlich zeigt sich auch hier eine Ti-abgereicherte Zone unter dem Oxid (Abbildung 49 (b)) sowie, dass vornehmlich die  $\text{D}_{88}$ -Phase aufgelöst und zur Oxidschichtbildung genutzt wird, wobei der  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  nahezu unberührt bleibt. Ein Volumenbruchteil der Poren von weniger als 0,5 % wurde nach der Oxidation in synthetischer Atmosphäre bei 1200 °C für 50 h beobachtet (Abbildung 49 (c) und (d)). Im Vergleich zeigt Probe 1 nach einer 50 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre eine Oxidschichtdicke von 50  $\mu\text{m}$  (Abbildung 35 (a)) und einen Porenanteil von 1,8 % (Abbildung 48).

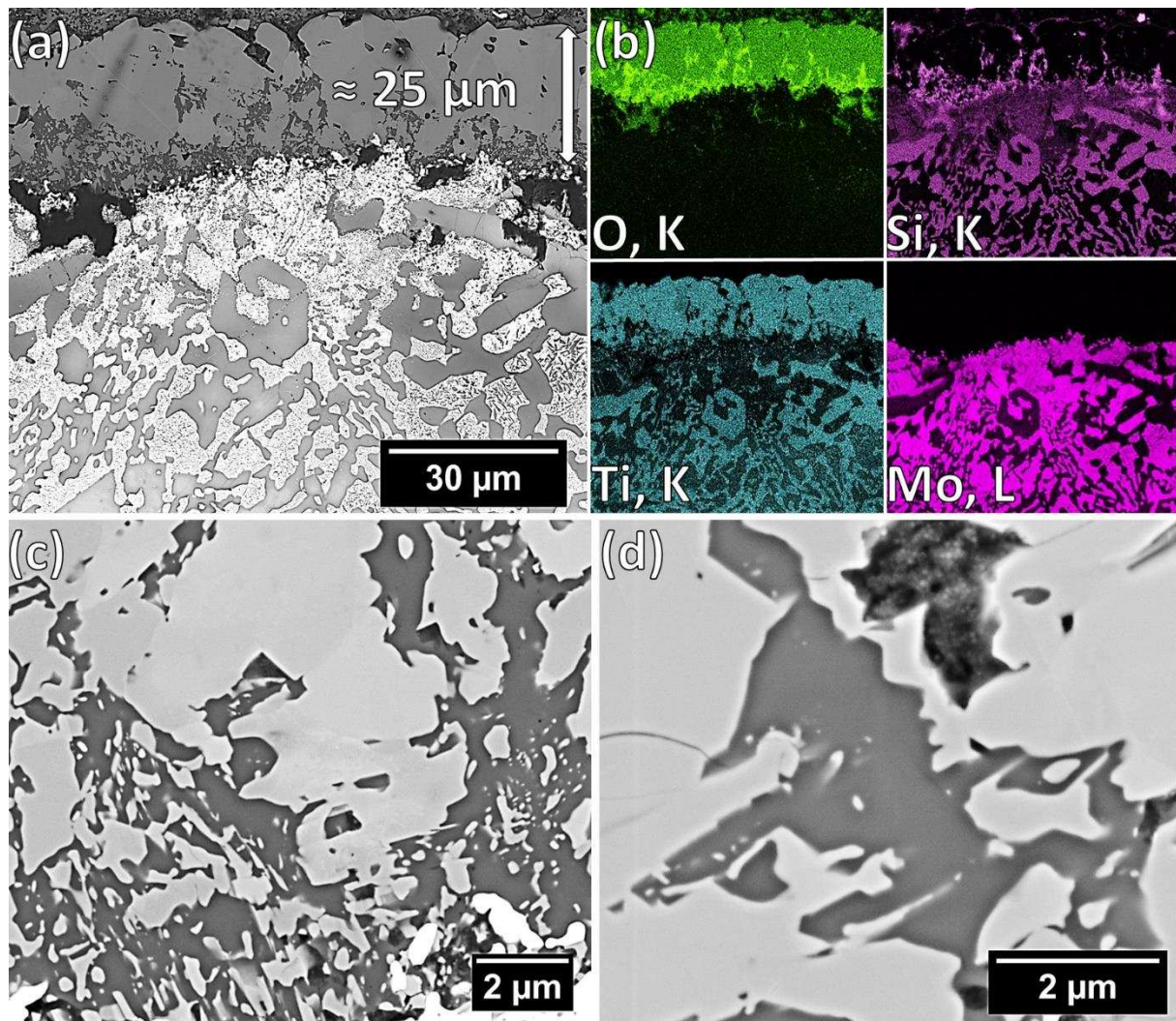


Abbildung 49: Querschliffaufnahme der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach 50 h Oxidation bei 1200 °C in synthetischer Atmosphäre. (a) REM-BSE-Aufnahme; (b) REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a); (c) und-(d) REM-BSE-Aufnahme zur Charakterisierung der Porenanteile.

Aus dem Kontext der Ergebnisse wird Sauerstoff im Vergleich zu Wasserdampf als nachrangig betrachtet. So wurde auch von Birks et al. [10] postuliert, dass der Einfluss von Spezies wie CO<sub>2</sub> sowie H<sub>2</sub>O im Vergleich zu O<sub>2</sub> viel höher ist, wenn sie gemeinsam in der Atmosphäre vorhanden sind. Folglich ist der Beitrag von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zum Sauerstofftransport im Vergleich zu O<sub>2</sub> deutlich höher. Eine weitere Übereinstimmung liefert Hauffe [164], der nachweisen konnte, dass in seinem Fall die Bildung eines porösen Wolframoxids ein lineares Oxidationsverhalten nach Oxidationen von W bei 700 bis 1000 °C für bis zu 28 h in Sauerstoff zeigt. Dieses Verhalten wird auch in der vorliegenden Arbeit für den Fall der Oxidation in feuchter Atmosphäre (Abbildung 29 bis zu 50 h) beobachtet, was die These einer poröseren Oxidschicht, welche die Oxidationsresistenz verschlechtert, unterstützt.

Durch die schnelle Bildung der Oxide, die durch den Wasserdampf hervorgerufen wird, wird eine zusätzliche erhöhte Auswärtsdiffusion der Elemente induziert, welche schematisch in Abbildung 50 dargestellt ist. Dies spiegelt sich in der Neubildung einer

äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht wider. Dies führt dazu, dass das direkt angrenzende Si- und Ti-reiche Substratgebiet (D8<sub>8</sub>) poröser wird, wie Li et al [157]. bereits mit Hohlräumen um Si-reiche Zonen erwähnten. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls bei der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung beobachtet, wie in Abbildung 51 dargestellt. Die in Abbildung 51 (a) und (c) gezeigten Proben 2 und 5, die nur in trockener Atmosphäre oxidiert wurden, scheinen weniger Poren im Substrat zu enthalten als die in Abbildung 51 (b) und (d) dargestellten Proben 4 und 6, die in den letzten 22,5 h in feuchter Atmosphäre oxidiert wurden. Dies scheint auch besonders in Bereichen der dunkel dargestellten D8<sub>8</sub>-Phase der Fall zu sein. Mit fortschreitender Oxidation werden Poren im Metall, im Oxid oder in der nahe der Grenzfläche liegenden Zone bei vielen Metallen oder metallischen Verbindungen beobachtet [165-168]. Dieser Mechanismus und zusätzlich die Reaktion auf verschiedene Atmosphären, die durch die Einwärtsdiffusion der umgebenen Spezies angetrieben wird, und die Bildung der porenfreien Oxidschichten, sind in Abbildung 50 zusammenfassend enthalten.

Diffusionsflüsse können aufgrund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten der Legierungskomponenten auftreten. Dies wird unter dem Begriff Kirkendall-Effekt, wie in Kapitel 2.3.2 angerissen, beschrieben [10]. Beispielsweise wurde dieses Phänomen in NiAl-Legierungen nachgewiesen. Smialek [169] sowie Brumm und Grabke [61] führen die Porenbildung auf die selektive Oxidation von Al zur Bildung der Oxidschicht auf NiAl-Legierungen in einem Temperaturbereich von 900 bis 1200 °C zurück. Der Diffusionskoeffizient bei 1200 °C von Ti durch die Duplexschicht ist mit einem Wert von ungefähr  $D_{Ti}^{SiO_2/TiO_2} = 3,96 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  [170] deutlich größer als von Si durch TiO<sub>2</sub> mit  $D_{Si}^{TiO_2} = 5 \cdot 10^{-19} \frac{m^2}{s}$  [171] oder durch SiO<sub>2</sub> mit  $D_{Si}^{SiO_2} = 1 \cdot 10^{-18} \frac{m^2}{s}$  [172].

Die Bildung einer geschichteten Duplexschicht konnte in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden (Abbildung 31, Abbildung 35 bis Abbildung 37), was die These der selektiven Oxidation unterstützt. Bei näherer Betrachtung der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat fällt ebenfalls auf, dass diese leicht an Ti verarmt und an Si angereichert ist. Das für die Bildung der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht nach außen diffundierende Ti hinterlässt kondensierte Leerstellen, und es wird hauptsächlich SiO<sub>2</sub> gebildet, das porös wird. Das geschieht möglicherweise dort, wo zuvor die D8<sub>8</sub>-Phase war (Abbildung 51). Es kommt jedoch nicht zu einer Delamination der Oxidschicht, da der Porenanteil zu klein dafür ist und primär nur im SiO<sub>2</sub> auftritt. Die Mo-Verdampfung wird folglich der festen Mo<sub>MoK</sub>-Phase zugeschrieben. Als Ergebnis der Mo-Verdampfung werden Porenbildung und Einwärtsdiffusion zusätzlich begünstigt [173].

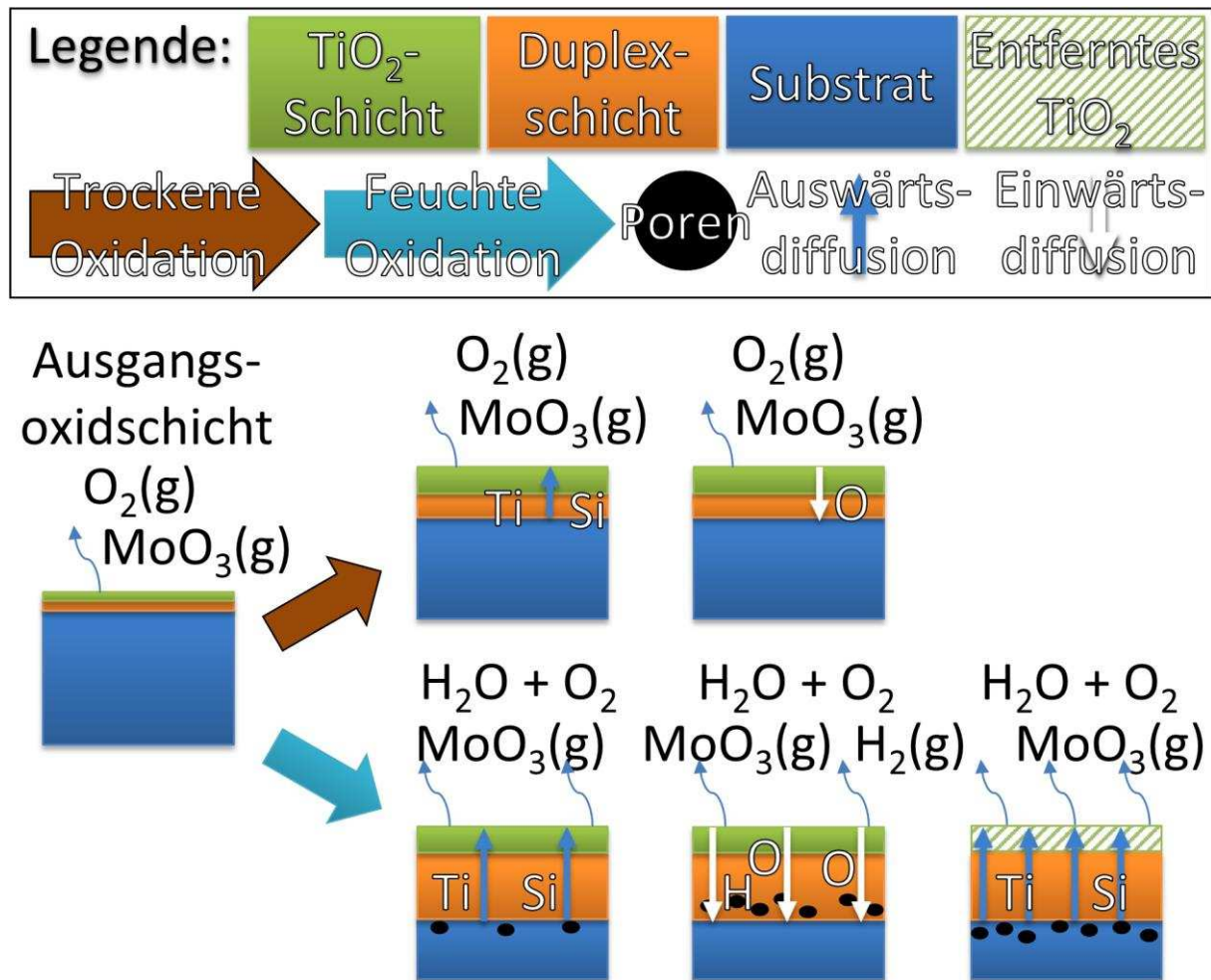


Abbildung 50: Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Porenbildung im Oxid und Substrat in Bezug auf die Atmosphäre oder die Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht, abhängig von der einwärts und auswärts gerichteten Diffusion.

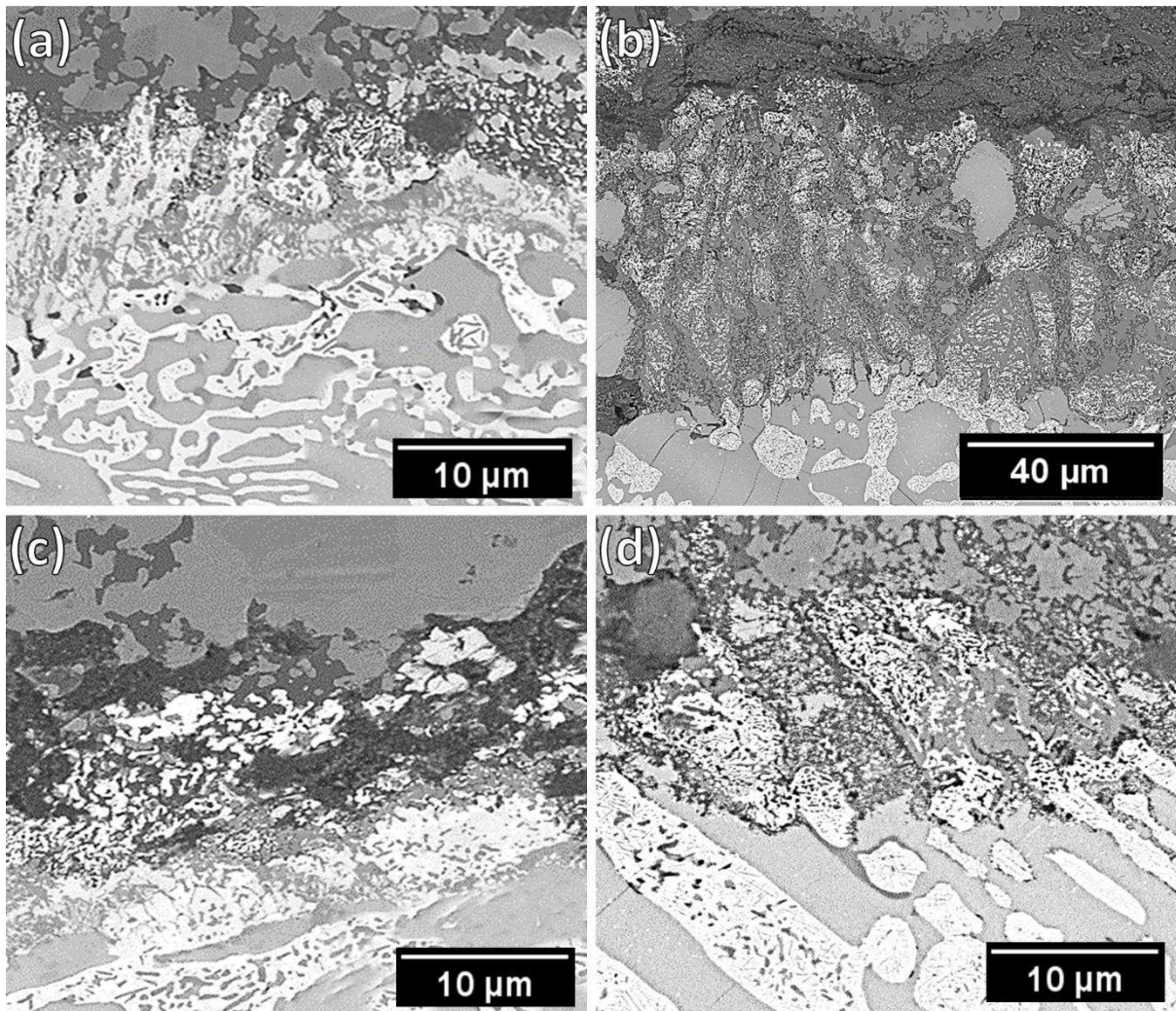


Abbildung 51: REM-Analyse im BSE-vCD-Modus von Querschliffen der Proben 3 bis 6 der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung oxidiert bei 1200 °C unter verschiedenen Bedingungen. (a) Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Entfernen der äußeren TiO<sub>2</sub>-Schicht und erneute Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 3); (b) wie Probe 3 aber mit abschließender Oxidation in feuchter Atmosphäre anstatt in trockener Atmosphäre (Probe 4); (c) Oxidation für 50 h in trockener Atmosphäre, Zwischenlagerung für 2 h bei Raumtemperatur und erneute Oxidation für 22,5 h in trockener Atmosphäre (Probe 5); (d) wie Probe 5 aber mit abschließender Oxidation in feuchter Atmosphäre anstatt in trockener Atmosphäre (Probe 6).

Eine mögliche Erklärung dafür, dass sich nach Entfernung oder Wechsel der Atmosphäre der Volumenbruchteil der Poren im äußeren Bereich erhöht (Abbildung 45 bis Abbildung 47), könnte das sogenannte „Herausblubbern“ von Poren sein, das in Abbildung 52 schematisch dargestellt ist. Die Poren scheinen sich an der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat zu bilden und sich nach außen zu verschieben. Dieser Effekt wird als „Blubber-Effekt“ bezeichnet und veranschaulicht, wie sich eine Pore schrittweise in Richtung Atmosphäre bewegt [164]. Bei diesem Prozess können die Poren zusammenwachsen, aber auch kleiner werden oder sich vollständig schließen, was durch die größeren Porendurchmesser sowie die kleineren Volumenbruchteile der Poren in

Abbildung 45 bis Abbildung 47 nahe der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  / Duplexschicht dargestellt wird. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, dass die Oberflächendiffusion in der Pore energetisch günstiger als die Gitterdiffusion ist, nachdem das  $\text{O}_2^-$  nach innen diffundiert und die Metallionen nach außen diffundieren, um die Pore zu schließen und wieder zu öffnen [164]. Eine weitere Möglichkeit könnte die Bildung von Siliziumhydroxiden als Erklärung für Poren im äußeren Bereich der Duplexschicht sein, was jedoch nicht nachgewiesen werden kann. Experimente an Proben, die mit einer Si-Schicht beschichtet sind, könnten Aufschluss geben, ob die Oxidation der Si- und Ti-reiche Phase (D8<sub>8</sub>) oder die Verdampfung des  $\text{SiO}_2$  als Hydroxid der Grund für die Porenbildung ist.

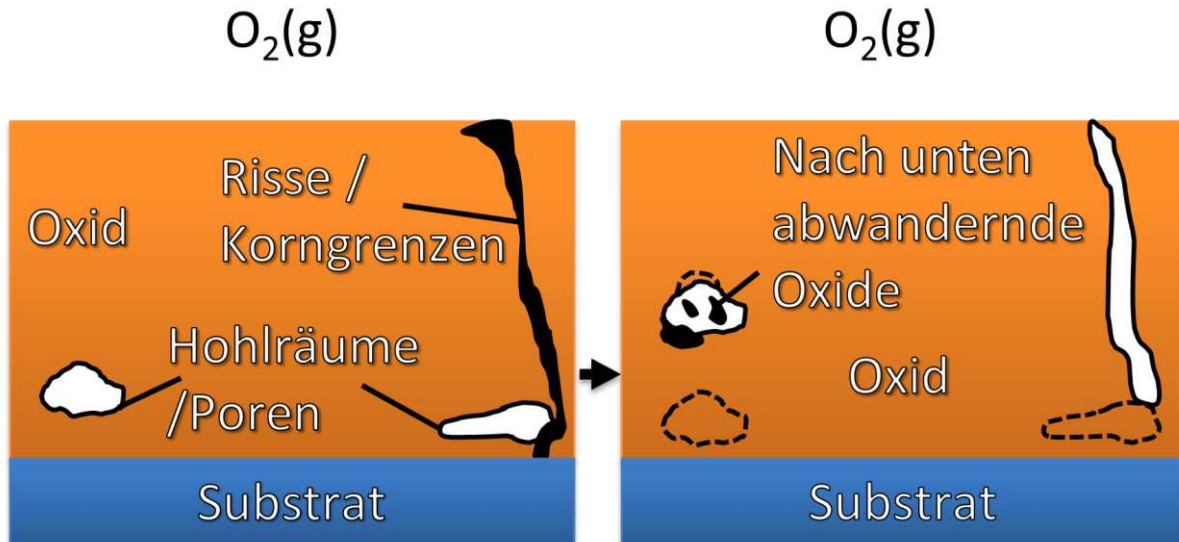


Abbildung 52: Schematische Darstellung des „Blubber-Effekts“ von Poren [164].

Die experimentellen Beobachtungen der Oxidschichten haben gezeigt, dass  $\text{TiO}_2$  kaum zur Porenbildung neigt (Abbildung 31, Abbildung 35 bis Abbildung 37). Hinsichtlich der Reaktivität und der damit verbundenen Verdampfung als Hydroxid scheint  $\text{TiO}_2$  viel stabiler als  $\text{SiO}_2$  zu sein, was einer der Gründe für seinen schützenden Charakter ist, der in dieser Arbeit in Übereinstimmung mit dem Literaturkenntnisstand bestätigt wird [160-162]. Dementsprechend bietet die äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Atmosphären, die Wasserdampf enthalten, einen etwas besseren Schutz als  $\text{SiO}_2$ , da die Duplexschicht an den Stellen, wo der  $\text{TiO}_2$ -Volumenanteil niedrig ist, anfällig für Ausfälle zu sein scheint. Aufgrund der Netzwerkstruktur in der Duplexschicht bietet das  $\text{TiO}_2$  hier jedoch keinen entscheidenden Vorteil, was konform zur Beobachtung eines nur „leicht“ verbesserten Oxidationsverhaltens ohne Entfernung der äußeren Schicht ist.

Die eutektische  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung wurde hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens insbesondere in Bezug auf den Einfluss der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht in feuchter und trockener Atmosphären bei  $1200^\circ\text{C}$  untersucht. Die experimentellen Ergebnisse und Schlussfolgerungen sind wie folgt zusammengefasst:

Insgesamt wird eine Korrelation zwischen dem Volumenbruchteil der Poren und der durchschnittlichen Porengröße festgestellt. In der Nähe der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat dominieren kleinere Poren, jedoch nimmt der Volumenbruchteil der Poren zu, was darauf hindeutet, dass die Anzahl der Poren ebenfalls steigen muss. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Poren während der Oxidbildung in der Grenzfläche Duplexschicht / Substrat entstehen. Im weiteren Verlauf der Oxidation wachsen diese Poren zusammen oder schließen sich aufgrund weiterer Oxidbildung. Es kann gefolgert werden, dass die umgebende Atmosphäre sowie die äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht von wesentlicher Bedeutung für die Porenbildung und die damit verbundene Oxidationsbeständigkeit sind.

- Porenansammlungen sind vorhanden; sie treten häufiger nach Oxidation in feuchter Atmosphäre auf als nach Entfernung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht und nachfolgender Oxidation. Zudem sind diese Poren im Durchschnitt größer.
- Eine höhere Einwärtsdiffusion durch  $\text{H}_2\text{O}$  scheint in feuchter zu trockener Atmosphäre gegeben zu sein, wodurch mehr O für eine Reaktion zu Oxiden (Hydroxiden sowie zur  $\text{H}_2$ -Bildung vorhanden ist. Das Entfernen der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht scheint die Einwärtsdiffusion zu beschleunigen.
- Eine erhöhte Titan-Auswärtsdiffusion wurde festgestellt, da nach dem Entfernen und der erneuter Exposition eine neue äußere  $\text{TiO}_2$ -Schicht in feuchter Atmosphäre sowie eine geschichtete Duplexschicht entsteht, was auf selektive Oxidation hindeutet.
- Aufgrund beschleunigter Diffusionsprozesse „blubbern“ die Poren schneller auf, wodurch Poren über die gesamte Duplexschicht zu sehen sind.
- Die Wirkung der äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht ist in feuchter Atmosphäre am ausgeprägtesten, wobei die  $\text{TiO}_2$ -Schicht zwar vermutlich zur erhöhten Einwärtsdiffusion beiträgt, aber nicht dazu neigt, zu verflüchtigen oder Risse zu bilden. Dadurch wird der Oxidationsprozess in Summe verlangsamt.

## 5.2 Beschichtete Legierungen

Um einen ausreichenden Oxidationsschutz von Mo-Si-haltiger-Legierungen gewährleisten zu können, ist ein Beschichtungssystem unumgänglich. In diesem Abschnitt erfolgt eine detaillierte Charakterisierung des Oxidationsverhaltens der mit Si sowie Yb beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe- und Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung unter Einwirkung sowohl trockener als auch feuchter Atmosphäre bei einer Temperatur von 1200 °C. Dabei wurde die intrinsisch langsam oxidierende Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung (Kapitel 5.1.4) mit dem kompletten Schichtsystem (Si und Yb / EBC) beschichtet (Kapitel 4.2), während die relativ schnell oxidierende Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung (Kapitel 5.1.2) nur mit Si beschichtet wurde (Kapitel 4.2), um das Potential der Beschichtung zu demonstrieren sowie Unterschiede die durch das Substratmaterial aufgerufen werden zu dokumentieren. Der Unterschied der Beschichtungen auf den genannten Legierungen dient auch dazu, den Einfluss einer zusätzlichen Yb-Schicht zu verdeutlichen.

Als Referenz wird zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 6 das jeweilige Substratmaterial vergleichend herangezogen, jedoch im Kontext der beschichteten Legierungen zunächst außen vorgelassen. Da das Schichtsystem vorrangig auf der Bildung einer SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht basiert, wird in diesem Kapitel auch Si mit ergänzenden Untersuchungen in den Fokus gerückt.

### 5.2.1 Ti/B/Fe- haltige Legierung Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe + Si-Beschichtung

Die bisherigen Untersuchungen zu den in Kapitel 5.1 vorgestellten dreiphasigen und zweiphasigen Legierungen auf Basis von Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe) bauten zwar auf einer begrenzten, aber vorhandenen Datenbasis auf. Im Gegensatz dazu sind die mit Si beschichteten Mo-Basislegierungen trotz ihrer steigenden Popularität noch weitgehend unerforscht. Dies gilt insbesondere für Mo-Basislegierungen, die signifikante Mengen an Si und Ti enthalten. Wesentliche Beiträge in diesem Bereich stammen von Schliephake et al. [74], Anton et al. [84] sowie Perepezko und Harris [134]. Zum ersten Mal wurden reine Si-Schichten mit einer Haftvermittlerschicht auf die Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung aufgetragen und von Anton et al. [85] analysiert. In diesem Kapitel erfolgt eine tiefgreifende Betrachtung des Oxidationsverhaltens dieser beschichteten Legierung unter trockenen und feuchten Bedingungen. Weiterhin werden neuartige Erkenntnisse durch fortgeschrittene TEM-Analysen vorgestellt.

#### 5.2.1.1 *Oxidationskinetik*

Die Si-Beschichtungen waren nach der Auftragung röntgenamorph. Daher war eine Kristallisationsbehandlung vor der Oxidation notwendig, die bei 900 °C für eine Stunde unter Laborluftbedingungen durchgeführt wurde, ohne die thermische Behandlung zu unterbrechen. Die Oxidation erfolgte anschließend kontinuierlich in einer trockenen Atmosphäre und unter feuchten Bedingungen nach der Einstellung der Atmosphäre, wie in Kapitel 4.1.3 erläutert.

Die Oxidationskinetik der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung während der isothermen Oxidation bei 1200 °C über 100 h wird in Abbildung 53 dargestellt. Die Oxidationskurven der Proben, die jeweils 100 h in einer trockenen (schwarze Kurve) oder

feuchten Atmosphäre (rote Kurve) oxidiert wurden, zeigen komplexe Oxidationsmuster mit Intervallen von Massenzu- und -abnahmen. In einer trockenen Atmosphäre zeigt die Legierung eine anfängliche geringe Massenzunahme bis zu einem Maximum nach etwa 5 h bei etwa  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ , gefolgt von einer sehr geringen und nahezu linearen Massenabnahme bis etwa 55 h bei  $0,2 \text{ mg/cm}^2$ . Die anschließenden Massenänderungen sind durch geringe Schwankungen gekennzeichnet, die jedoch leicht von der Massenabnahme dominiert werden, sodass der Endwert nach 100 h bei  $0,195 \text{ mg/cm}^2$  liegt.

Unter feuchten Bedingungen zeigt sich ein nahezu entgegengesetztes Oxidationsverhalten. Es beginnt mit einer schnellen Massenzunahme bis zu einem lokalen Maximum nach etwa 1 h bei etwa  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ , gefolgt von einem schnellen Massenverlust bis zu einem lokalen Minimum nach etwa 5 h bei  $0,025 \text{ mg/cm}^2$ . Danach steigt die Masse nahezu linear an und erreicht nach 40 h etwa  $0,35 \text{ mg/cm}^2$ , bevor ein Massenverlust verzeichnet wird. Diese Abnahme setzt sich fort, bis die Masse wieder nahezu linear jedoch mit einer geringeren Rate ansteigt, bis sie nach 70 h bei etwa  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  liegt. Der letzte Abschnitt knüpft an die nahezu lineare Oxidationsrate zwischen 10 und 40 h an, sodass der Versuch bei 100 h etwa  $0,55 \text{ mg/cm}^2$  erreicht.

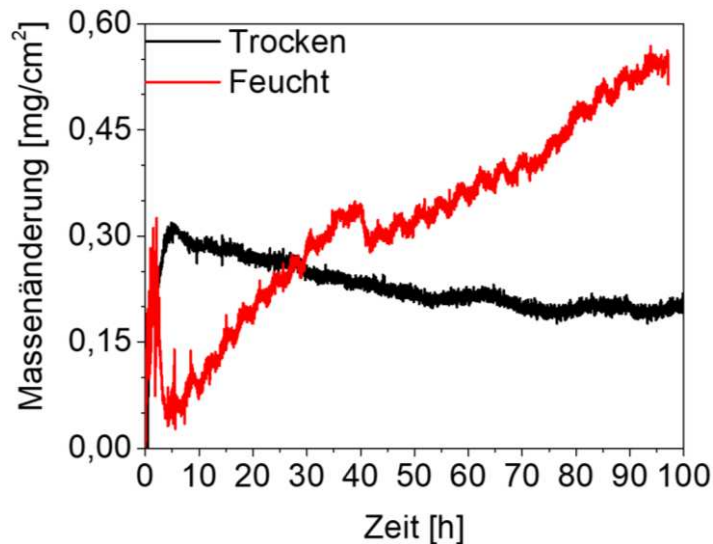


Abbildung 53: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

### 5.2.1.2 Oxidschichtanalyse

Röntgendiffraktometrische Analysen wurden nach der Oxidation der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung durchgeführt, um die Kristallstruktur und die Oxidphasen in der Oxidschicht zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 54 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Oxidschichten überwiegend ähnliche Merkmale aufweisen und vorrangig aus den Oxiden SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> sowie aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen. Zusätzlich lassen sich Silizium sowie die kristallinen Phasen Mo<sub>3</sub>Si (A15) und Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) nachweisen.

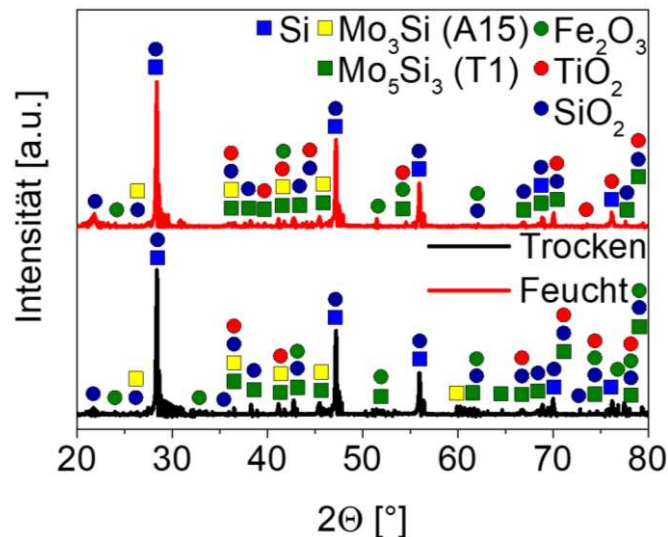


Abbildung 54: Röntgendiffraktogramme der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Abbildung 55 (a) und (b) präsentieren Querschliffaufnahmen der Proben, ergänzt durch die entsprechenden EDX-Analysen in Abbildung 55 (c) und (d).

In trockener Atmosphäre zeigen Abbildung 55 (a) und (c) die Bildung einer etwa 1 µm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht, gefolgt von einer Si-Schutzschicht mit einer Dicke von etwa 24 µm, die von SiO<sub>2</sub>-Pfaden durchzogen ist. Hellegraue Partikel reichern sich entlang dieser SiO<sub>2</sub>-Pfade an. Unterhalb der Si-Schicht sind Bereiche mit erhöhtem SiO<sub>2</sub>-Anteil zu erkennen, die fast in die darunterliegende Haftvermittlerschicht reichen. Im Bereich der Grenzfläche zwischen Si- und Haftvermittlerschicht sind zudem kleinste Poren im Si erkennbar. Zwischen der Si-Schicht und dem Substrat sind verstärkt globulare TiO<sub>2</sub>-Partikel vorhanden. In der äußersten Substratzone ist eine Interdiffusionszone von 6 µm Dicke sichtbar, die in den vorher Mo-reichen Phasen an Mo verarmt und an Si angereichert ist.

In feuchter Atmosphäre offenbaren Abbildung 55 (b) und (d) im Wesentlichen denselben Schichtaufbau wie nach der Oxidation in trockener Atmosphäre. Unterschiede bestehen in einer dickeren SiO<sub>2</sub>-Schicht von 2,5 µm und einer minimal dünneren Si-Schicht von 23 µm. Zudem sind kleinere, jedoch häufiger auftretende hellgraue Partikel nahe den SiO<sub>2</sub>-Pfaden festzustellen. Die SiO<sub>2</sub>-Bereiche im Grenzflächenbereich zwischen Si und Haftvermittlerschicht scheinen ausgeprägter und nehmen einen größeren Anteil der

Haftvermittlerschicht ein. Weiterhin ist die Interdiffusionszone im äußersten Substratbereich mit einer Dicke von 9  $\mu\text{m}$  deutlich stärker ausgeprägt.

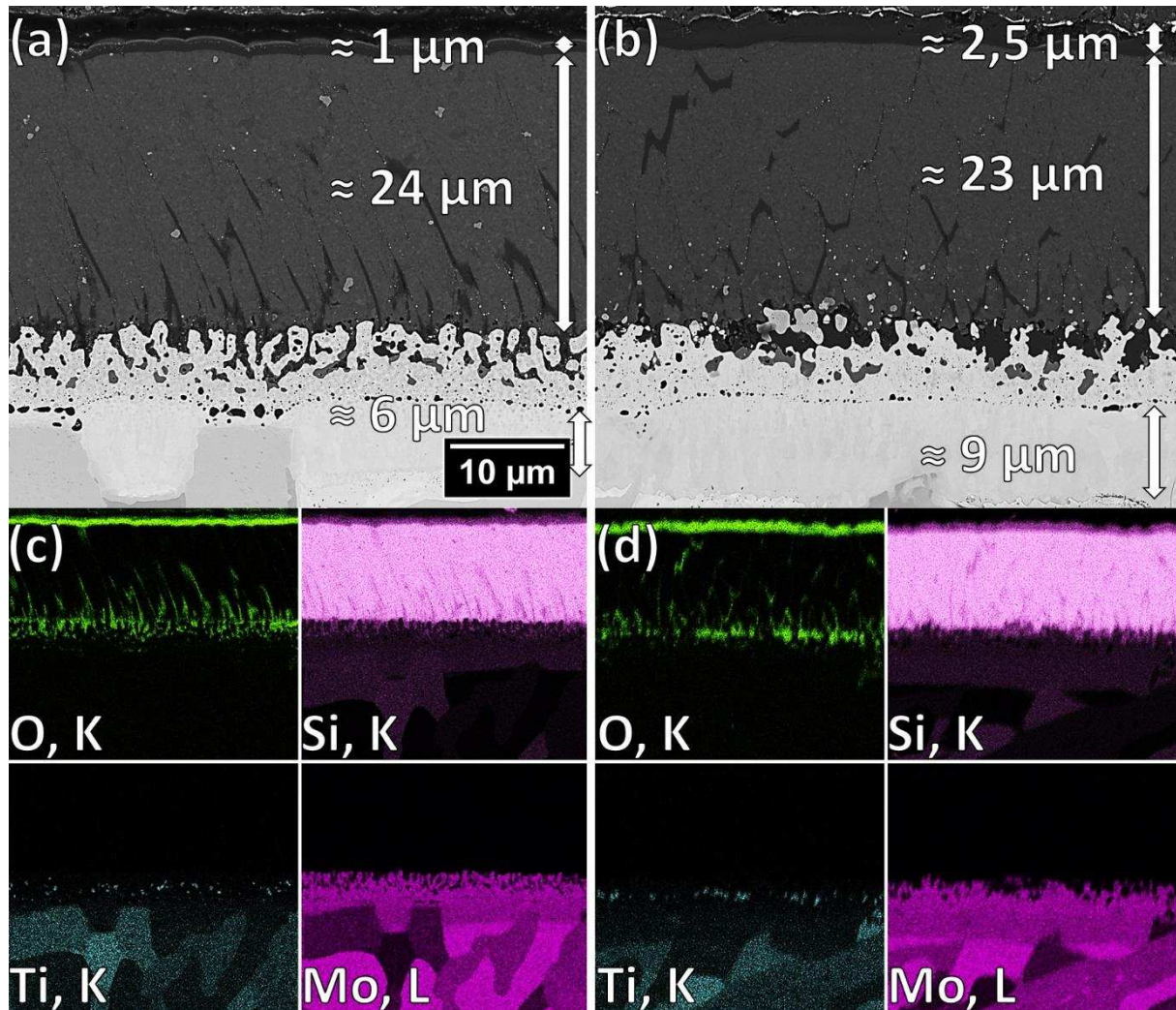


Abbildung 55: Querschliffaufnahmen der beschichteten Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zur BSE-Aufnahme in (a) und (d) REM-EDX-Elementverteilungsbilder zur BSE-Aufnahme in (b). Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung.

Zur genaueren Analyse der hellgrauen Partikel wurden hochauflösende Aufnahmen durchgeführt, die in Abbildung 56 (a) und (b) präsentiert sind. Diese zeigen neben den bereits erwähnten hellen Partikeln nahe den SiO<sub>2</sub>-Pfaden in der Si-Beschichtung auch helle Partikel am oberen Rand der thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Schicht. Da die geringe Partikelgröße eine Charakterisierung mittels Standard-REM-EDX-Methoden ausschloss, erfolgte die Extraktion von TEM-Lamellen zur weiteren Analyse. Die untersuchten Bereiche dieser Lamellen sind in Abbildung 56 (c) und (d) dargestellt und stammen aus Oxidationsexperimenten in trockener bzw. feuchter Atmosphäre. Die kombinierten HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen STEM-EDX-Elementverteilungsbilder in Abbildung 56 (e) und (f) offenbaren, dass die hellen Partikel in der äußeren SiO<sub>2</sub>-Schicht Fe-haltig sind.

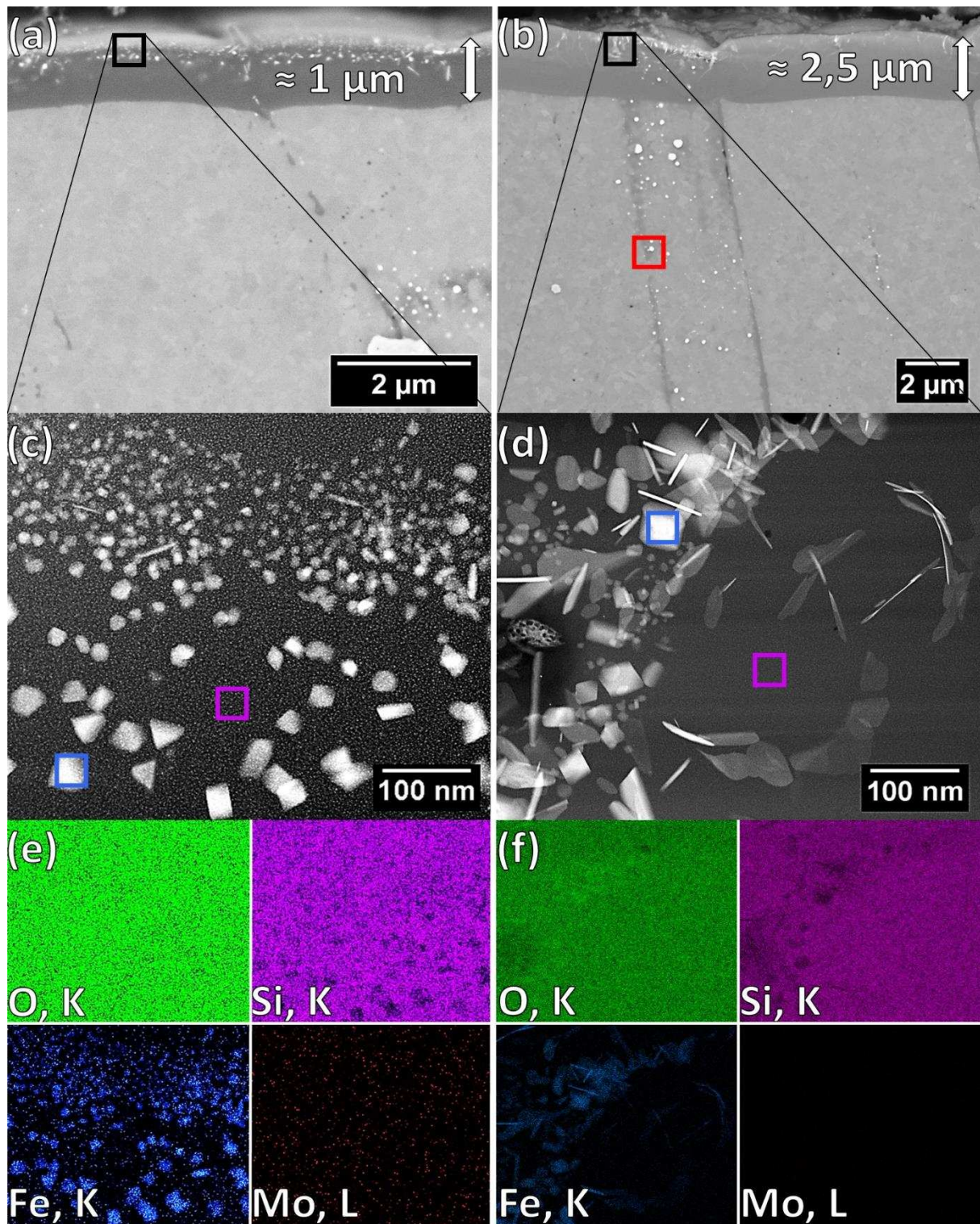


Abbildung 56: Querschliffaufnahmen der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre; HAADF-STEM-Aufnahmen in (c) und (d) aus den in (a) und (b) mit einem schwarzen Quadrat markierten Stellen einer extrahierten TEM-Lamelle; STEM-EDX-Elementverteilungsbilder in (e) und (f) der HAADF-STEM-Aufnahmen in (c) und (d). Das Rote Quadrat markiert den Untersuchungsbereich der Lamelle dargestellt in Abbildung 57. EELS-Aufnahmebereiche sind mit blauen und violetten Quadraten, zugehörig zu Abbildung 58, markiert.

In Abbildung 57 (a) wird der aus Abbildung 56 (b) beispielhaft durch ein rotes Quadrat markierte Bereich einer extrahierten TEM-Lamelle gezeigt. Die HAADF-STEM-Aufnahme, kombiniert mit den dazugehörigen STEM-EDX-Elementverteilungsbildern, die in Abbildung 57 (b) dargestellt sind, offenbart, dass die Partikel nahe den  $\text{SiO}_2$ -Pfaden in der Si-Schicht Mo-haltig sind.

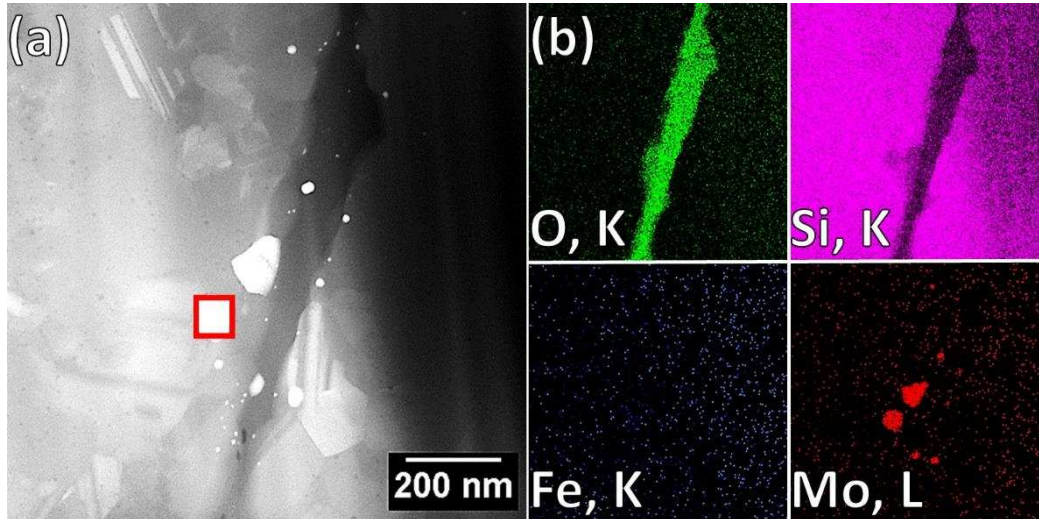


Abbildung 57: HAADF-STEM-Aufnahmen, der extrahierten Lamelle gekennzeichnet in Abbildung 56 (b), der beschichteten  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei  $1200^\circ\text{C}$  in feuchter Atmosphäre in (a) und STEM-EDX-Elementverteilungsbilder der HAADF-STEM-Aufnahmen in (b). EELS-Aufnahmebereich ist mit einem roten Quadrat, zugehörig zu Abbildung 58, markiert.

Um die Identifizierung der in den Beschichtungen aufgetretenen Fe- und Mo-haltigen Partikel zu präzisieren, wurden ELNES-Analysen im Kernverlustbereich der aufgezeichneten EELS-Spektren durchgeführt. Diese Analysen zielen auf die in Abbildung 54 identifizierten Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie das bei Mo-Basislegierungen typischerweise auftretende  $\text{MoO}_3$  ab. Die Spektren umfassen die K-Kanten von O und Si, die L-Kanten von Fe sowie die M-Kanten von Mo, aufgenommen an den in den Abbildung 56 (c) und (d) sowie Abbildung 57 (a) mittels blauen, violetten und roten Quadraten markierten Bereichen, welche in den Spektren von Abbildung 58 (a) bis (c) dargestellt sind. Der Oxidationszustand der gebildeten Oxide wird durch Vergleich mit Referenzspektren, wie in Kapitel 4.1.5.2 beschrieben, bestimmt. Die Kantenform und deren Anfangsenergie zeigten dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den jeweiligen Referenzen für alle Kationenkanten (Abbildung 58).

Für das  $\text{SiO}_2$  wurden spezifische Referenzen aufgezeichnet, und die Si-K-Kante wird bei  $1846\text{ eV}$  sowie die O-K-Kante bei  $539\text{ eV}$  beobachtet (Abbildung 58 (a)). Die Fe- $\text{L}_{3-}$  und Fe- $\text{L}_{2-}$ Kanten für das Fe-Oxid und die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Referenz liegen bei  $697$  bzw.  $712\text{ eV}$ , die O-K-Kante bei  $526\text{ eV}$ , was ebenfalls eine ausreichende Übereinstimmung aufzeigt (Abbildung 58 (b)). Dieser Trend setzt sich bei den Mo- $\text{M}_{3-}$  und Mo- $\text{M}_{2-}$ Kanten mit  $393$  bzw.  $410\text{ eV}$  sowie bei der O-K-Kante bei  $528\text{ eV}$  für das aufgetretene Mo-Oxid und die  $\text{MoO}_3$ -Referenz fort (Abbildung 58 (c)).

Die EELS-Spektren in Verbindung mit den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 54) bestätigten eindeutig, dass neben  $\text{SiO}_2$  auch die Oxide  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in den äußeren Bereichen der Beschichtungen nachweisbar sind.

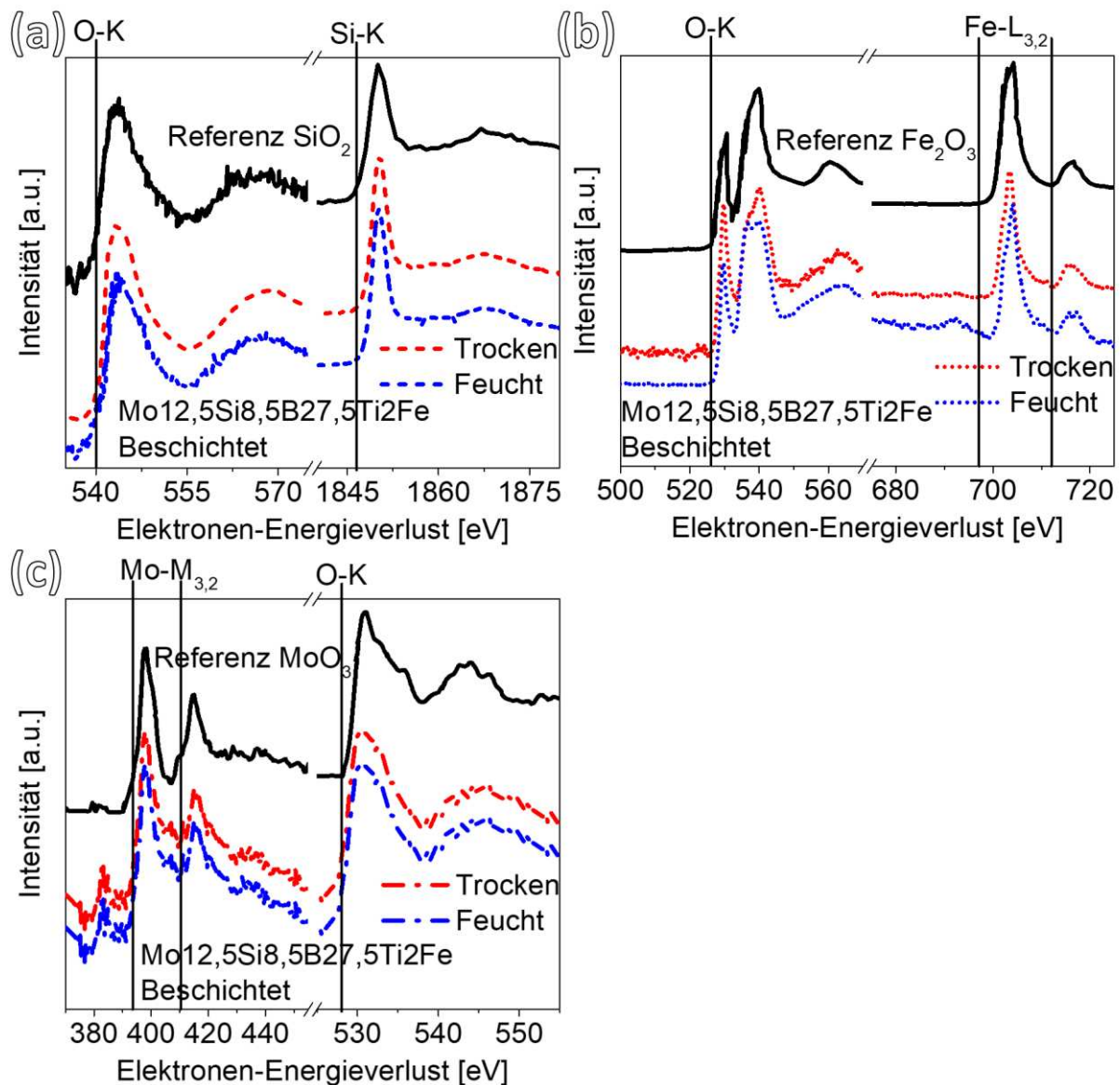


Abbildung 58: EELS-Spektren der beschichteten  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung nach Oxidation bei  $1200^\circ\text{C}$  in trockener (rotes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (blaues Spektrum) sowie der Referenzmaterialien  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in der durchgezogenen schwarzen Linie. (a)  $\text{SiO}_2$  im Energieverlustbereich 535 bis 575 eV für die O-K-Kante und 1840 bis 1880 eV für die Si-K-Kante, (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Energieverlustbereich 500 bis 565 eV für die O-K-Kante und 675 bis 725 eV für die Fe- $L_{3,2}$ -Kante, (c)  $\text{MoO}_3$  im Energieverlustbereich 370 bis 455 eV für die Mo- $M_{3,2}$ -Kante und 525 bis 555 eV für die O-K-Kante.

### 5.2.1.3 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zeigen die Ausbildung einer äußerst dünnen und dichten  $\text{SiO}_2$ -Schicht über dem Schutzschichtsystem, die entscheidend zum Oxidationsschutz beiträgt, sowie eine marginale Massenänderung über 100 h. Die Massenänderung des Legierungssystems sowie die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht betragen etwa  $0,195 \text{ mg/cm}^2$  sowie  $1 \text{ }\mu\text{m}$  nach 100 h Oxidation in trockener Atmosphäre (Abbildung 53 und Abbildung 55 (a)) und etwa  $0,55 \text{ mg/cm}^2$  sowie  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$  nach 100 h Oxidation in feuchter Atmosphäre (Abbildung 53 und Abbildung 55 (b)). Zudem ist erkennbar, dass in der thermisch gewachsenen äußeren  $\text{SiO}_2$ -Schicht  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Oxide eingebettet sind (Abbildung 56 und Abbildung 58). Durch die kolumnare Struktur der aufgetragenen Schichten bilden sich mögliche Diffusionswege, entlang derer insbesondere  $\text{MoO}_3$  nachgewiesen werden konnte (Abbildung 57 und Abbildung 58). Nachfolgend werden die experimentellen Erkenntnisse vom äußeren Oxidschichtbereich bis hin zum Substrat betrachtet und diskutiert und zum Schluss zusammenfassend dargestellt.

Die Oxidation von Si, wie von Hilleringmann [174] beschrieben, dient als valides Modell sowohl für trockene als auch für feuchte Oxidation, weshalb in der vorliegenden Arbeit nachfolgend Experimente mit reinem Si für 100 h in trockener und feuchter Atmosphäre bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 dargestellt. Zur Vergleichbarkeit wurden nach dem Vorbild von Azim et al. [50] Markerexperimente durchgeführt, wobei vor dem Oxidationsversuch zwei kreisförmige FIB-Marker im definierten Abstand parallel zur Probenoberfläche eingebracht wurden (Abbildung 59 (a) und (b)). Die Marker dienen als Referenzpunkte, um den Ort der ursprünglichen Oberfläche nach der Oxidation zu identifizieren. Die in den BSE-REM-Aufnahmen der markierten Probe vor (Abbildung 59 (a) und (b)) und nach der Oxidation (Abbildung 59 (c) und (d)) sichtbar sind.

Es zeigt sich, dass die äußere  $\text{SiO}_2$ -Schicht in Näherung das Volumen einnimmt, welches das Si an Volumen abgenommen hat. Somit fand keine Volumenänderung des gesamten Probenkörpers statt. Dies stimmt annähernd auch mit den in Abbildung 55 dargestellten Ergebnissen überein. Deal und Grove [155] zeigten, dass  $\text{SiO}_2$  überwiegend durch die Diffusion von O nach innen gebildet wird. Es wird ein parabolischer, diffusionskontrollierter Oxidationsmechanismus für die thermisch aufgewachsene  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Schichtsystem angenommen, der mit der vorwiegenden Diffusion von O nach innen konform geht [85]. Dies lässt sich auf grober Ebene bestätigen, jedoch zeigt eine genauere Betrachtung auf feiner Skala (Abbildung 53), dass dieser Mechanismus möglicherweise nicht allein ausschlaggebend ist. Vergleiche zwischen diesen Ergebnissen sowie den Resultaten aus Abbildung 59 und Abbildung 55 legen nahe, dass sich die aufgetragene Si-Schicht ähnlich wie reines kristallines Si verhält. Lediglich die Bildung von Spannungsrissen, die in Abbildung 59 (d) in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht sichtbar sind, tritt in der thermisch gewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht der beschichteten Legierung nicht auf, was auf eine erhöhte Stabilität der Oxidschicht durch die Inkorporation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln hingewiesen. Fe-Oxidpartikel konnten bereits nach 100 h Oxidationsdauer bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  in beiden Atmosphären in der TGO-Schicht nachgewiesen werden. Die XRD- und EELS-Ergebnisse (Abbildung 54, Abbildung 56 und Abbildung 58) identifizieren diese als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

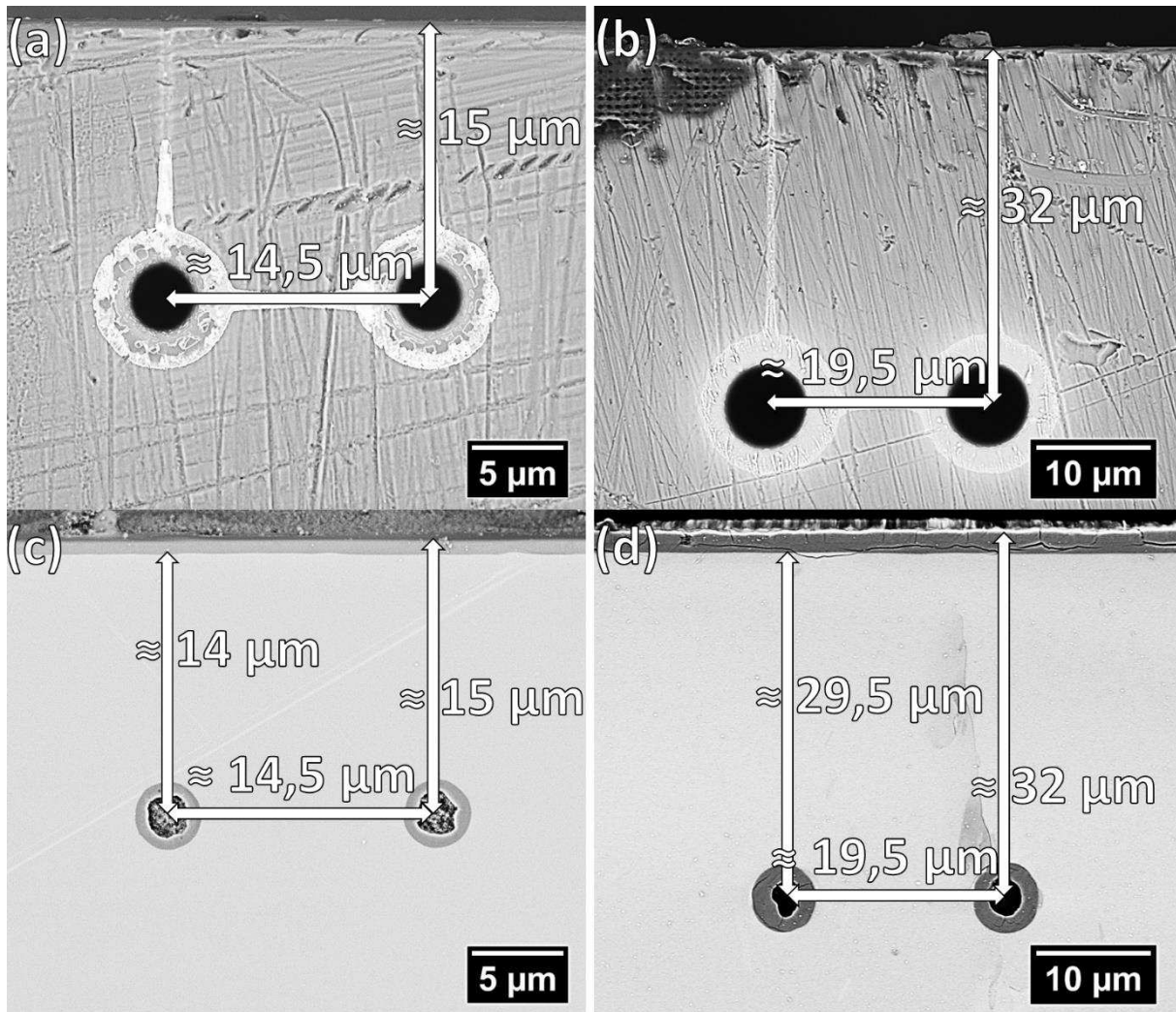


Abbildung 59: BSE-REM-Querschliffaufnahme des FIB-Marker-Experiments von kristallinem Si: (a), (b) im Ausgangszustand und nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (c) in trockener Atmosphäre, (d) in feuchter Atmosphäre.

Das PBR-Verhältnis von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einem Wert von 2,14 unterscheidet sich kaum vom PBR-Verhältnis von  $\text{SiO}_2$ , das einen Wert von 2,15 aufweist, wie in Kapitel 2.3.1 dargelegt. Die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bezieht sich jedoch nicht auf die aufgebrachte Si-Schicht, sondern auf das darunterliegende Substratmaterial. Dies ermöglicht eine mögliche Stabilisierung der thermisch gewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht durch die gebildeten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel und trägt zur Bildung einer dichten Oxidschicht bei. Unterschiedliche Studien unterstreichen die Verbesserung mechanischer Eigenschaften von Glas-Keramiken durch solche Zusätze [175-177].

Die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel deutet darauf hin, dass Fe aus dem Substrat durch den Mo-Si-Haftvermittler und die obere Si-Schicht in das  $\text{SiO}_2$  diffundiert, wo es als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  infolge der Reaktion mit nach innen diffundiertem O ausfällt. Ramappa und Henly [178] haben die Diffusion von Fe in  $\text{SiO}_2$  untersucht und festgestellt, dass Fe bevorzugt in  $\text{SiO}_2$  an der Grenzfläche zu Si segregiert. Diese Grenzfläche wird als Ablagerungsort für Verunreinigungen beschrieben [178]. Weiterhin wird aufgezeigt, dass sich Fe in der Nähe dieser Grenzfläche im  $\text{SiO}_2$  anreichert, was als Anhäufungscharakteristik beschrieben wird

und eine Diskontinuität im Konzentrationsprofil von Fe vom SiO<sub>2</sub> ins Si bietet [178-181]. Kamiura et al. [181] beobachteten weiterhin, dass sich vermehrt Fe-Atome an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche ansammeln, wenn Fe in Si gelöst ist. Für die aktuelle Beschichtung ist es wahrscheinlich, dass das Fe in den frühen Phasen der Oxidation durch das Schichtsystem diffundiert. Die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht beträgt zu diesem Zeitpunkt weniger als 0,5 µm, wenn Fe an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche beginnt, sich anzusammeln [85]. Durch die nach innen gerichtete Diffusion von O oxidiert das Fe und segregiert langsam zu sichtbaren Partikel. Gleichzeitig verlagert sich die Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche weiter in die Si-Schicht, wobei die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel im oberen Drittel der SiO<sub>2</sub>-Schicht zurückbleiben (Abbildung 56). Dieser Befund lässt sich auch im Kontext des Ionenflusses interpretieren. Da die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel etwa bis in die Mitte der SiO<sub>2</sub>-Schicht hineinragen, deutet dies darauf hin, dass der Me-Kationen- und O-Anionenfluss im SiO<sub>2</sub> relativ ausgeglichen ist. Wäre der Kationenfluss höher, würden die Metalle vergleichsweise schneller diffundieren, und das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> müsste an der unmittelbaren Oberfläche sein; wäre der Anionenfluss höher, müssten die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche anfallen [9, 182].

Die O-Diffusion nach innen, führte zur Bildung von SiO<sub>2</sub> in den kolumnaren Lücken der Mo-Si-Haftvermittlerschicht sowie in der Si-Schicht. Das SiO<sub>2</sub> mit eingebetteten TiO<sub>2</sub>-Partikeln bildete eine Region zwischen Haftvermittler- und Si-Schicht. Die Entstehung von SiO<sub>2</sub> lässt sich durch die geringere Gibbs-Energie von SiO<sub>2</sub> im Vergleich zu den Phasen Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und MoSi<sub>2</sub> erklären, die in der Haftvermittlerschicht nach der Aufbringung vorhanden sind [183, 184]. Hier bestätigt sich auch wieder, dass sich SiO<sub>2</sub> laut Deal und Grove [155] vorwiegend durch die nach innen gerichtete Diffusion von Sauerstoff bildet. SiO<sub>2</sub> kann als Barriere für die weitere Diffusion von O nach innen wirken [83]. Die Bildung von SiO<sub>2</sub> an der Mo-Si-Haftvermittlergrenzfläche verhindert die Bildung von Mo-Silizid, ähnlich wie von Rastogi et al. [185] gezeigt. Das Verschwinden der MoSi<sub>2</sub>-Phase in Beschichtungssystemen wurde ebenfalls in [85, 125, 186] festgestellt, was mit den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 54) in dieser Arbeit übereinstimmt, da kein MoSi<sub>2</sub> nach 100 h Oxidation identifiziert werden konnte. Nichtsdestotrotz scheint Mo nach außen zu diffundieren, was an den Mo-Oxiden nahe den SiO<sub>2</sub>-Pfaden in der Si-Schicht zu erkennen ist (Abbildung 57). Über der Haftvermittlerschicht tritt eine erhöhte Porenbildung in der Si-Schicht auf (Abbildung 55), ausgelöst durch die nach innen gerichtete Diffusion des Si zur Mo-Si-Haftvermittlerschicht. Da Si eine hohe Diffusionsrate in Mo aufweist, diffundiert es trotz der SiO<sub>2</sub>-Bildung in Richtung der Substratlegierungen, was zu Kirkendall-Poren führt [187, 188].

Die Bildung von Ti-Oxiden zusätzlich zu SiO<sub>2</sub> kann in der Mo-Si-Haftvermittlerschicht nach 100 h bei 1200 °C nachgewiesen werden. Diese Bildung von Rutil (Abbildung 54) erfolgte hauptsächlich in dem Bereich zwischen Si-Schicht und Substrat. Dies deutet darauf hin, dass Ti aus dem Substrat durch die Mo-Si-Haftvermittlerschicht in Richtung des eindiffundierenden O diffundierte.

Im äußeren Substratbereich bildete sich eine Interdiffusionszone, wie bereits bei einer Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung von Anton et al. [84, 85] beobachtet. Die Haftung des Beschichtungssystems wird wahrscheinlich durch die Entwicklung einer solchen

Interdiffusionszone verbessert, die in ihrer Dicke von einer trockenen zu einer feuchten Atmosphäre zunahm.

Si ist aufgrund der höheren Defektkonzentration im Si-Untergitter und der kleineren Atomgröße im Vergleich zu Mo mobiler bezüglich der Diffusion in den Mo-Si-Phasen [189]. Dementsprechend diffundiert Si aus dem Beschichtungssystem in die Mo-reichen Legierungsphasen, und während der Oxidation bei 1200 °C bildete sich eine Si-angereicherte Interdiffusionszone. Die gebildete Interdiffusionszone wird homogener mit einer feuchten Atmosphäre, indem sie die Mikrostruktur der Legierung verändert und die ursprünglichen Phasen umwandelt. Nach 100 h Oxidations besteht die Interdiffusionszone zu einem großen Teil aus  $(\text{Mo,Ti})_5\text{Si}_3$ . In der Legierung konnten von Anton et al. [85]  $(\text{Ti,Mo})_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  und eine interne Oxidation von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  festgestellt werden. Dies stimmt gut überein mit der Packzementation-Beschichtung auf der Legierung, die Schliephake et al. [74] untersuchten, wo der äußere Substratbereich aus  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  mit eingebetteten  $\text{MoSi}_2$ - und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Partikeln besteht. Unabhängig davon diffundierte bei dieser Legierung O in das Substrat, was nach 100 h zur lokalen Bildung von inselartigen Ti-Oxidphasen innerhalb der Interdiffusionszone führt. Dies geht einher mit der Bildung von Poren, die sich in unmittelbarer Nähe der Ti-Oxidphasen befinden. Unabhängig von der jeweiligen Atmosphäre wurden Poren an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Substrat festgestellt, die in diesem Bereich eine Linie bilden (Abbildung 55).

In den meisten Fällen sind die Poren in diesem Bereich mit  $\text{SiO}_2$  gefüllt, dass sich in den freien Räumen aufgrund der nach außen gerichteten Diffusion von Si und der nach innen gerichteten Diffusion von O bildet. Wie in Ref. [84, 85] führt eine Erhöhung der Oxidationszeit bei 1200 °C ebenfalls zu einer Ausbreitung der Interdiffusionszone (in dieser Arbeit auf etwa 7 µm im Vergleich zu 6 µm). Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum der Interdiffusionszone mit der Temperatur, der Oxidationszeit und der Atmosphäre korreliert. Das Wachstum der Dicke der Interdiffusionszone folgt gemäß Anton et al. [84] in allen Fällen einem annähernd linear steigenden Verlauf über die Oxidationszeit. Die Interdiffusionszone der beschichteten  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung ist jeweils doppelt so dick im Vergleich zur Interdiffusionszone, die sich auf der  $\text{Mo}_9\text{Si}_{8,5}\text{B}$ -Legierung bildet [84]. Dies deutet darauf hin, dass die Diffusion von Ti in die Schicht gleichzeitig eine verstärkte Diffusion von Si in das Substrat bewirkt. Eine feuchte Atmosphäre scheint einen ähnlichen Effekt auf die Interdiffusionszone zu haben wie eine Verlängerung der Oxidationszeit, was ein Vergleich mit den Ergebnissen von Anton et al. [85] ergibt, gemäß denen die Interdiffusionszone in einer Probe nach 300 h Oxidation in trockener Atmosphäre eine Dicke von 11 µm erreichte .

Schliephake et al. [74] verbesserten die Oxidationsbeständigkeit einer Mo-Si-Ti-Legierung, die der Zusammensetzung der in diesen Studien dargestellten Legierung bis auf einen 2 at.-%-Anteil an Fe entspricht, durch Packzementation. Zu diesem Zweck wurden Si und B mittels Co-Packzementation abgeschieden, wodurch sich ein etwa 150 µm dickes System aus Borosilikat mit eingebetteten  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  bildete. Die isothermen Oxidationstests über 100 h ergaben eine maximale Massenabnahme von 4 mg/cm<sup>2</sup> bei 800 °C. Bei 1200 °C war die Gewichtsveränderung vernachlässigbar, was der

MoSi<sub>2</sub>-Schicht zugeschrieben wurde, die als Diffusionsbarriere für Ti fungierte, da die Löslichkeit von Ti in MoSi<sub>2</sub> vernachlässigbar ist. Nach 500 h bei 1200 °C wurde eine Borsilikatschicht von etwa 30 µm ermittelt. In dieser Arbeit zeigt die beschichtete Legierung eine vergleichbare Oxidationsbeständigkeit mit einer wesentlich dünneren thermisch gewachsenen Oxidschicht von etwa 1 µm mit einer Massenzunahme von 0,195 mg/cm<sup>2</sup> nach 100 h bei 1200 °C in trockener und 2,5 µm, 0,55 mg/cm<sup>2</sup> nach 100 h bei 1200 °C in feuchter Atmosphäre.

Zusammenfassend ist in Abbildung 60 eine schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens präsentiert. Da keine nennenswerten Unterschiede im Oxidationsverhalten bis auf partiell dickere Schichten in feuchter Atmosphäre festgestellt werden konnten, gilt diese Darstellung für beide Atmosphären. Generell zeigen sich der Aufbau einer äußeren thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Schicht sowie SiO<sub>2</sub>-Pfade in der Si-Schicht, die sich an der kolumnaren Struktur der Si-Schicht orientieren. Diese SiO<sub>2</sub>-Pfade dienen als Diffusionspfade, durch welche vornehmlich Mo und Fe nach außen sowie O nach innen diffundieren. Dies zeigt sich an der Anhäufung von Mo-Oxid-Partikeln an den SiO<sub>2</sub>-Pfaden sowie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel in der äußeren SiO<sub>2</sub>-Schicht. Weiterhin ist die Einwärtsdiffusion von Si zum Substrat sowie die Auswärtsdiffusion von Ti zur Si-Schicht, sowie die Bildung der entsprechenden Partikel und der Poren im Bereich zwischen Si-Schicht und Substrat festzustellen. Zuletzt ist mit einem Kontrastunterschied die Anreicherung mit Si der Interdiffusionszone im äußersten Substratbereich dargestellt.

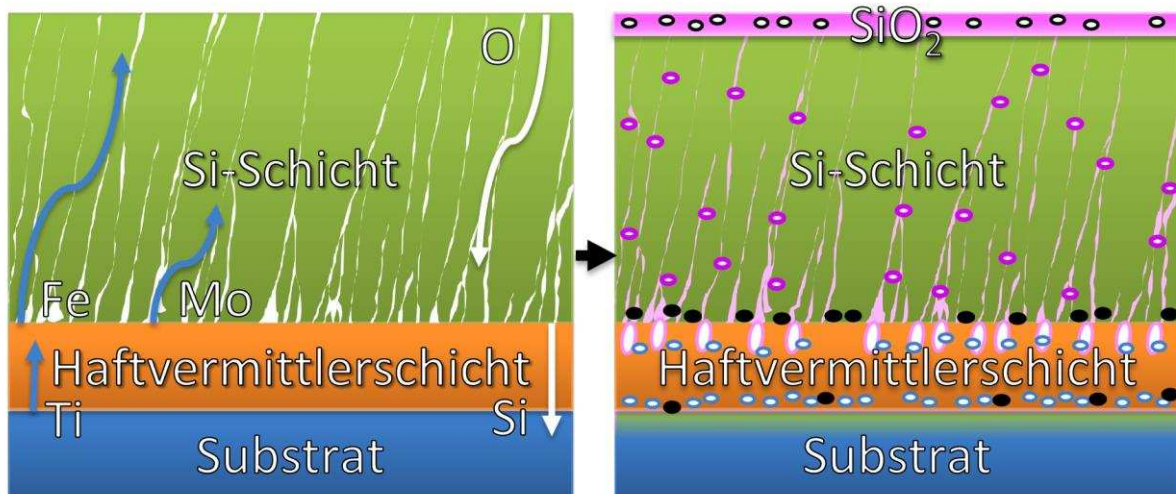
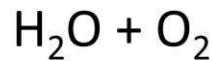


Abbildung 60: Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Partikelbildung im Oxid der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre.

Aus den Untersuchungen der beschichteten Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre lassen sich folgende zentrale Erkenntnisse zusammenfassen:

- In beiden Atmosphärenbedingungen treten geringe Massenänderungen auf.
- Unter trockenen Bedingungen zeigt sich vornehmlich ein Massenverlust, während unter feuchten Bedingungen überwiegend eine Massenzunahme beobachtet wird.
- Mikroskopische Untersuchungen offenbaren die Bildung einer äußeren SiO<sub>2</sub>-Schicht mit eingebetteten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel.
- Es wird die Bildung von SiO<sub>2</sub>-Pfaden innerhalb der kolumnaren Struktur der Si-Schicht festgestellt, die als Diffusionspfade fungieren. Dies wird durch die Bildung von MoO<sub>3</sub>-Partikeln in der Nähe dieser Pfade verdeutlicht.
- Die Legierung zeigt ein sehr gutes Oxidationsverhalten, was auf eine potenzielle Langzeitstabilität hindeutet.

### 5.2.2 Hoch-Ti-haltige Legierung Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti + EBC

Um das Oxidationsverhalten der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung weiter zu verbessern, wurde das bestehende Beschichtungssystem (5.2.1) fortentwickelt. Unter Bedingungen, die durch den kontinuierlichen Wasserdampfstrom gekennzeichnet sind, erfordert der fortwährende Abbau von SiO<sub>2</sub> durch die Entstehung von gasförmigem Si(OH)<sub>4</sub> eine Beschichtung, die gegen Wasserdampf resistent ist. Dies ist in Kapitel 3.4 detailliert dargestellt. Yb-Silikate, bekannt für ihre ausgezeichnete Oxidationsresistenz und ihren effektiven Schutz gegenüber Wasserdampfkorrosion bei SiC-Verbundwerkstoffen [190-194], bieten aufgrund ihres ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Abwesenheit temperaturinduzierter Phasenumwandlungen eine optimale Lösung für Mo-basierte Legierungen. Ausgewählt wurde Yb-Monosilikat (YbMS, Stöchiometrie Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>), das sich durch einen geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und hohe Phasenstabilität auszeichnet. Zur Gewährleistung der chemischen Stabilität zwischen Si und Yb-Monosilikat war die Integration einer Zwischenschicht aus Yb-Disilikat (YbDS, Stöchiometrie Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) notwendig. Dieser innovative Schichtaufbau wurde basierend auf den Untersuchungen von Anton et al. [86] entwickelt und erstmals auf die Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung aufgebracht. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird das Oxidationsverhalten dieser mit einem EBC (Environmental Barrier Coating) versehenen Legierung unter trockener und feuchter Bedingung analysiert.

#### 5.2.2.1 Oxidationskinetik

Die Si- und Yb-Silikat-Beschichtungen waren nach dem Auftragen röntgenamorph. Daher war eine Kristallisationsbehandlung erforderlich, die vor der Oxidation bei 900 °C für 1 h und anschließend bei 1200 °C für 1 h unter Laborluftbedingungen durchgeführt wurde, ohne die Wärmebehandlung zu unterbrechen. Die Oxidation wurde kontinuierlich sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre durchgeführt, nachdem die atmosphärischen Bedingungen gemäß den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Verfahren eingestellt worden waren.

Die Oxidationskinetik der mit EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung während der isothermen Oxidation bei 1200 °C über einen Zeitraum von 100 h ist in Abbildung 61 veranschaulicht. Die Oxidationskurven der Proben, die jeweils 100 h in einer trockenen (schwarze Kurve) sowie in einer feuchten Atmosphäre (rote Kurve) oxidiert wurden, dokumentieren ein konsistentes Muster von anfänglicher Massenabnahme gefolgt von Massenzunahme. In trockener Atmosphäre wird ein Minimum von etwa -0,3 mg/cm<sup>2</sup> nach ungefähr 5 h erreicht, danach zeigt sich eine nahezu lineare Massenzunahme bis zu einem Wert von 1,5 mg/cm<sup>2</sup> nach 100 h.

Unter feuchten Bedingungen wird ein ähnliches Minimum von etwa 0,15 mg/cm<sup>2</sup> ebenfalls nach etwa 5 h erreicht. Anschließend folgt eine parabolische gefolgt von einer linearen Massenzunahme, die nach 100 h ebenfalls bei 1,5 mg/cm<sup>2</sup> endet.

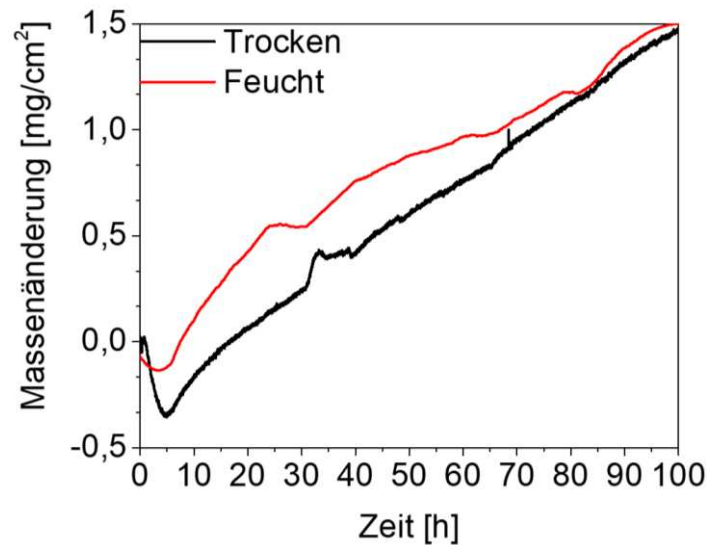


Abbildung 61: Thermogravimetrisch gemessene Massenänderung der mit einem EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung während 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Kurve) und feuchter Atmosphäre (rote Kurve).

#### 5.2.2.2 Oxidschichtanalyse

Die Ergebnisse der kristallinen Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Oxidschichten auf der mit EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach einer 100 h Oxidation sind in Abbildung 62 veranschaulicht. Die Oxidschichten weisen durchgängig ähnliche Eigenschaften auf und bestehen hauptsächlich aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>. Zusätzlich sind Elemente wie Si und kristalline Phasen wie Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> und Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> identifizierbar, die direkt aus dem Beschichtungssystem stammen. Des Weiteren wurden aus der Haftvermittlerschicht die Phasen Mo<sub>3</sub>Si und Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> detektiert. Zudem ist aufgrund partieller Abplatzungen des Schichtsystems nach dem Abkühlen der Proben das Substrat sichtbar, welches Mo und Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> aufzeigt.

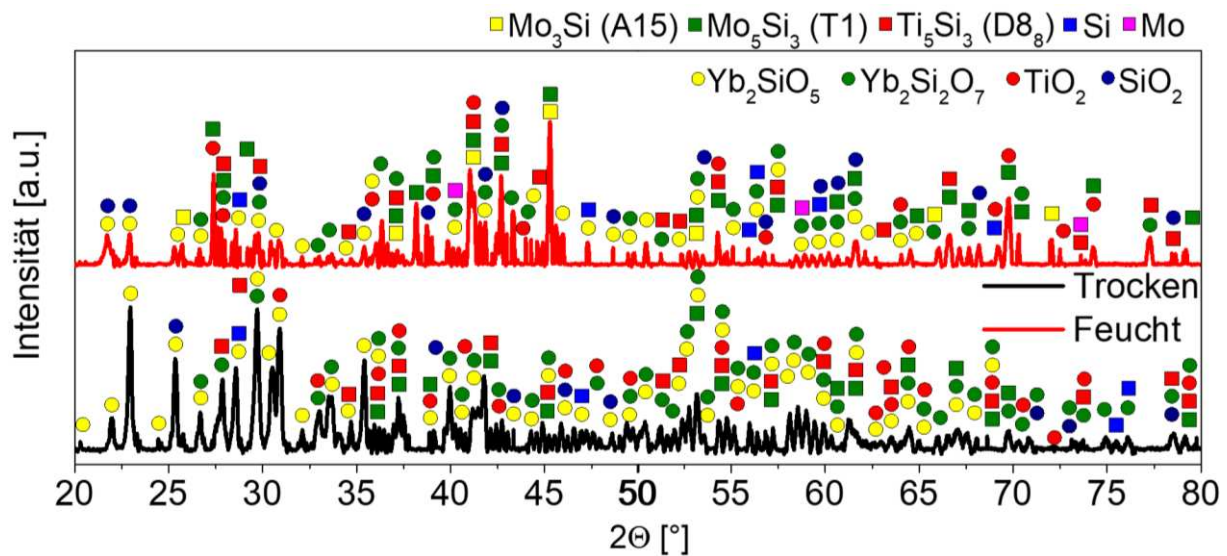


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramme der mit einem EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarzes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (rotes Spektrum).

Abbildung 63 (a) und (b) illustrieren Querschliffaufnahmen von Proben, die 100 h lang bei 1200 °C unter trockenen bzw. feuchten Bedingungen oxidiert wurden, ergänzt durch EDX-Analysen in Abbildung 63 (c) und (d).

In einer trockenen Atmosphäre zeigen sich in den Abbildung 63 (a) und (c) oben die Schichten YbMS und YbDS, die sich im EDX durch leicht unterschiedliche Kontraste unterscheiden. Beide Schichten sind deutlich poröser als im Ausgangszustand (Abbildung 13 (b) und (d)), wobei das obere YbMS größere und eine höhere Anzahl an Poren aufweist. Unterhalb des YbDS hat sich eine thermisch gewachsene SiO<sub>2</sub>-Schicht mit einer Dicke von etwa 1 µm entwickelt. Darunter befindet sich die aufgetragene Si-Schicht, die ähnlich wie die Yb-Schichten deutlich von Poren durchsetzt ist und Anzeichen von SiO<sub>2</sub>-Pfaden zeigt. Eine darunterliegende Duplexschicht aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, etwa 4 µm dick, schließt sich an. Über dem Substrat ist eine stark beeinträchtigte Haftvermittlerschicht erkennbar, in der sich SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> gebildet haben und vereinzelte Poren sichtbar sind. Unter dieser Haftvermittlerschicht, im äußeren Substratbereich, hat sich eine etwa 5 µm dicke Interdiffusionszone entwickelt, die an Si angereichert und an Mo verarmt ist.

In feuchter Atmosphäre zeigt Abbildung 63 (b) und (d) einen ähnlichen Aufbau der Schichtstruktur wie nach der Oxidation in trockener Atmosphäre.

*Die Unterschiede manifestieren sich vor allem in:*

- einer dickeren SiO<sub>2</sub>-Schicht von 1,5 µm,
- einer auffallend poröseren Si-Schicht und deutlich breiteren SiO<sub>2</sub>-Pfaden,
- einer erweiterten Interdiffusionszone im äußersten Substratbereich, die nun eine Dicke von 8 µm erreicht.

Interessanterweise bleibt die Dicke der Duplexschicht, die sich zwischen der Haftvermittlerschicht und der Si-Schicht bildet, von der Atmosphäre unbeeinflusst.

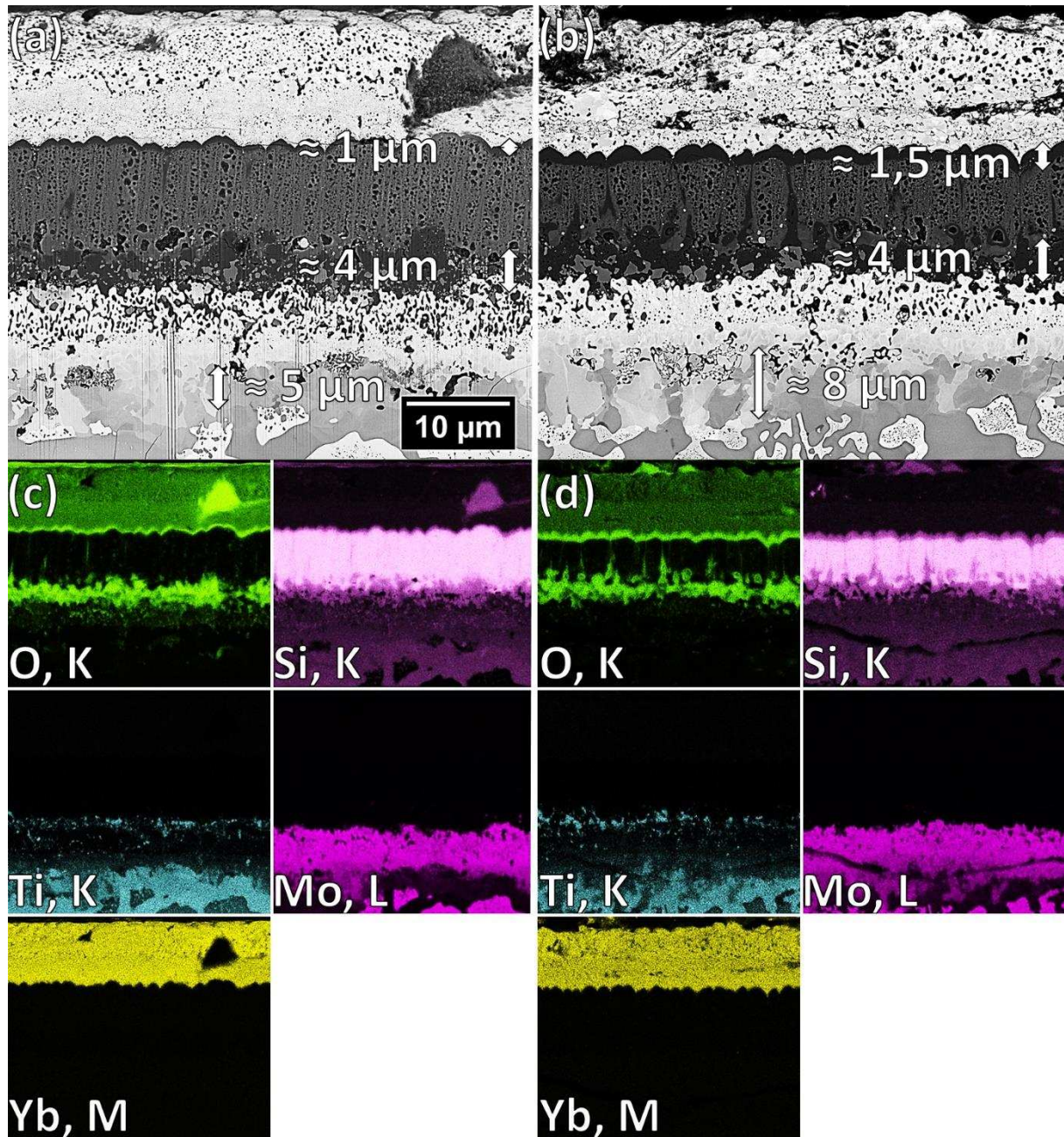


Abbildung 63: Querschliffaufnahme der mit einem EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C: (a) in trockener Atmosphäre, (b) in feuchter Atmosphäre, (c) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (a), (d) dazugehörige REM-EDX-Elementverteilungsbilder der BSE-Aufnahme in (b). Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung.

Um Unterschiede im gebildeten SiO<sub>2</sub> feststellen zu können, wurden detaillierte Aufnahmen aufgenommen, die in Abbildung 64 nach 100 h Oxidation in trockener Atmosphäre zu sehen sind. Abbildung 64 (a) zeigt die Duplexschicht zwischen der Si- und der Haftvermittlerschicht, in der deutlich Poren im SiO<sub>2</sub> erkennbar sind. In Abbildung 64 (b) ist der obere Bereich der Si-Schicht bis hin zum unteren YbDS abgebildet. Hier zeigt sich, dass die zwischen YbDS und Si-Schicht gewachsene SiO<sub>2</sub>-Schicht sehr dicht und nahezu porenfrei ist. Zusätzlich ist erkennbar, dass die entlang der kolumnaren Strukturen

gewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Pfade eine Ansammlung von hellen Partikeln aufweisen. Eine aus diesem Bereich entnommene TEM-Lamelle ist in Abbildung 64 (c) dargestellt, ergänzt durch die entsprechenden STEM-EDX Elementverteilungsbilder in Abbildung 64 (d). Diese bestätigen, dass es sich bei den hellen Partikeln um Mo-haltige Partikel handelt.

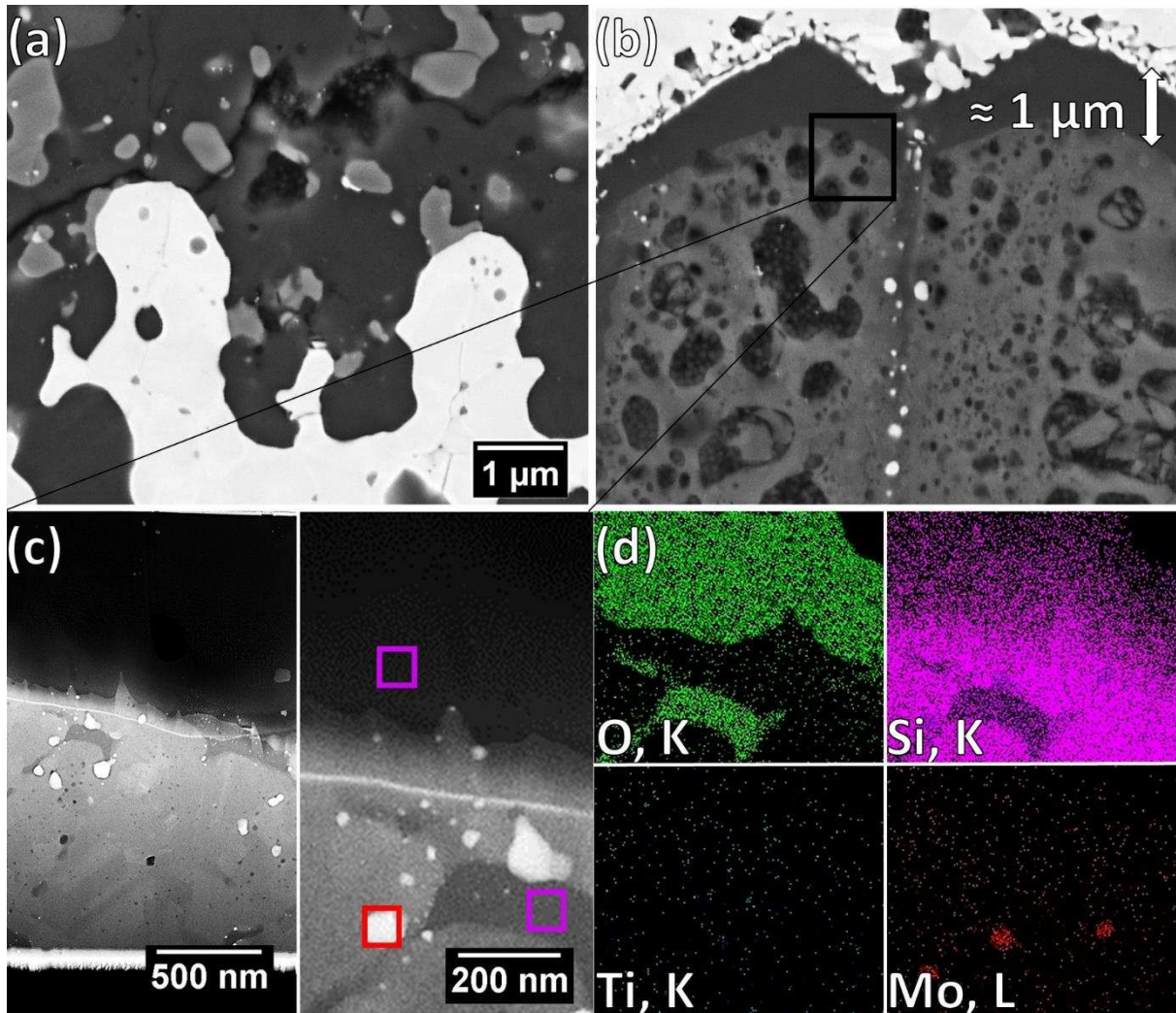


Abbildung 64: Querschliffaufnahme der mit einem EBC beschichteten  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C in trockener Atmosphäre: (a) Grenzfläche Duplex- zu Haftvermittlerschicht; (b) Grenzfläche YbDS zu Si-Schicht; (c) HAADF-STEM-Aufnahmen von der Grenzfläche  $\text{SiO}_2$ - zu Si-Schicht an der in (b) mit einem schwarzen Quadrat markierten Stelle; (d) STEM-EDX-Elementverteilungsbilder der HAADF-STEM-Aufnahmen in (c). Die EELS-Aufnahmebereiche, zu Abbildung 65 sind mit roten und violetten Quadraten in (c) markiert.

Um die spezifischen Eigenschaften der in den TEM-Aufnahmen identifizierten Partikel exakt zu bestimmen, wurden ELNES-Analysen im Kernverlustbereich der EELS-Spektren durchgeführt. Diese Analysen konzentrierten sich auf das häufig in Mo-Basislegierungen vorkommende  $\text{MoO}_3$  sowie das identifizierte  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 62). Die Untersuchungen umfassten die Messung der M-Kanten von Mo und der K-Kanten von O und Si. Die entsprechenden Spektren, aufgenommen an den mit roten und violetten Quadraten

markierten Bereichen der Abbildung 64 (c), sind in Abbildung 65 (a) und (b) dargestellt. Zur Bestimmung des Oxidationszustands der Oxide wurden diese mit den Referenzspektren, die in 4.1.5.2 beschrieben sind, verglichen. Sowohl die Form der Ionisationskanten als auch deren Anfangsenergien zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Referenzdaten für alle analysierten Kanten.

Die spezifischen Ionisationskanten für Mo im  $\text{MoO}_3$  sind die  $M_{3-}$ - und  $M_{2-}$ -Kanten, die bei 393 eV bzw. 410 eV liegen, und die O-K-Kante bei 528 eV. Alle drei Kanten zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem  $\text{MoO}_3$ -Spektrum (Abbildung 65 (a)). Für  $\text{SiO}_2$  wurden ebenfalls die spezifischen Spektren aufgezeichnet, wobei die Si-K-Kante bei 1846 eV und die O-K-Kante bei 539 eV beobachtet wurden. Erneut liegt eine gute Übereinstimmung mit den Referenzverläufen vor (Abbildung 65 (b)).

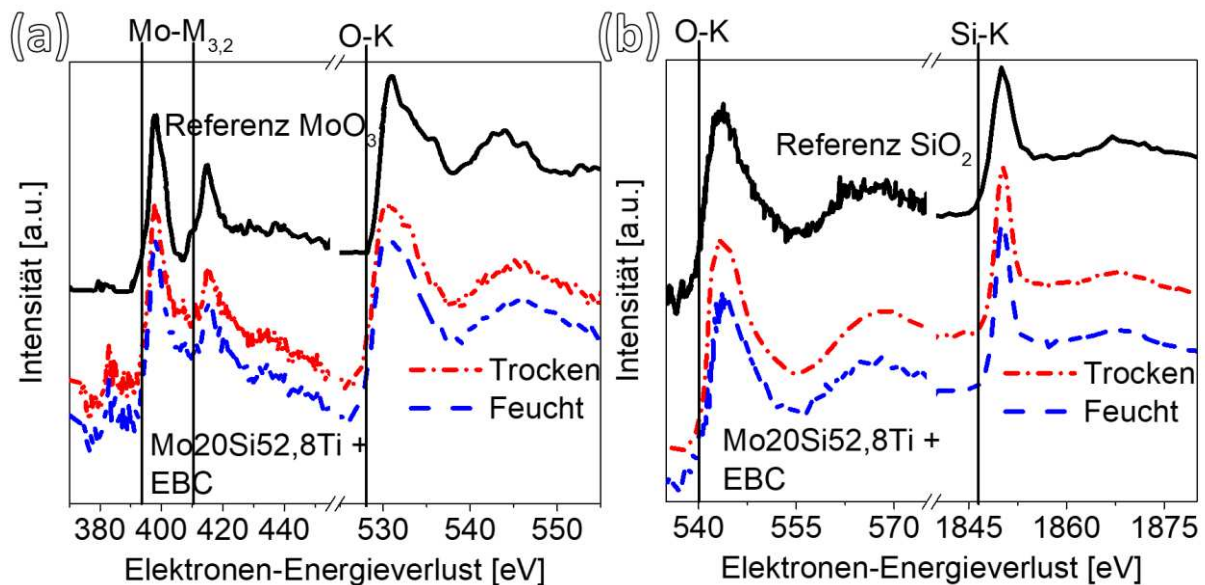


Abbildung 65: EELS-Spektren der mit EBC beschichteten  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach Oxidation bei 1200 °C in trockener (rotes Spektrum) und feuchter Atmosphäre (blaues Spektrum) sowie der Referenzmaterialien  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der durchgezogenen schwarzen Linie. (a)  $\text{MoO}_3$  im Energieverlustbereich 370 bis 455 eV für die  $\text{Mo-M}_{3,2}$ -Kante und 525 bis 555 eV für die O-K-Kante, (b)  $\text{SiO}_2$  im Energieverlustbereich 535 bis 575 eV für die O-K-Kante und 1840 bis 1880 eV für die Si-K-Kante.

### 5.2.2.3 Diskussion

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen illustrieren die Bildung einer extrem dünnen und kompakten  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwischen der YbDS- und Si-Schicht, welche signifikant zum Oxidationsschutz beiträgt. Im Laufe von 100 h zeigt sich eine geringe Massenänderung des Legierungssystems; die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht erreicht etwa 1  $\mu\text{m}$  in trockener Atmosphäre (Abbildung 63 (a)) und etwa 1,5  $\mu\text{m}$  in feuchter Atmosphäre (Abbildung 63 (b)), mit einer Massenänderung von ca. 1,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  in beiden Umgebungen (Abbildung 61). Zudem entwickelt sich unter beiden atmosphärischen Bedingungen eine porenbehaftete innere Duplexschicht zwischen Si- und Haftvermittlerschicht von etwa 4  $\mu\text{m}$  Dicke (Abbildung 63). Die kolumnare Struktur der aufgetragenen Schichten fördert die Entstehung von Diffusionswegen, entlang derer vor allem  $\text{MoO}_3$ -Partikel detektiert wurden (Abbildung 64 und Abbildung 65). Die nachfolgenden Abschnitte widmen sich einer detaillierten Analyse, Diskussion und abschließenden Zusammenfassung des Verhaltens der Oxidschichten von der Oberfläche bis zum Substrat.

Die Oxidation und die damit zwangsläufig verbundene Kristallisation der Yb-Beschichtung gingen mit signifikanter Porenbildung in den Yb-reichen Schichten einher, wie in Abbildung 63 (a) und (b) dokumentiert. Ein möglicher Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Dichte der beiden Yb-Silikatphasen liegen.  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  besitzt eine Dichte von 7,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , bei  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  beträgt der Wert 6,0  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Dadurch ergeben sich unterschiedliche Volumina bei der Kristallisation [143, 195, 196]. Weiterhin trägt die kolumnare Struktur der YbDS-Beschichtung zur Porenbildung entlang der senkrechten zur Oberfläche bedingt durch die Haftvermittler- und die Si-Schicht bei. Zur Oberfläche parallele Porenketten bildeten sich innerhalb der YbMS-Schicht, welche nach Anton et al. [86] auf eine Prozessinstabilität während des Beschichtungsprozesses hindeuten könnten. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die Porenbildung in den Yb-Schichten primär durch die spezifischen Bedingungen des Beschichtungsprozesses dominiert wird. Zudem konnte in den Yb-Schichten kein Nachweis von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder Mo-Oxiden erbracht werden.

Wie bereits in 0 erörtert, nimmt die unter den Yb-Schichten befindliche  $\text{SiO}_2$ -Schicht in Näherung das Volumen ein, welches das Si an Volumen abgenommen hat. Dieser Umstand sorgt dafür, dass keine Volumenexpansion unmittelbar unter den Yb-Schichten stattfindet und somit ein Abplatzen der Yb-Schichten verhindert wird. Zusätzlich erweist sich diese  $\text{SiO}_2$ -Schicht als äußerst dicht und nahezu porenfrei, wie in Abbildung 63 (a) und (b) sowie Abbildung 64 (b) und (c) dargestellt. Die Präsenz von Poren in  $\text{SiO}_2$  kann dessen Schutzwirkung gegen Oxidation bei hohen Temperaturen beeinträchtigen. Zhu et al. [197] sowie Tortorelli und More [198] haben beobachtet, dass poröse  $\text{SiO}_2$ -Schichten keinen effektiven Schutz bieten und zu einem Rückgang von SiC führen. Desmason [199] betont ebenfalls die Notwendigkeit, offene Porositäten in porösen Keramiken zu versiegeln, um sie vor Oxidation zu schützen. Es zeigt sich, dass unter dem Einfluss einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre eine dickere  $\text{SiO}_2$ -Schicht von 1,5  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu 1  $\mu\text{m}$  in einer trockenen Atmosphäre nach 100 h gebildet wird, wie in Abbildung 63 (a) und (b) ersichtlich ist. Jedoch offensichtlich nicht durch ein porigeres  $\text{SiO}_2$ .

Die darunterliegende Si-Schicht verdeutlicht die O-Diffusion nach innen, die zur Bildung von  $\text{SiO}_2$  in den kolumnaren Lücken führt, wie in Abbildung 63 gezeigt wird. Zugleich

findet die Bildung von Mo-Oxiden statt, verursacht durch nach außen diffundierendes Mo, dokumentiert in Abbildung 64 (c) und (d) sowie Abbildung 65 (a). Ferner ist eine erhöhte Porenbildung in der Si-Schicht zu beobachten (Abbildung 63), die durch die nach innen gerichtete Diffusion von Si ausgelöst wird. Aufgrund der hohen Diffusionsrate von Si in Mo wandert dieses Si trotz der Bildung von  $\text{SiO}_2$  in Richtung des Substrats, wodurch Kirkendall-Poren entstehen [187, 188].

Zwischen der Si- und der Haftvermittlerschicht entwickelt sich eine deutlich ausgeprägte Duplexschicht, die aus  $\text{SiO}_2$  besteht, in das  $\text{TiO}_2$ -Partikel eingebettet sind (Abbildung 63). Die Bildung von  $\text{SiO}_2$  kann durch die geringere Gibbs-Energie von  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu den Phasen  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MoSi}_2$  erklärt werden, die in der Haftvermittlerschicht nach der Aufbringung vorhanden sind [183, 184].  $\text{MoSi}_2$  konnte jedoch nach der Oxidation nicht identifiziert werden (Abbildung 62). In der Haftvermittlerschicht bildet der Sauerstoff vermutlich Si-Oxid, weil  $\text{SiO}_2$  thermodynamisch stabiler als die Mo-Oxide ist [122, 183]. In Untersuchungen von Anton et al. [85], die ohne Yb-Silikatschichten durchgeführt wurden, erleichterte der höhere Ti-Gehalt der  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0.5}\text{B}$ -Legierung im Vergleich zu den anderen verwendeten Legierungen sowie der Unterschied in der Mikrostruktur, dass Ti schnell diffundierte und rasch  $\text{TiO}_2$  bildete. Dies war, wie auch in der vorliegenden Arbeit, durch eine konstante Massenzunahme gekennzeichnet (Abbildung 61). Ähnliche Oxidschichtbildungen auf weiteren Mo-Si-Ti-Legierungen wurden identifiziert. Es bildeten sich gemischte Oxidschichten aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  mit einer inhomogenen Dicke von 20 bis 40  $\mu\text{m}$  [86]. Im Vergleich zur unbeschichteten Legierung, bei der sich nach 100 h isothermer Oxidation bei 1200 °C eine etwa 68  $\mu\text{m}$  dicke Oxidschicht bildete [6], konnte die EBC-Beschichtung das Substrat zumindest für einige Stunden vor schneller Oxidation schützen. Das beobachtete  $\text{TiO}_2$  weist auf einen Ti-Diffusionsstrom vom Substrat zur Haftvermittlerschicht hin, wo Ti mit O reagiert und  $\text{TiO}_2$  bildet, das eine hohe Affinität zu O aufweist. Das zwischen der Haftvermittlerschicht und der Si-Schicht gebildete  $\text{TiO}_2$  deutet darauf hin, dass das EBC-System keinen vollständigen Oxidationsschutz bieten kann. Dies ist vermutlich eine Folge der Porosität und der O-Diffusivität des Schichtsystems.

Des Weiteren verursacht die Bildung der Duplexschicht zwischen Si- und Haftvermittlerschicht Spannungen durch Volumenexpansion, hauptsächlich verursacht durch die Diffusion von Ti und die resultierende Bildung von  $\text{TiO}_2$  (schematisch dargestellt in Abbildung 66). Da Si scheinbar zum Substrat diffundiert, resultiert dies in einer porösen Si-Schicht. Diese Effekte in Kombination können im schlimmsten Fall zum Abplatzen von Schichten führen, was in den Untersuchungen von Anton et al. [86] beobachtet wurde. Schichtablösungen wurden auch beim Abkühlen der Proben in der vorliegenden Arbeit beobachtet. Dies zeigt, dass die Bildung einer ausgeprägten Duplexschicht die thermozyklische Belastbarkeit beeinträchtigt. Anton et al. [86] dokumentierten, dass Schichtablösungen vorwiegend bei der zweiphasigen Legierung auftraten, was nahelegt, dass ein höherer Ti-Gehalt von 34 At.% im Vergleich zur Legierung mit nur 27,5 At.% Ti zu verstärkter Ti-Oxidbildung führte, was den Einsatz von Legierungen mit hohem Ti-Gehalt erschwert.

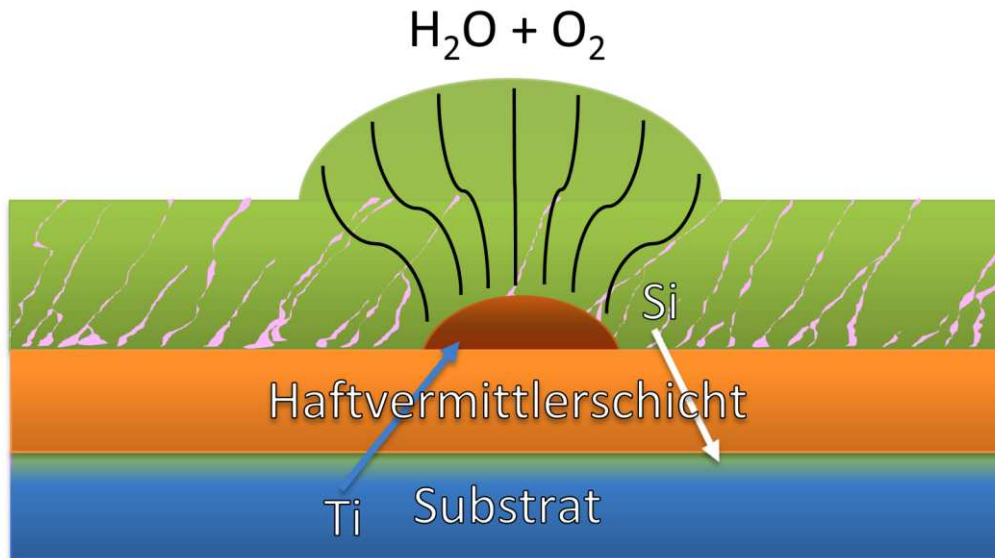


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Oxidwachstums im inneren des Beschichtungssystems der mit dem EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre.

Im äußeren Substratbereich bildete sich eine Interdiffusionszone, wie sie von Anton et al. in verschiedenen Mo-Si-Legierungen dokumentiert wurde [84-86]. Es ist wahrscheinlich, dass die Haftung des Beschichtungssystems durch die Bildung dieser Interdiffusionszone verbessert wurde, die ihre Dicke von einer trockenen zu einer feuchten Atmosphäre hin vergrößerte (Abbildung 63). Da diese Phänomene bereits in vorangegangenen Untersuchungen ausführlich diskutiert wurden, wird an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet und stattdessen auf 0 für eine detaillierte Behandlung des Themas verwiesen.

Abbildung 67 bietet eine schematische Übersicht über das Oxidationsverhalten der untersuchten, mit EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti Legierung unter trockenen und feuchten Bedingungen. Interessanterweise zeigten sich keine signifikanten Unterschiede im Oxidationsverhalten zwischen beiden Atmosphären, abgesehen von lokal variierenden Schichtdicken. In der Darstellung wird deutlich, dass sich sowohl horizontale als auch vertikale Porenanhäufungen vorrangig in den Yb-Schichten YbMS und YbDS finden. Die horizontalen Anhäufungen im YbMS folgen den durch den Beschichtungsprozess bedingten Schichtstrukturen, während die vertikalen Anhäufungen im YbDS den kolumnaren Strukturen entsprechen, die durch die Haftvermittler- und die Si-Schicht vorgegeben sind. Die thermisch gewachsene SiO<sub>2</sub>-Schicht zeigt sich unbeeinträchtigt und dient als schützende Barriere. Darunter befindet sich die Si-Schicht, die gekennzeichnet ist durch mit

SiO<sub>2</sub> gefüllte Pfade und Ansammlungen von MoO<sub>3</sub> entlang dieser Pfade. In der Si-Schicht häufen sich Poren zwischen den kolumnaren Strukturen an, welche die Rolle der SiO<sub>2</sub>-Pfade als Diffusionswege für das nach außen diffundierende Mo und das nach innen diffundierende O unterstreicht. Diese Kurzschlussdiffusionen sind durch die Anreicherung von Mo-Oxidpartikeln an den SiO<sub>2</sub>-Pfadern sowie durch die Bildung von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> entlang dieser Pfade bis in die Haftvermittlerschicht erkennbar.

Zwischen der Si- und der Haftvermittlerschicht bildet sich eine Duplexschicht, die im Gegensatz zur dichten SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen YbDS und Si-Schicht eine ausgeprägte Porenbildung im SiO<sub>2</sub> aufweist. Zusätzlich wird die Einwärtsdiffusion von Si in Richtung Substrat und die Auswärtsdiffusion von Ti in Richtung Si-Schicht beobachtet, was zur Bildung entsprechender Partikel und Poren im Bereich zwischen Si-Schicht und Substrat führt. Im Randbereich des Substrats entsteht eine mit Si angereicherte Interdiffusionszone, die in der Abbildung mit einem deutlichen Farbunterschied symbolisiert wird und die komplexe Wechselwirkung der verschiedenen Diffusionsprozesse verdeutlicht.

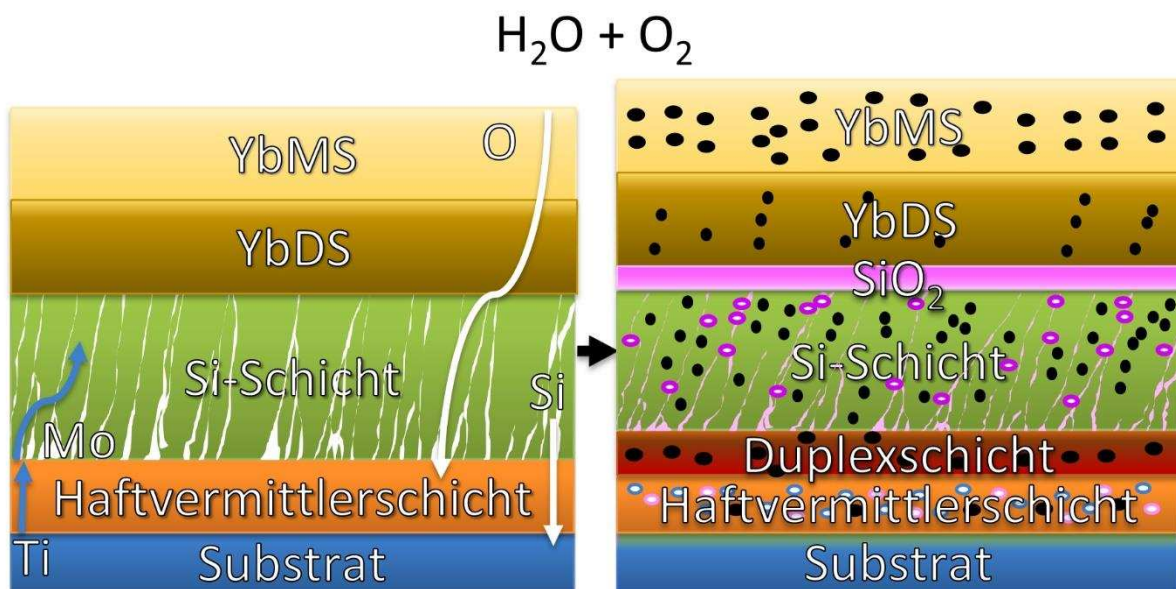
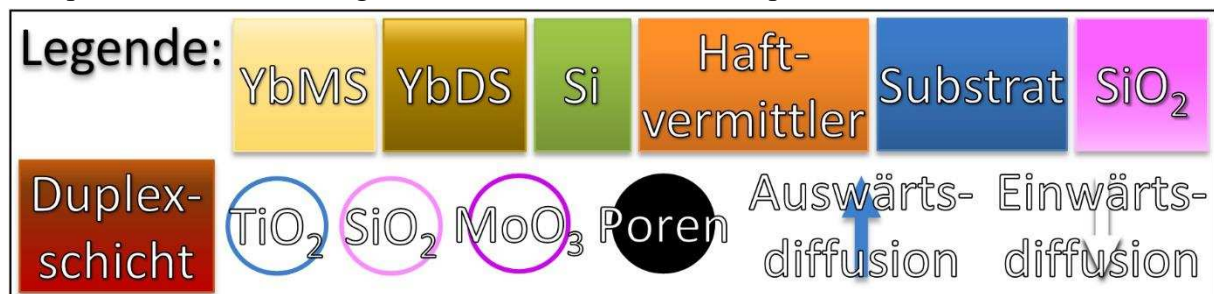


Abbildung 67: Schematische Darstellung des Oxidwachstums und der Partikel- und Porenbildung im Oxid der mit dem EBC beschichteten Mo20Si52,8-Legierung bei 1200 °C in trockener und feuchter Atmosphäre.

Anton et al. [86] demonstrierten, dass das EBC-System auf der Mo21Si34Ti0,5B-Legierung aufgrund der kolumnaren und porenbehafteten Struktur der Yb-Silikat-Schichten nicht funktioniert. In diesem speziellen Fall war das EBC-System nicht in der Lage, die Legierung

zufriedenstellend vor Oxidation zu schützen, was hauptsächlich auf die unzureichende Dicke der Si-Schicht auf der Haftvermittlerschicht zurückgeführt werden kann. In früheren Versuchen ohne Yb-Deckschichten verwendeten Anton et al. [85] eine dickere Si-Schicht von etwa 10  $\mu\text{m}$ , was zu einem verbesserten Oxidationsverhalten führte. In der aktuellen Studie zeigte die Kombination aus einer dickeren Si-Schicht und darauf aufgetragenen Yb-Schichten im Vergleich eine sehr viel bessere Oxidationsschutzwirkung.

*Die Untersuchung der mit einer EBC beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C unter trockenen und feuchten Bedingungen für 100 h ergibt zusammengefasst folgende zentrale Erkenntnisse:*

- *Die Oxidation in beiden Atmosphären führt zu geringen Massenänderungen, charakterisiert durch eine kontinuierliche Massenzunahme.*
- *Mikroskopische Analysen zeigen eine dichte SiO<sub>2</sub>-Schicht, die nach Oxidation in trockener Atmosphäre eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  und in feuchter Atmosphäre eine Dicke von 1,5  $\mu\text{m}$  erreicht.*
- *Innerhalb der kolumnaren Struktur der Si-Schicht bildet sich ein Netzwerk aus SiO<sub>2</sub>-Pfaden, das als Diffusionsweg fungiert, was durch die Nähe von MoO<sub>3</sub>-Partikeln zu diesen Pfaden bestätigt wird.*
- *Trotz einer auffälligen Ansammlung von Poren zeigt die Legierung ein vergleichsweise gutes Oxidationsverhalten, das sich in feuchter Atmosphäre durch eine erhöhte Porenbildung, eine etwas dickere SiO<sub>2</sub>-Schicht und eine breitere Interdiffusionszone nur leicht verschlechtert.*
- *Die Entstehung einer inneren Duplexschicht, bedingt durch hohe Ti-Anteile im Substrat, könnte sich bei der zyklischen Oxidation als negativ für die Oxidationsresistenz herausstellen.*

*Die Legierung zeigt in beiden Atmosphären ein sehr gutes Oxidationsverhalten, das nur geringfügige Unterschiede aufweist, was auf eine potenzielle Langzeitstabilität hindeutet und die Nützlichkeit einer Yb-Beschichtung unterstreicht.*

## 6 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In den vorherigen Kapiteln, insbesondere im Kapitel 5, wurden die Legierungen größtenteils isoliert betrachtet und diskutiert. Dieses Kapitel zielt darauf ab, eine integrale Betrachtung der untersuchten Legierungen vorzunehmen und die gewonnenen Ergebnisse direkt miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zweck ist das Kapitel in zwei Abschnitte untergliedert. Der erste Abschnitt befasst sich mit dem Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der verschiedenen Legierungen, basierend auf ihrer Kinetik und den Eigenschaften der Oxidschichten. Der zweite Abschnitt bietet einen Vergleich mit anderen konkurrierenden Hochtemperaturwerkstoffen, um die Stellung der untersuchten Legierungen im Kontext breiterer Anwendungsmöglichkeiten zu beleuchten.

### 6.1 Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der Legierungen

In diesem Abschnitt erfolgt ein umfassender Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens der in der vorliegenden Arbeit analysierten Legierungen. Alle Legierungen wurden 100 h lang bei 1200 °C sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre oxidiert, um Unterschiede in der Oxidationsbeständigkeit zwischen den beiden Atmosphären und zwischen den einzelnen Legierungen zu evaluieren.

Die Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B-Legierung zeigte den größten Massenverlust mit -230 mg/cm<sup>2</sup> und eine Oxidschichtdicke von 900 µm in trockener Atmosphäre, sowie -520 mg/cm<sup>2</sup> und mindestens 1000 µm in feuchter Atmosphäre. Dies wird hauptsächlich auf die Bildung flüchtiger Spezies wie MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> zurückgeführt, da ihre Volumenexpansion zur Rissbildung und potenziell zum Abplatzen der Oxidschicht führen, wodurch die Oxidation beschleunigt voranschreitet [29, 152].

Die Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung verzeichnete eine geringere Massenänderung und eine dünnere Oxidschicht mit -75 mg/cm<sup>2</sup> und 530 µm in trockener sowie -240 mg/cm<sup>2</sup> und mindestens 1000 µm in feuchter Atmosphäre. Untersuchungen von Azim [73] und Azim et al. [75], Schliephake et al. [74] sowie Anton et al. [85] zu einer Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>27,5</sub>Ti<sub>8,5</sub>B<sub>2</sub>Fe-Legierung und einer ähnlichen Legierung ohne Fe zeigten bei 820 °C die rasche Entwicklung dicker Oxidschichten, die bis zum vollständigen Zerfall des Substrats führten. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>27,5</sub>Ti<sub>8,5</sub>B<sub>2</sub>Fe-Legierung in der vorliegenden Arbeit bei 1200 °C in feuchter Atmosphäre. In trockener Atmosphäre bei 1200 °C beobachteten Azim [73], Azim et al. [75] sowie Schliephake et al. [74] zunächst lineare Oxidationsraten, die anschließend in konstante Raten übergingen, während Anton et al. [85] signifikant dickere Oxidschichten von bis zu 500 µm feststellten.

In der vorliegenden Arbeit weist die Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B-Legierung mit -20 mg/cm<sup>2</sup> und 130 µm in trockener sowie -150 mg/cm<sup>2</sup> und mindestens 1000 µm in feuchter Atmosphäre eine deutlich geringere Massenänderung sowie eine dünnere Oxidschicht auf. Anton et al. [85] dokumentierten für diese Legierung unter trockenen Bedingungen bei 1200 °C eine stabile Oxidationskinetik bis zu 300 h, ohne die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Einbrüche. Demgegenüber stellte Obert [30] bei einer ähnlichen eutektoiden Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti-Legierung ein initiales Oxidationsverhalten fest, welches nach etwa 80 h

abrupt einbrach und auf eine dramatische Verschlechterung hindeutet. Die Oxidationsversuche bei 1200 °C in feuchter Atmosphäre zeigen ähnliche Verläufe wie die Untersuchungen von Anton et al. [85] und Obert [30] bei 800 °C unter trockenen Bedingungen, gekennzeichnet durch schnelle katastrophale Oxidation und umfangreichen Substratzerfall.

Allgemein wird die katastrophale Oxidation der drei Legierungen (Mo9Si8B, Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe und Mo21Si34Ti0,5B) vornehmlich durch die Bildung von flüchtigem MoO<sub>3</sub> und möglicherweise MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> verursacht, wodurch die Oxidation überwiegend reaktionskontrolliert abläuft. Die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und die resultierende Oxidation der Substratphasen, verstärkt durch die Reaktion von MoO<sub>3</sub> mit Wasserdampf zu MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, begünstigen eine rasche, aber potenziell schädliche Bildung poröser SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Schichten. Ähnliche Effekte wurden von Hansson et al. [113] bei MoSi<sub>2</sub>-Verbundwerkstoffen und von Burk [29] bei einer Mo9Si9B1Zr-Legierung beobachtet, wobei ein erhöhter H<sub>2</sub>O-Partialdruck zu dickeren SiO<sub>2</sub>-Schichten führte. Es wurde festgestellt, dass die Proben in feuchter Atmosphäre vollständig durchoxidiert sind und, aufgrund der Probengeometrie, mindestens eine Oxidschichtdicke von 1000 µm aufweisen. Dies deutet auf ein Resultat ähnlich dem Pesting-Verhalten bei höheren Temperaturen durch erhöhte  $p_{H_2O}$ -Bedingungen hin.

Die Mo20Si52,8Ti-Legierung zeigt in trockener Atmosphäre eine Oxidationskinetik, die einem parabolischen Zeitgesetz folgt, mit einer Massenänderung von 3,5 mg/cm<sup>2</sup> und einer Oxidschichtdicke von 60 µm. Diese geringere Dicke schützt effektiver vor katastrophaler Oxidation im Vergleich zu den vorherigen Legierungen (Mo9Si8B, Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe und Mo21Si34Ti0,5B). In feuchter Atmosphäre entwickelt sich eine komplexe Oxidationskinetik mit Intervallen von Massenzu- und -abnahme, endend bei -0,5 mg/cm<sup>2</sup> mit einer Oxidschichtdicke von 245 µm. In feuchter Atmosphäre treten vermehrt und vergrößerte Porensammlungen auf, welche auf eine verstärkte Einwärtsdiffusion von H<sub>2</sub>O und dadurch erhöhte Sauerstoffverfügbarkeit zurückzuführen ist. Nach dem Entfernen einer TiO<sub>2</sub>-Schicht und erneuter Oxidation, bildet sich schnell eine neue TiO<sub>2</sub>- sowie eine geschichtete Duplexschicht, welche auf selektive Oxidation hindeutet. Die Reaktion einer Si<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub>-Schicht - ähnlich der D8<sub>8</sub>-Phase - mit Wasserdampf, was zur Bildung von porösem SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> führt und die Diffusionsprozesse fördert, werden durch Li et al. [157] bestätigt.

In den Ti-haltigen Legierungen (Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe, Mo21Si34Ti0,5B und Mo20Si52,8Ti) verstärkt die Anwesenheit von Wasserdampf die Auswärtsdiffusion von Ti (vergleichbar mit den Ergebnissen von Azim [73]). Diese verstärkte Diffusion von Ti resultiert in einer Ti-verarmten Zone unterhalb der Duplexschicht, welche Kremer und Auer [153] auch bei Ti-Al-Legierungen feststellten. Die Mo21Si34Ti0,5B- und die Mo20Si52,8Ti-Legierungen weisen aufgrund einer feineren Mikrostruktur und günstigeren Phasenverteilung, die kürzere Diffusionswege für Oxidationsreaktionen ermöglichen, eine verbesserte Oxidationsstabilität auf, wie durch Burk [29] und Azim [73] beschrieben. Allerdings zeigen Untersuchungen von Azim [73], Anton [34] und Obert [30], dass die Oxidationskinetik und die Schichtdicken variieren können, was auf Gefügeinhomogenitäten hindeutet.

Die in den Untersuchungen geringste Massenänderung und Oxidschichtdicke weist die beschichtete Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung mit 0,195 mg/cm<sup>2</sup> und 1 µm in trockener Atmosphäre sowie 0,55 mg/cm<sup>2</sup> und 2,5 µm in feuchter Atmosphäre auf. Die Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung weist etwas höhere Werte mit 1,5 mg/cm<sup>2</sup> und 5 µm in trockener sowie 1,5 mg/cm<sup>2</sup> und 5,5 µm in feuchter Atmosphäre auf, wobei die zusätzlichen YbDS- und YbMS-Schichten nur geringe Unterschiede des Oxidationsverhaltens in beiden Atmosphären hervorrufen. Der überwiegende Teil der Oxidschichtdicke ist auf die Bildung einer Duplexschicht zwischen der Haftvermittler- und der Si-Schicht zurückzuführen.

Bei beiden beschichteten Legierungen trägt eine besonders dichte SiO<sub>2</sub>-Schicht über der Si-Schicht maßgeblich zur herausragenden Oxidationsbeständigkeit bei, wie auch Anton et al. [85, 86] bestätigen konnten. Diese Schicht wird allgemein als effektiver Schutz gegen Oxidation angesehen. Zusätzlich wurden in der Si-Schicht SiO<sub>2</sub>-Pfade identifiziert, die vermutlich als Kurzschlussdiffusionswege fungieren.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 68 zusammengefasst dargestellt. Abbildung 68 (a) zeigt die absolute Massenänderung, während Abbildung 68 (b) die Gesamtdicke der Oxidschichten aufzeigt. Es ist anzumerken, dass die Oxidschichtdicke der Legierungen Mo<sub>9</sub>Si<sub>8</sub>B, Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe und Mo<sub>21</sub>Si<sub>34</sub>Ti<sub>0,5</sub>B nach der Oxidation in feuchter Atmosphäre aufgrund der vollständigen Umwandlung des Substrats in Oxid nicht direkt gemessen werden konnte. Eine Oxidschichtdicke von 1000 µm wird gemäß den in Kapitel 4.1.2 spezifizierten Probenabmessungen angenommen.

Bei der Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 68 ist anzumerken, dass bei der Massenänderung der Zahlenwert nach 100 h Oxidation aufgetragen ist. Bei der Oxidschichtdicke fehlt eine detaillierte Betrachtung des Schichtaufbaus, welche eine Identifikation der vorherrschenden Oxidschichttypen (SiO<sub>2</sub>-, Duplex-, TiO<sub>2</sub>-Schicht) verhindert. Für weiterführende Informationen wird auf die einzelnen Unterkapitel in Kapitel 5 verwiesen.

Abbildung 68 (a) verdeutlicht zwei unterschiedliche Trends. zum einen ist die Massenänderung in feuchter Atmosphäre für jede Legierung außer für die Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>-Legierung höher als in trockener, (Abbildung 68 (a) 4). Die komplexe Reaktion der festen Oxiden SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> mit dem volatilen MoO<sub>3</sub> erschwert eine klare Analyse der Massenänderungen, da die Dominanz der jeweiligen Reaktionen variieren kann, wie in Abbildung 29 dargestellt. Eine genauere Analyse bietet die von Azim et al. [50] vorgeschlagene Methode zur Separation von Massenzunahme und Massenverlust. Zudem zeigen Legierungen mit höherem Ti-Gehalt in beiden Atmosphären geringere absolute Massenänderungen (Abbildung 68 (a) 1-4). Diese Tendenz bestätigt sich bei den beschichteten Legierungen nicht (Abbildung 68 (a) 5 und 6). Die beschichteten Legierungen konnten im Vergleich zu den unbeschichteten Legierungen eine nochmals verringerte Massenänderung verzeichnen (Abbildung 68 (a) 1-6).

In Bezug auf die Oxidschichtdicke, dargestellt in Abbildung 68 (b), zeigt sich eine konsistente Zunahme der Schichtdicke in feuchter Atmosphäre (Abbildung 68 (b) 1-6) sowie eine Reduktion der Dicke mit steigendem Ti-Gehalt (Abbildung 68 (b) 1-4). Diese Reduktion setzt sich jedoch nicht bei beschichteten Legierungen fort (Abbildung 68 (b) 5

und 6). Im Vergleich zu unbeschichteten Legierungen weisen diese eine signifikante Verbesserung auf (Abbildung 68 (b) 1-6).

Zusammenfassend lässt sich eine Korrelation zwischen der Massenänderung und der Oxidschichtdicke erkennen. Allerdings verdeutlicht die Mo20Si52,8Ti-Legierung, dass diese Korrelation begrenzt ist. Daher ist eine umfassende Betrachtung beider Werte essenziell, insbesondere für Legierungen, die sowohl feste als auch flüchtige Oxide bilden.

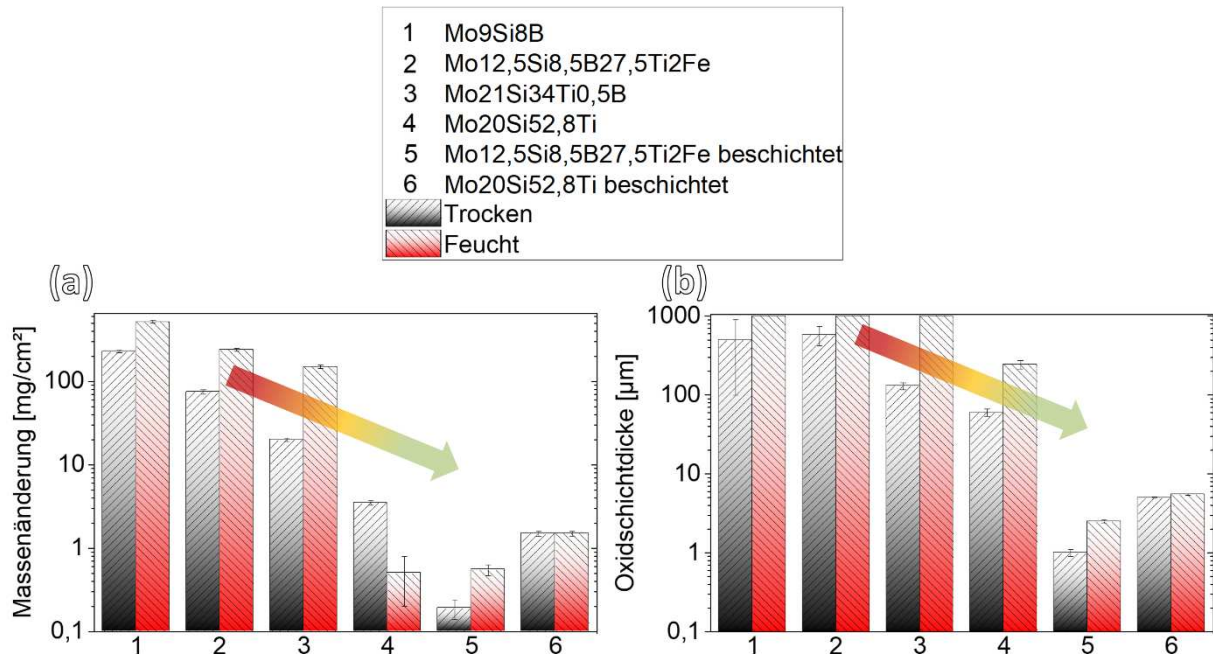


Abbildung 68: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen Massenänderung (a) und der mit REM-BSE-Aufnahmen gemittelten Oxidschichtdicke der untersuchten Legierungen (b) nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarze Balken) und feuchter Atmosphäre (rote Balken).

In Abbildung 69 sind die Daten aus Abbildung 68 kombiniert dargestellt, um eine übergreifende Analyse zu ermöglichen. Die Darstellung in logarithmischer Form führt dazu, dass nahezu alle Ergebnisse entlang einer Linie angeordnet sind. Es wird deutlich, dass die Oxidation in feuchter Atmosphäre im Vergleich zur trockenen Atmosphäre häufig eine zehnfache Steigerung der Massenänderung bewirkt. Dieser Umstand erlaubt bei der Mo20Si52,8Ti-Legierung eine Korrektur der absoluten Massenänderung in feuchter Atmosphäre, welche die auftretende Massenänderung realitätsnäher darstellt. Diese Korrektur ist durch einen rot gestrichelten Pfeil hervorgehoben.

Aus der Kombination dieser Ergebnisse und jenen aus Kapitel 5 lassen sich drei Bereiche identifizieren (Abbildung 69), die in der Darstellung durch rote, gelbe und grüne Kästen markiert sind. Diese Unterteilung hilft, die unterschiedlichen Oxidationsverhaltensweisen und deren Einflussfaktoren deutlicher zu klassifizieren.

Der rote Kasten in Abbildung 69 fasst die Ergebnisse zusammen, die auf ein katastrophales Oxidationsverhalten hindeuten und somit für zukünftige Untersuchungen weniger relevant erscheinen. In diesen Fällen dominiert eine erhebliche Massenabnahme durch die Bildung des flüchtigen MoO<sub>3</sub>. Die Oxidschichten tendieren dazu, voluminös zu sein, Substratreste

und Mo-Oxide einzuschließen, und können teilweise durch das eingebettete  $\text{MoO}_3$  abplatzen [29, 152]. Zudem sind in dem roten Kasten Legierungen mit niedrigem Ti-Gehalt und grober Mikrostruktur als auch alle unbeschichteten Legierungen, die in feuchter Atmosphäre oxidiert wurden, zu finden. Diese zeigen ein ähnliches katastrophales „Pesting“-Verhalten mit sowohl kurz- als auch langfristigem Versagen, wie von Azim [73] und Anton et al. [85] beobachtet.

Der gelbe Kasten gruppiert die Legierungen, die akzeptable Ergebnisse aufzeigen und Potenzial für weiterführende Betrachtungen bieten. Diese Legierungen sind nicht nur durch einen erhöhten Ti-Gehalt, sondern auch durch eine feinere Mikrostruktur gekennzeichnet, was nach Burk [29] und Azim [73] aufgrund der kürzeren Diffusionswege vorteilhaft ist. Zudem sind Inhomogenitäten im Substrat reduziert, die nach Azim [73], Anton [34] und Obert [30] zu teilweise unterschiedlichen Ergebnissen oder gar zum Versagen der Legierung führen können.

Der grüne Kasten in Abbildung 69 hebt Legierungen hervor, die herausragende Ergebnisse erzielten und daher großes Potenzial für weiterführende Untersuchungen bieten. Diese Kategorie enthält ausschließlich beschichtete Legierungen, die durch die Bildung einer kompakten  $\text{SiO}_2$ -Schicht hervorstechen. Diese  $\text{SiO}_2$ -Schichten sind allgemein als schützend bekannt [85, 86]. Die überlegenen Oxidationseigenschaften dieser Legierungen werden durch die Präsenz einer dichten  $\text{SiO}_2$ -Schicht hervorgerufen, die in ähnlicher Weise den Oxidationswiderstand von Si-haltigen Legierungen verbessert.

In Fe-Cr-Legierungen fördert die Zugabe von Si den Oxidationswiderstand, indem es die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten erleichtert und eine kontinuierliche  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Grenzfläche zwischen Legierung und Beschichtung formt [200]. Elektrodeponierte SiOC-Beschichtungen verringern signifikant die Oxidationsraten bei TiAl-Legierungen [201]. Bei SiC zeigt sich eine Oxidationskinetik, die einem linear-parabolischen Zeitgesetz folgt, welches auf diffusionskontrollierte Mechanismen hindeutet [202]. Der Zusatz von amorphem  $\text{SiO}_2$  und Silika bis zu 2 Ma.% steigert die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen durch die Bildung stabiler  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ -Phasen [203]. Generell verbessert die Bildung kompakter  $\text{SiO}_2$ -Schichten den Oxidationswiderstand verschiedener Materialsysteme durch ihre Wirkung als effektive Barriere gegen Sauerstoffdiffusion.

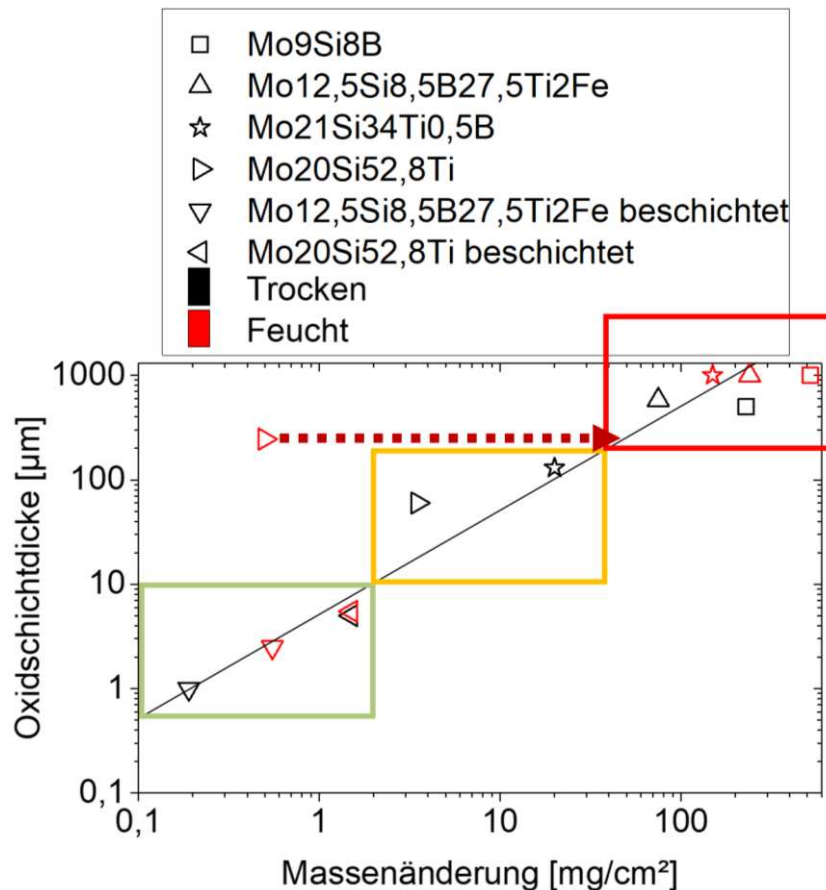


Abbildung 69: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen Massenänderung (x-Achse) und der mit REM-BSE-Aufnahmen gemessenen mittleren Oxidschichtdicke (y-Achse) der untersuchten Legierungen nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarz) und feuchter Atmosphäre (rot) in logarithmischer Darstellung. Die Regressionsgerade aus den Messwerten ermittelt.

Die beschichteten Legierungen weisen durchgehend ein herausragendes Oxidationsverhalten auf. Insbesondere die Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung, deren Oxidationsprozesse durch das Beschichtungssystem vollständig von denen des Substrats abweicht, führt zu den besten beobachteten Ergebnissen. Im Gegensatz dazu zeigt die beschichtete Mo20Si52,8Ti-Legierung geringe Veränderungen in Abhängigkeit von der Atmosphäre, was auf die Wirksamkeit der Yb-Silikat-Beschichtung hinweist. Die Beständigkeit der beschichteten Mo20Si52,8Ti-Legierung ist im Vergleich zur Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung leicht verschlechtert, da die Beschichtung die Oxidation des Substrats nicht vollständig unterbinden konnte.

Der höhere Titananteil von 52,8 At.% in der Mo20Si52,8Ti-Legierung, verglichen mit 27,5 At.% in der Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe-Legierung, führt zu einer verstärkten Bildung von TiO<sub>2</sub>. Dies ist nicht nur aus den Ergebnissen der unbeschichteten Legierungen in Kapitel 5.1.2 (Abbildung 21) und Kapitel 5.1.4 (Abbildung 31) ersichtlich, sondern demonstriert sich auch an den beschichteten Legierungen in Kapitel 5.2.1 (Abbildung 55) und Kapitel 5.2.2 (Abbildung 63). Die unterschiedlich hergestellten Beschichtungen beeinflussten den Bereich zwischen Haftvermittler- und Si-Schicht nicht, während die

Zusammensetzung der Substrat-Legierung einen signifikanten Einfluss zeigte. Dies konnten auch Anton et al. [86] bei Vergleichsstudien mit beschichteten  $\text{Mo}_{21}\text{Si}_{34}\text{Ti}_{0,5}\text{B}$ - und  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierungen bestätigen.

Durch den Einsatz einer Mo-Si-Haftvermittlerschicht wurde verhindert, dass Ti in die Si-Schicht diffundiert, welches ohne diese Schicht vermutlich zur Bildung einer äußeren  $\text{TiO}_2$ -Schicht geführt hätte. Dies stellt eine signifikante Verbesserung gegenüber einer alleinigen Si-Beschichtung dar [85].

In den äußeren Substratbereichen der beschichteten  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ - und  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierungen entwickelte sich jeweils eine Interdiffusionszone, ähnlich den Befunden von Anton et al. [83-86] bei einer  $\text{Mo}_9\text{Si}_8\text{B}$ -Legierung. Die Zunahme der Dicke dieser Interdiffusionszone über die Zeit, wie von Anton et al. [83-86] beschrieben, verbessert vermutlich die Adhäsion der Beschichtungssysteme. Die Ausdehnung der Interdiffusionszone scheint substratspezifisch zu sein, während der Einfluss der Si-Schicht aufgrund der ständigen Verfügbarkeit von Si für die Diffusion in die Zone vernachlässigbar ist.

Die  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung weist einen höheren Si-Gehalt, aber einen geringeren Mo-Gehalt als die  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung auf und resultiert in einer geringfügig kleineren Interdiffusionszone. Diese Unterschiede sind durch die verschiedenen Mikrostrukturen und konstituierenden Phasen der Legierungen erklärbar. Die  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung besitzt eine feine lamellare Mikrostruktur mit einer hohen Dichte an Korngrenzen, wohingegen die  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung aus größeren Körnern besteht und die Phase  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  enthält, welche bekannt als Diffusionsbarriere für Si wirkt [85, 127]. Dies beeinflusst die Si-Diffusion, was sich in einer geringfügig größeren aber auch ungleichmäßigen Interdiffusionszone bei der  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung im  $\text{Mo}_{\text{MK}}$  manifestiert.

Abgesehen von der Interdiffusionszone wurde festgestellt, dass die Bildung einer Duplexschicht aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zwischen der Haftvermittler- und Si-Schicht stark vom Ti-Gehalt in der Legierung abhängt. Diese Schicht hat einen signifikanten Beitrag zur Gesamtoxidschichtdicke, mit einer Schichtdicke von  $4\text{ }\mu\text{m}$  von insgesamt  $5\text{ }\mu\text{m}$  der Oxidschicht. Trotz der Präsenz dieser ausgeprägten Duplexschicht bleibt die Oxidationsresistenz der Legierung durchgehend ausgezeichnet.

In Kapitel 5.1.4.3.4 konzentrierte sich die Analyse auf die Porenbildung innerhalb des  $\text{SiO}_2$  aus der Duplexschicht in der  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung, wobei eine deutliche Korrelation zwischen Oxidationsresistenz und Porendichte festgestellt wurde. Ein Vergleich zwischen der unbeschichteten und der beschichteten  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung ist in Abbildung 70 dargestellt, der zeigt, dass trotz einer Verdoppelung der Oxidationszeit auf 100 h bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  die Porendichte in der beschichteten Variante geringer ist als in der unbeschichteten nach 50 h. Interessanterweise bleibt der Volumenbruchteil der Poren auch nach einer Oxidation in feuchter Atmosphäre stabil und weicht nicht negativ von den Ergebnissen in trockener Atmosphäre ab. Dies belegt den schützenden Effekt der Beschichtung und ihrer resultierenden Oxidschichten. Die Ergebnisse untermauern die Bedeutung der Porendichte im  $\text{SiO}_2$  für die Oxidationsbeständigkeit von hoch Ti-haltigen Legierungen und widersprechen der anfänglichen Annahme, dass die Umwandlung zu

Si-Hydroxid bei diesen Temperaturen entscheidend wäre, da die Beschichtung der  $\text{Mo}_{12,5}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{27,5}\text{Ti}_2\text{Fe}$ -Legierung in feuchter Atmosphäre weiterhin einen wirksamen Schutz bietet.

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass die Wahl des Substratmaterials in Kombination mit einem effizienten Schichtdesign entscheidend für die Unterdrückung der Oxidation ist. Insbesondere zeigt sich, dass die Anwendung von Yb-Silikatschichten die Oxidationsresistenz in feuchten Atmosphären signifikant steigert und Ergebnisse liefert, die denen in trockener Atmosphäre vergleichbar sind.

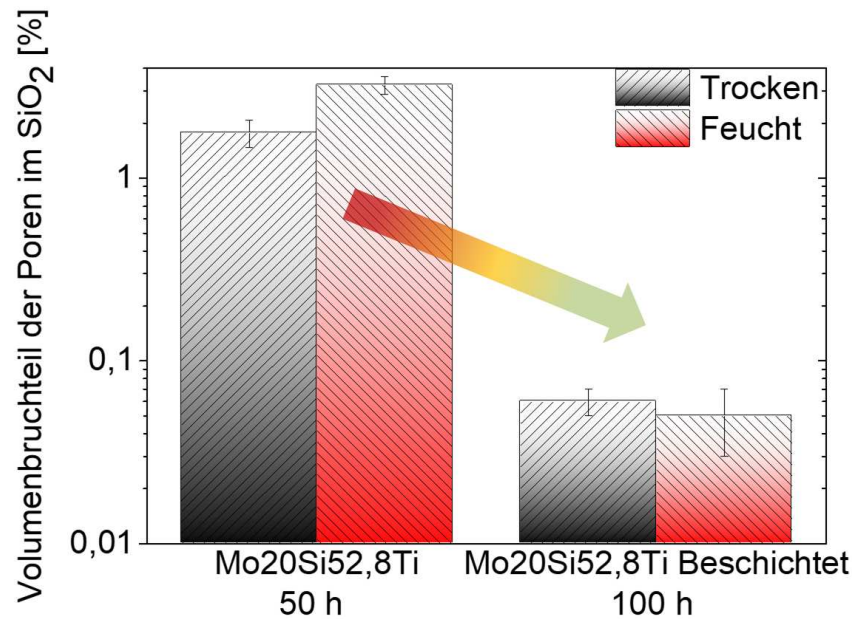


Abbildung 70: Volumenbruchteil der Poren im  $\text{SiO}_2$  der Duplexschicht der unbeschichteten und der beschichteten  $\text{Mo}_{20}\text{Si}_{52,8}\text{Ti}$ -Legierung nach 50 h und 100 h Oxidation in trockener (schwarzer Balken) und feuchter (roter Balken) Atmosphäre.

Die vorgestellten Untersuchungen verdeutlichen, dass beschichtete Legierungen im Mo-Si-System eine überlegene Oxidationsresistenz aufweisen. Diese Legierungen entwickeln eine kompakte  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die als Hauptgrund für ihren Oxidationsschutz fungiert und das Substrat vor schneller Zersetzung schützt. Für eine umfassendere Diskussion werden im folgenden Kapitel neben  $\text{SiO}_2$ -bildenden Legierungen auch andere konkurrierende Legierungsdesigns im Bereich der Hochtemperaturoxidation einbezogen.

## 6.2 Vergleich des Hochtemperaturoxidationsverhaltens mit anderen relevanten Legierungen

Um langanhaltende Oxidationsbeständigkeit zu demonstrieren, werden oft Oxidationszeiten von über 100 h verwendet, während in frühen Entwicklungsphasen der Legierungen 24 bis 48 h genutzt werden, um erste Einblicke in das Oxidationsverhalten zu gewinnen. Obwohl höhere Temperaturen über 1200 °C häufig für den Nachweis ausgezeichneter Oxidationsbeständigkeit eingesetzt werden, beginnen Experimente bei problematischen Legierungen oft bei niedrigeren Temperaturen, um sich den üblichen Anwendungsbedingungen von Ni-Basis-Superlegierungen bei 1100 °C anzunähern [204]. Der Bereich um 1200 °C gilt zwar als attraktiv, um Vorteile gegenüber Ni-Basis-Superlegierungen zu demonstrieren, doch viele Legierungskonzepte sind noch nicht weit genug entwickelt, um längere Oxidationszeiten von über 100 h zu trotzen. Ähnlich verhält es sich mit dem Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Nur fortgeschrittene Legierungskonzepte stellen sich dieser Herausforderung, wodurch die Datenlage hierzu begrenzt bleibt. Daher wurden für den Vergleich konkurrierende Legierungen ausgewählt, welche idealerweise den untersuchten Versuchsbedingungen (1200 °C, 100 h) entsprechen, wobei auch Legierungen berücksichtigt wurden, die längere Oxidationszeiten und höhere Temperaturen widerstehen.

Um die Oxidationsbeständigkeit der in der vorliegenden Arbeit analysierten Legierungen im Kontext konkurrierender etablierter Hochtemperaturwerkstoffe zu bewerten, wurden die Oxidschichtdicke und Massenänderung nach 100 h Oxidation bei 1200 °C berechnet. Diese Berechnungen basieren auf literaturbasierten Oxidationskennwerten, wie der parabolischen Wachstumskonstante  $k_p$  und der schichtdickenbezogenen Wachstumskonstante  $k'_p$ , oder wurden direkt aus Querschliffaufnahmen und Massenänderungskurven abgeleitet.

Das in Abbildung 71 dargestellte Diagramm erweitert die in Abbildung 69 präsentierten Daten um vergleichende Literaturdaten zu konkurrierenden Legierungen, welche Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bilden, hinsichtlich ihrer Massenänderung und Oxidschichtdicke. Diese Gegenüberstellung ermöglicht einen direkten Vergleich der Oxidationsbeständigkeit unter Berücksichtigung relevanter Literaturwerte.

Basierend auf den von Schellert [36] ermittelten Daten bezüglich der Wachstumskonstanten  $k_p$  und  $k'_p$  weist die Aquimolare TaMoCrTiAl-Legierung nach einer 100 h Oxidation bei 1200 °C unter Laborbedingungen zwar geringe Dicken der Oxidschicht, welche aus (Cr,Ta,Ti)O<sub>2</sub> besteht, von etwa 9 µm auf, aber sie zeigt eine vergleichsweise hohe Massenänderung von etwa 10,5 mg/cm<sup>2</sup>. Diese ist auf die fortschreitende innere Kossorion zurückzuführen. Im Gegensatz dazu hat die Ta<sub>15</sub>,<sub>2</sub>Nb<sub>20</sub>,<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>,<sub>2</sub>Cr<sub>5</sub>,<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>,<sub>9</sub>Si<sub>17</sub>,<sub>6</sub>Al-Legierung eine niedrigere Massenänderung von 5,8 mg/cm<sup>2</sup>, aber es bilden sich dickere, komplexe Oxidschichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rutiloxiden von etwa 30 µm [205]. Ähnlich verhält es sich mit einer Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Legierung, welche mit (Mo,Hf)Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet ist, welche bei einer signifikant höheren Temperatur von 1400 °C über 40 h oxidiert wurde [206]. Sie weist eine Massenänderung von etwa 6 mg/cm<sup>2</sup> und eine Oxidschicht bestehend aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> und HfSiO<sub>4</sub> mit einer Dicke von etwa 30 µm auf [206]. Eine deutlich bessere Oxidationsresistenz bei

moderateren Temperaturen zeigt eine mit  $(\text{NbMoTaWV})\text{Si}_2$  beschichtete NbMoTaWV-Legierung, welche bei 1200 °C und über 48 h eine Massenänderung von 3,6 mg/cm<sup>2</sup> und eine Dicke von ebenfalls etwa 30 µm einer Oxidschicht aufweist, die hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  und komplexen (V,Nb,Ta,W)-Oxiden besteht [207]. Die Rissbildung in Beschichtungssystemen wird durch die Oxidbildung und der damitverbundenen Auffüllung der Risse effektiv ausgeglichen, welches dem Verhalten der kolumnaren Strukturen in den beschichteten Legierungen in der vorliegenden Arbeit ähnelt und dadurch das Versagen der Legierung verhindert. Die Ergebnisse legen nahe, dass die beschichtete NbMoTaWV-Legierung nach 100 h Oxidation ähnliche Oxidschichtdicken und Massenänderungen aufweist wie die Äquimolare TaMoCrTiAl-Legierung von Schellert [36, 207]. Dieser Fall demonstriert die Potenziale von Beschichtungen, welche auf refraktärmetallbasierten Legierungen aufgetragen werden. Diese können ohne die Schutzschicht keine schützenden Oxidschichten bilden und oxidieren komplett nach 2 h aufgrund der Bildung flüchtiger Oxide [207].

Die Ni-Basislegierung Alloy 602 CA, bekannt für ihre hervorragenden Kriech- und Oxidationseigenschaften bis über 1200 °C, wird häufig in Kraftwerksanlagen und in der Automobilindustrie eingesetzt. Sie zeigt nach 100 h bei 1200 °C eine Massenänderung von etwa 3,3 mg/cm<sup>2</sup> und eine Oxidschichtdicke von etwa 14 µm [208, 209]. Jedoch offenbaren Ergebnisse von Chyrkin et al. [208] eine katastrophale Oxidation mit rapidem Massenverlust zwischen 100 und 300 h Oxidation bei 1200 °C, ohne eine entsprechende Voroxidation.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bildende Legierungen finden trotz ihrer häufigen Nutzung in Hochtemperaturumgebungen ihre Grenzen bei Temperaturen über 1050 °C, da sich oberhalb dieser Schwelle volatiles CrO<sub>3</sub> bildet, welches zu kontinuierlichen Massenverlusten führt [210]. Die Co-Basislegierung Co<sub>32,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>C<sub>7,44</sub>Hf (Ma.%), verstärkt mit HfC-Dispersionen, zeigt verbesserte Werte in Oxidationsbeständigkeit, mit einer Massenänderung von 2,5 mg/cm<sup>2</sup> und einer Oxidschichtdicke von nur 10 µm, welche sie zu einer vielversprechenden Wahl macht [211]. Eine weitere Reduktion der Oxidationswerte wurde durch die Zugabe von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxiden in der Fe<sub>15</sub>Cr<sub>0,3</sub>Al<sub>4</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Legierung (Ma.%) erreicht, welche eine Massenänderung von 1,6 mg/cm<sup>2</sup> und eine Oxidschichtdicke von 9 µm erzielte. Diese Beständigkeit ist auf die Förderung einer kontinuierlichen Oxidschicht durch Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen [212].

Die Oxidschichtdicke und Massenänderung entsprechen ab diesem Punkt denen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bildenden Legierungen. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt sich stabil über einen breiten Temperaturbereich und in anspruchsvollen Umgebungen, wie feuchter Atmosphäre oder schwefelhaltigen Atmosphären [39]. Zu den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bildenden Legierungen zählt auch die Nb<sub>23,5</sub>Ti<sub>23,8</sub>Si<sub>35,9</sub>Al<sub>3,3</sub>Hf-Legierung, welche nach 100 h Oxidation bei 1200 °C eine Massenänderung von 1,5 mg/cm<sup>2</sup> und eine Oxidschichtdicke von etwa 6,8 µm zeigt [213]. Die einkristalline Ni-Basis-Superlegierung der vierten Generation CMSX-4, welche eine schützende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidschicht ausbildet und vorwiegend in Gasturbinen für Turbinenschaufeln verwendet wird, wurde von Schellert [36] außerhalb ihres typischen Einsatzbereichs bei 1200 °C über 24 h getestet [214]. Die daraus abgeleiteten Daten prognostizieren für eine extrapolierte Oxidationsdauer von 100 h bei 1200 °C eine

Massenänderung von  $1,2 \text{ mg/cm}^2$  und eine Oxidschichtdicke von etwa  $7 \text{ }\mu\text{m}$  [36]. Ein ebenfalls hervorragendes Ergebnis erzielte eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bildende NiCoCrAlPt-Legierung, welche nach einer Oxidation von bis zu 100 h bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  lediglich eine Massenänderung von  $0,7 \text{ mg/cm}^2$  und eine berechnete Oxidschichtdicke von  $3,1 \text{ }\mu\text{m}$  aufzeigt, mit einer beeindruckenden Oxidationsbeständigkeit für bis zu 1000 h [215].

Perepezko und Harris [134] berichten von der Anwendung einer Borsilizidschicht auf einer Mo-Si-B-Legierung, bestehend aus den Phasen  $\text{Mo}_{\text{MK}}$ , A15 und T2, welche nach 100 h Oxidation bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  in feuchter Atmosphäre eine Massenänderung von  $0,8 \text{ mg/cm}^2$  und eine Oxidschichtdicke von  $19 \text{ }\mu\text{m}$  aufweist, wobei aber auf lange Sicht eine Verflüchtigung des schützenden Borsilikats vermutet wird. Dennoch prognostizieren die Forscher eine Lebensdauer der beschichteten Legierung von bis zu 82.000 h [134].

Die zusammenfassende Betrachtung verdeutlicht, dass die in der vorliegenden Arbeit untersuchten beschichteten Legierungen ein erhebliches Potential besitzen, auch wenn bisher noch keine Langzeit-Oxidationstests über 100 h hinaus und/oder bei Temperaturen oberhalb von  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Trotzdem lässt sich erkennen, dass die  $\text{SiO}_2$ -bildenden Legierungen und Beschichtungen gegenüber den konkurrierenden Legierungen, welche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden, ein potenziell überlegenes Oxidationsverhalten zeigen.

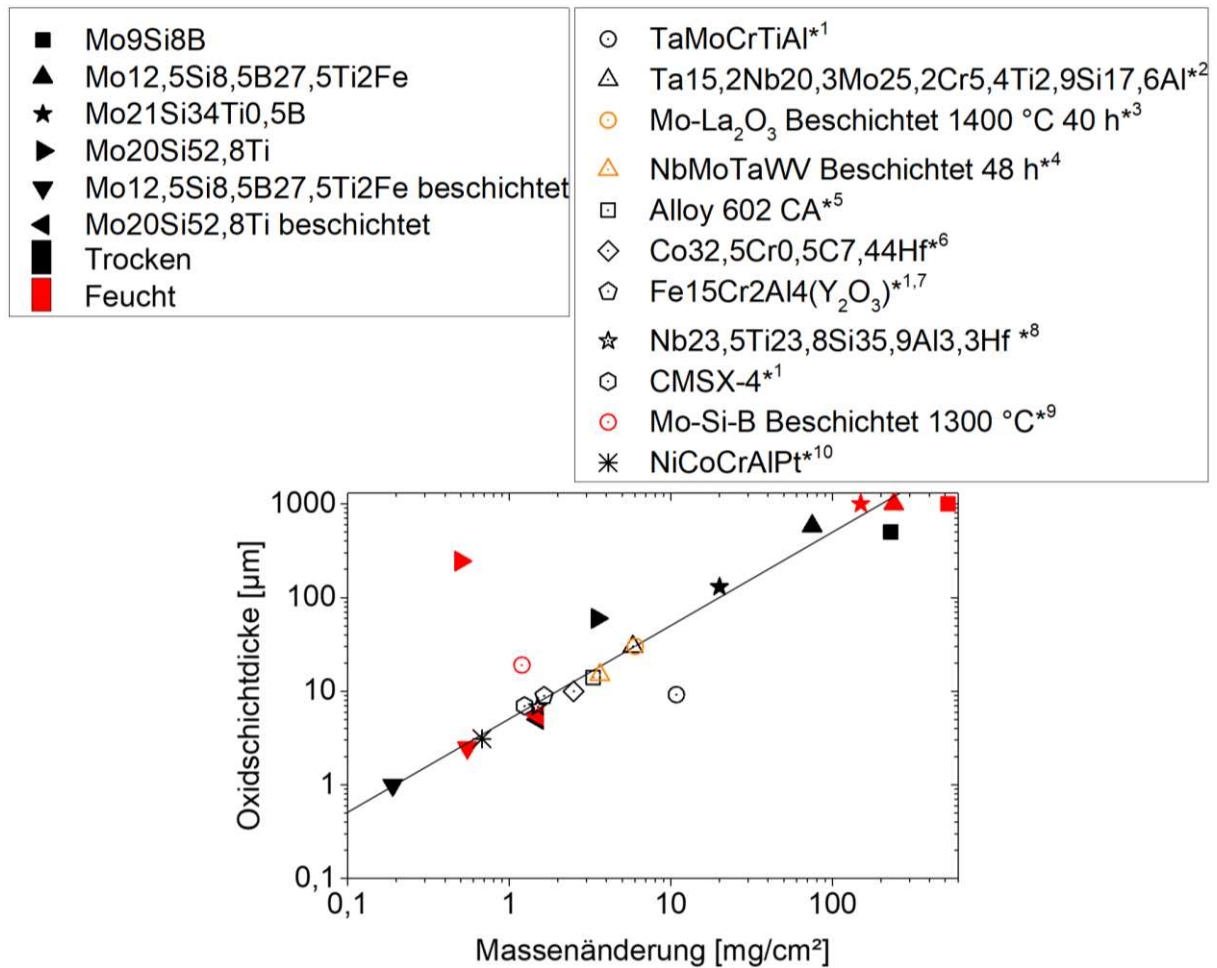


Abbildung 71: Vergleich der gemittelten thermogravimetrisch gemessenen Massenänderungen (x-Achse) und mit REM-BSE-Aufnahmen gemittelten Oxidschichtdicken (y-Achse) der untersuchten Legierungen nach 100-stündiger Oxidation bei 1200 °C in trockener (schwarz) und feuchter Atmosphäre (rot) mit Literaturwerten in doppeltlogarithmischer Darstellung. Abweichende Bedingungen (Zeit und Temperatur) sind orange gekennzeichnet. Die Regressionsgerade mit den eigenen Messwerten ermittelt. Die hochgestellten Zahlen in der rechten Legende geben die Literaturstellen wieder. Sie sind im Literaturverzeichnis aufgeführt. Dabei gilt: \*1 entspricht [36], \*2 entspricht [205], \*3 entspricht [206], \*4 entspricht [207], \*5 entspricht [208], \*6 entspricht [211], \*7 entspricht [212], \*8 entspricht [213], \*9 entspricht [134] und \*10 entspricht [215]. Oxidationskennwerte finden sich in Tabelle A. 1 des Anhangs.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Mo-Si-basierte Legierungen mit hohem Ti-Gehalt erweisen sich als vielversprechende Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen. Diese mehrphasigen Verbundwerkstoffe überbieten in ihrer Kriechbeständigkeit einkristalline Ni-Basis-Superlegierungen und bieten einen soliden Oxidationswiderstand bei hohen Temperaturen, allerdings mit der Neigung zu katastrophalem Versagen bei moderaten Temperaturen durch "Pesting".

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Forschungsvorhaben innerhalb eines DFG-geförderten Verbundprojektes bearbeitet, in dem ein umfassendes Materialsystem entwickelt, das Substratwerkstoffe und Schutzschichten für innovative Mo-basierte Legierungen umfasst, die bis zu einer Temperatur von 1200 °C einsetzbar sind. Das Hauptziel des Vorhabens bestand darin, die wissenschaftlichen Grundlagen für die Entwicklung einer technisch einsetzbaren Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierung zu schaffen, komplettiert durch ein Beschichtungssystem, das zwischen 800 und 1200 °C in trockenen sowie feuchten Atmosphären dauerhaften Schutz bieten kann. Wichtige Erkenntnisse aus dem Verbundprojekt umfassen:

1. Die Verwendung von B und Fe erwies sich basierend auf den erzielten Ergebnissen als nicht notwendig, was zu einer Vereinfachung des Legierungssystems führt.
2. Durch systematische Anpassung des Ti-Gehaltes wurden Ti-Konzentrationen identifiziert, die eutektisch-eutektoide Mischgefüge ermöglichen. Diese zeigen sowohl bei 800 °C eine hohe Beständigkeit gegen katastrophale Oxidation als auch eine ausgezeichnete Kriechfestigkeit bis mindestens 1200 °C.
3. Die resultierenden hohen Ti-Gehalte führten zu Legierungsdichten zwischen 6,2 und 7,7 g/cm<sup>3</sup>, welche technisch besonders vorteilhaft ist.
4. Das Aufbringen von Schutzschichten wie Si, YbDS und YbMS hat das Oxidationsverhalten unter trockenen und feuchten Bedingungen signifikant verbessert.
5. Unterschiede im Oxidationsverhalten der Legierungen sind hauptsächlich auf die variierenden Ti-Gehalte zurückzuführen.

Das Vorhaben beschäftigte sich u.a mit der Materialentwicklung, Beschichtung und den mechanischen Eigenschaften von Mo-basierten Legierungen, was im Wesentlichen von Obert [30] und Anton [34] behandelt wurde. Das spezifische Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Oxidationsverhalten sowohl unbeschichteter als auch beschichteter Legierungen unter trockenen und insbesondere feuchten Bedingungen bei einer Temperatur von 1200 °C zu untersuchen und zu bewerten. Im Fokus stand dabei die Reaktion der Legierungen auf feuchte Atmosphären im Vergleich mit trockener Atmosphäre sowie der Einfluss dieser Bedingungen auf die Bildung und Zusammensetzung der Oxide. Ziel war es, zu klären, ob und in welchem Maße die Beschichtungen aus den Parallelvorhaben das Oxidationsverhalten beeinflussen und verbessern können.

Zur Untersuchung des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens wurden kontinuierliche thermogravimetrische Analysen bei 1200 °C sowohl in Laborluft als auch in mit Wasserdampf angereicherter feuchter Atmosphäre für Zeiträume bis zu 100 h durchgeführt. Diese Messungen zielten darauf ab, die Hochtemperaturoxidationskinetik der Legierungen

detailliert zu charakterisieren. Um die gebildeten Oxidschichten eingehender zu analysieren und deren Zusammensetzung zu bestimmen, kamen Methoden wie Röntgendiffraktometrie, skalenübergreifende Elektronenmikroskopie (REM und TEM), Elektronenrückstreubeugung sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie zum Einsatz.

Aus den durchgeführten Untersuchungen konnten folgende zentrale Erkenntnisse gewonnen werden, die im weiteren Verlauf detaillierter erörtert werden:

1. Ein erhöhter Ti-Gehalt trägt zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit unbeschichteter Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-Legierungen bei.
2. Feuchte Atmosphären beeinträchtigen die Oxidationsbeständigkeit negativ.
3. Eine porenfreie SiO<sub>2</sub>-Schicht steigert die Oxidationsbeständigkeit signifikant.
4. Eine Yb-Beschichtung mindert die negativen Auswirkungen feuchter Atmosphären.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verdeutlichen, dass eine Erhöhung des Ti-Gehalts im Mo-Si-(B)-(Ti)-(Fe)-System allgemein die Oxidationsbeständigkeit verbessert, welche sich in reduzierten Oxidschichtdicken und geringeren Massenänderungen widerspiegelt. Dieser Effekt ist eng mit der Mikrostruktur verbunden. Legierungen mit einer feineren und homogenen Mikrostruktur zeigen eine verbesserte Oxidationsstabilität, da kürzere Diffusionswege zur Oxidschichtbildung beitragen. Ein höherer Ti-Anteil erwies sich jedoch bei beschichteten Legierungen aufgrund der verstärkten Auswärtsdiffusion von Ti als nachteilig, was insbesondere bei der beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung im Vergleich zur Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung zu dickeren Oxidschichten und höheren Massenänderungen führte.

Die Verwendung einer feuchten Atmosphäre führte bei allen Legierungen zu erhöhten Massenänderungen und dickeren Oxidschichtdicken, was vor allem auf die Bildung flüchtiger Oxide wie MoO<sub>3</sub> und möglicherweise MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Diese erhöhen die reaktionsgesteuerte Oxidationsrate, wobei in einer feuchten Umgebung auch die Diffusionsströme verstärkt zu sein scheinen. Bei unbeschichteten Legierungen führt dies zu einem Pesting-ähnlichen Verhalten, das letztendlich zu einem vollständigen Versagen der Legierung führen kann. Im Gegensatz dazu konnten bei den beschichteten Legierungen eine Passivierung und eine hervorragende Oxidationsresistenz beobachtet werden. Insbesondere die beschichtete Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung zeigte herausragende Eigenschaften, während die beschichtete Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung auch hervorragend jedoch geringfügig dickere Oxidschichten aufwies.

Untersuchungen der Oxidschicht der Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti Legierung offenbarten ein vermehrtes Auftreten von Poren im SiO<sub>2</sub>, wobei eine klare Abhängigkeit von der Oxidationsdauer und der umgebenden Atmosphäre festgestellt wurde. Eine deutliche Korrelation zwischen der Porendichte und der Oxidationsbeständigkeit konnte beobachtet werden. Vergleiche mit dem gebildeten SiO<sub>2</sub> der beschichteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung zeigten, dass dieses nahezu porenfrei ist und einen äußerst kompakten Aufbau besitzt, was die Oxidationsbeständigkeit signifikant erhöht. Entgegen der anfänglichen Vermutung, dass die Verflüchtigung zu Si-Hydroxid maßgeblich ist, zeigte sich, dass eine kompakte und fast porenfreie SiO<sub>2</sub>-Schicht eine hohe Oxidationsresistenz gewährleistet. Dies steht im

Gegensatz zu der Annahme, dass die beschichtete Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung in feuchter Atmosphäre kaum geschützt wäre, wenn sie nur eine äußere SiO<sub>2</sub>-Schicht ausbildet.

Die Anwendung eines Schichtsystems bestehend aus einer Haftvermittlerschicht, einer Si-Zwischenschicht und einer Yb-haltigen Doppelschicht aus YbDS und YbMS erwies sich als äußerst wirkungsvoll, um den Einfluss von Wasserdampf zu minimieren. Die beschichtete Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung zeigte unter dem Einfluss der feuchten Atmosphäre nur geringfügige Veränderungen im Vergleich zur Oxidation in trockener Atmosphäre. Darüber hinaus wies die Porendichte nach einer Oxidation in feuchter Atmosphäre nur eine verschwindend geringe Abweichung im Vergleich zu einer Oxidation in trockener Atmosphäre auf, was den schützenden Charakter der aufgetragenen Beschichtung und der daraus resultierenden Oxidschichten ebenfalls hervorhebt. Im Gegensatz dazu zeigte die beschichtete Mo<sub>12,5</sub>Si<sub>8,5</sub>B<sub>27,5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe-Legierung nach Beschichtung mit einer Haftvermittlerschicht und einer Si-Schicht (d.h. ohne äußere YbDS/YbMS-Doppelschicht) deutliche Effekte, die auf die feuchte Atmosphäre zurückzuführen sind. Die Stabilität der Yb-Silikate in feuchten Atmosphären macht sie zu einer wirksamen Barriere gegen Wasserdampf, die das auf Si gebildete SiO<sub>2</sub> schützt und somit erhöhte Diffusionsströme verhindert.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Mo-Basislegierungen ein effektives Schutzschichtsystem benötigen, um zufriedenstellende Oxidationsresistenz in feuchten Atmosphären zu gewährleisten. Ein Schutzschichtsystem basierend auf Si und Yb-Silikaten erfüllt diese Anforderungen und liefert hervorragende Ergebnisse. Allerdings zeigt der Vergleich der in dieser Arbeit beschichteten Legierungen, dass das Substratmaterial eine wichtige Rolle spielt und bei einem effektiven Schichtdesign die Oxidation des Grundwerkstoffs effektiv unterdrückt werden muss.

Der Schwerpunkt in der Oxidationsforschung liegt auf der Erarbeitung einer optimalen Kombination aus Substratmaterial und Mehrschichtsystemen. Die vorliegende Arbeit liefert eine solide Basis für die Weiterentwicklung des Hochtemperaturoxidationsverhaltens von Mo-Basislegierungen. Idealerweise sollte das Substrat, ausgehend von der in dieser Arbeit betrachteten Mo<sub>20</sub>Si<sub>52,8</sub>Ti-Legierung, auch ohne Korrosionsschutzschicht ausreichend gute, immanente Oxidationseigenschaften aufweisen, um bei Schichtversagen eine angemessene Restlebensdauer der Komponente zu gewährleisten. Die Untersuchungen zeigen, dass hierzu eine Reduzierung der Ti-Auswärtsdiffusion ein vielversprechender Ansatz ist. Zudem soll das Mehrschichtsystem robust genug sein, um durchgängigen Schutz zu gewährleisten, ohne Diffusionswege freizugeben oder Ablösungen zu erleiden. Eine entsprechende Prüfung macht die Durchführung zyklischer Oxidationsversuche unerlässlich. Dieser ganzheitliche Ansatz zielt darauf ab, die Materialeigenschaften mit der Effektivität der Schutzschichten zu harmonisieren, um die Oxidationsresistenz bei hohen Temperaturen weiter zu verbessern.

Weiterhin ist die Durchführung von Hochtemperaturlangzeitversuchen bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C und Versuchsdauern von weit mehr als 100 h notwendig, um die Langzeitstabilität zu untermauern und Anwendungsmöglichkeiten bei höheren Temperaturen zu erschließen. Solche Versuche stellen sicher, dass Mo-Basislegierungen

mit dem aktuellen Schichtdesign im Vergleich zu existierenden Materialien konkurrenzfähig bleiben. Zusätzlich sollten die Legierungen und Beschichtungen unter anwendungsähnlichen Bedingungen, wie schwefelhaltige Atmosphären oder andere raue Bedingungen, getestet werden.

Es besteht zudem ein Bedarf an der Entwicklung eines mechanismenbasierten Simulationsmodells, um die Oxidationsmechanismen präziser zu verstehen und den experimentellen Aufwand durch unterstützende Simulationsberechnungen gering zu halten. Dieses Modell sollte auf der Kopplung der Diffusionsvorgänge, die durch ein kinetisches Modell abgebildet werden, und der Phasenbildung und -umwandlungen, die durch ein thermodynamisches Modell beschrieben werden, basieren. Weiterhin sollten mechanistische Aspekte wie Keimbildungseffekte, Löslichkeitsgrenzen, Grenzflächeneffekte und die Verdampfung von gasförmigen Oxiden integriert werden, um das Modell möglichst realitätsnah zu gestalten. Zur Unterstützung dieses Ansatzes ist die Entwicklung einer umfassenden thermodynamischen Datenbank über Mo-Basis- und beschichtete Legierungen erforderlich, in die auch Yb als Bestandteil aufgenommen werden sollte. Diese Datenbank würde die Vorhersage der durch Wechselwirkungen mit dem Schichtdesign entstehenden Phasen ermöglichen, was die Definition und Validierung optimaler Kombinationen stark unterstützen würde.

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Klein, L., Bauer, A., Neumeier, S., Göken, M., Virtanen, S., *High temperature oxidation of  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloys*, Corrosion Science, 53, 2011, S. 2027–2034.
- [2] Bauer, A., Neumeier, S., Pyczak, F., Singer, R. F., Göken, M., *Creep properties of different  $\gamma'$ -strengthened Co-base superalloys*, Materials Science and Engineering: A, 550, 2012, S. 333–341.
- [3] Klein, L., Killian, M. S., Virtanen, S., *The effect of nickel and silicon addition on some oxidation properties of novel Co-based high temperature alloys*, Corrosion Science, 69, 2013, S. 43–49.
- [4] Schliephake, D., Azim, M., Klinski-Wetzel, K., Gorr, B., Christ, H.-J., Bei, H., George, E. P., Heilmaier, M., *High-temperature creep and oxidation behavior of Mo-Si-B alloys with high Ti contents*, Metallurgical and Materials Transactions A, 45, 2014, S. 1102–1111.
- [5] Zenk, C. H., Neumeier, S., Engl, N. M., Fries, S. G., Dolotko, O., Weiser, M., Virtanen, S., Göken, M., *Intermediate Co/Ni-base model superalloys — Thermophysical properties, creep and oxidation*, Scripta Materialia, 112, 2016, S. 83–86.
- [6] Schliephake, D., Kauffmann, A., Cong, X., Gombola, C., Azim, M., Gorr, B., Christ, H. J., Heilmaier, M., *Constitution, oxidation and creep of eutectic and eutectoid Mo-Si-Ti alloys*, Intermetallics, 104, 2019, S. 133–142.
- [7] Wallwork, G. R., Hed, A. Z., *Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures*, Oxidation of Metals, 3, 1971, S. 171–184.
- [8] Kofstad, P., Lillerud, K. P., *On high temperature oxidation of chromium: II, properties of and the oxidation mechanism of chromium*, Journal of The Electrochemical Society, 127, 1980, S. 2410–2419.
- [9] Brady, M. P., Wright, I. G., Gleeson, B., *Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 52, 2000, S. 16–21.
- [10] Birks, N., Pettit, F. S., Meier, G. H., *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl., 2006.
- [11] Plaut, R. L., Herrera, C., Escriba, D. M., Rios, P. R., Padilha, A. F., *A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance*, Materials Research, 10, 2007, S. 453–460.
- [12] Stott, F. H., Wood, G. C., Hobby, M. G., *A comparison of the oxidation behavior of Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al, and Co-Cr-Al alloys*, Oxidation of Metals, 3, 1971, S. 103–113.
- [13] Giggins, C. S., Pettit, F. S., *Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000° and 1200°C*, Journal of The Electrochemical Society, 118, 1971, S. 1782.
- [14] Pollock, T. M., Tin, S., *Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure and properties*, Journal of Propulsion and Power, 22, 2006, S. 361–374.
- [15] Fullagar, K. P. L., Broomfield, R. W., Hulands, M., Harris, K., Erickson, G. L., Sikkenga, S. L., *Aero engine test experience with CMSX-4® alloy single-crystal turbine blades*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 118, 1996, S. 380–388.

- [16] Caron, P., *High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications*, Superalloys, 2000, S. 737–746.
- [17] Cox, D. C., Roebuck, B., Rae, C. M. F., Reed, R. C., *Recrystallisation of single crystal superalloy CMSX-4*, Materials Science and Technology, 19, 2003, S. 440–446.
- [18] Szczotok, A., Przeliorz, R., *Phase transformations in CMSX-4 nickel-base superalloy*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 35, 2012, S. 12005.
- [19] Bräunling, W. J. G., *Flugzeugtriebwerke*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [20] Jain, P., Kumar, K. S., *Tensile creep of Mo–Si–B alloys*, Acta Materialia, 58, 2010, S. 2124–2142.
- [21] Hasemann, G., Bogomol, I., Schliephake, D., Loboda, P. I., Krüger, M., *Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo–Si–B alloy*, Intermetallics, 48, 2014, S. 28–33.
- [22] Hasemann, G., Kaplunenko, D., Bogomol, I., Krüger, M., *Near-eutectic ternary Mo–Si–B alloys: Microstructures and creep properties*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 68, 2016, S. 2847–2853.
- [23] Dimiduk, D. M., Perepezko, J. H., *Mo–Si–B alloys: Developing a revolutionary turbine-engine material*, MRS Bulletin, 28, 2003, S. 639–645.
- [24] Schneibel, J. H., Tortorelli, P. F., Ritchie, R. O., Kruzic, J. J., *Optimization of Mo–Si–B intermetallic alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, S. 525–531.
- [25] Jéhanno, P., Heilmaier, M., Saage, H., Heyse, H., Böning, M., Kestler, H., Schneibel, J. H., *Superplasticity of a multiphase refractory Mo–Si–B alloy*, Scripta Materialia, 55, 2006, S. 525–528.
- [26] Azim, M. A., Schliephake, D., Hochmuth, C., Gorr, B., Christ, H.-J., Glatzel, U., Heilmaier, M., *Creep resistance and oxidation behavior of novel Mo–Si–B–Ti alloys*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 67, 2015, S. 2621–2628.
- [27] Berztiss, D. A., Cerchiara, R. R., Gulbransen, E. A., Pettit, F. S., Meier, G. H., *Oxidation of MoSi<sub>2</sub> and comparison with other silicide materials*, Materials Science and Engineering: A, 155, 1992, S. 165–181.
- [28] McKamey, C. G., Tortorelli, P. F., DeVan, J. H., Carmichael, C. A., *A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi<sub>2</sub>*, Journal of Materials Research, 7, 1992, S. 2747–2755.
- [29] Burk, S., *Hochtemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen*, Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2011, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 1, Hrsg: H.-J. Christ, <https://dspace.uni-siegen.de/handle/ubsi/577>.
- [30] Obert, S., *Characterisation of the Oxidation and Creep Behaviour of Novel Mo–Si–Ti Alloys*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2021.
- [31] Perepezko, J. H., Sakidja, R., *Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 62, 2010, S. 13–19.
- [32] Opila, E. J., *Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor*, Journal of the American Ceramic Society, 86, 2003, S. 1238–1248.

- [33] Jacobson, N. S., *Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments*, Journal of the American Ceramic Society, 76, 1993, S. 3–28.
- [34] Anton, R., *Integrated design of an environmental barrier coating system for Mo-Si-based alloys by PVD technologies*, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, 2022.
- [35] Kofstad, P., *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Son, Canada, 1966.
- [36] Schellert, S., *Einfluss der Zusammensetzung auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten im refraktären Hochentropielegierungssystem Ta-Mo-Cr-Ti-Al*, Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2023, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 33, Hrsg: H.-J. Christ, <http://dx.doi.org/10.25819/ubsi/10385>.
- [37] Müller, F., *Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen*, Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2021, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 29, Hrsg: H.-J. Christ, <http://dx.doi.org/10.25819/ubsi/10046>.
- [38] Esleben, K., *Erforschung des Einflusses von Nickel, Silizium und Yttrium auf die Mikrostruktur und das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Cr-Legierungen*, Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2020, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 26, Hrsg: H.-J. Christ, <http://dx.doi.org/10.25819/ubsi/6787>.
- [39] Bürgel, R., Maier, H. J., Niendorf, T., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 4. Aufl., 2011.
- [40] Young D. J., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier Science, Oxford, 2. Aufl., 2008.
- [41] Nelson, D. L., Cox, M., Hoskins, A. A., *Lehninger Principles of Biochemistry: International Edition*, Macmillan Learning, New York, 8. Aufl., 2021.
- [42] Berg, J. M., Tymoczko, J. L., Gatto jr., G. J., Stryer, L., *Stryer Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 8. Aufl., 2018.
- [43] Ettler, M., *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*, Dissertation, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2008.
- [44] Kröger, F. A., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [45] Gottstein G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, 3. Aufl., 2007.
- [46] Heumann, T., *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen*, Springer, Berlin, 1992.
- [47] Gegner, J., *Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen: Experimentelle Analyse und mathematische Simulation der Randentkohlung und Gasaufkohlung, inneren Oxidation und Sauerstoffsegregation an Metall-Oxid-Phasengrenzen*, expert-Verlag, Renningen, 2006.
- [48] Shewmon, P., *Diffusion in Solids*, Springer International Publishing AG, Schweiz, 2017.
- [49] Cussler, E. L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl., 1997.

- [50] Azim, M. A., Gorr, B., Christ, H.-J., Heilmaier, M., Koch, U., Engelhard, M., *Characterization of oxidation kinetics of Mo–Si–B-based materials*, *Oxidation of Metals*, 87, 2017, S. 89–108.
- [51] Askill, J., *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, Springer US, Boston, 1970.
- [52] Fritsch, M., *Heißgaskorrosion keramischer Werkstoffe*, Fraunhofer IRB Verlag, Dresden, 2008.
- [53] Lee, K. N., Zhu, D., Lima, R. S., *Perspectives on environmental barrier coatings (EBCs) manufactured via air plasma spray (APS) on ceramic matrix composites (CMCs): A tutorial paper*, *Journal of Thermal Spray Technology*, 30, 2021, S. 40–58.
- [54] Stott, F. H., *The oxidation of alumina-forming alloys*, *Material Science Forum*, 251-254, 1997, S. 19–32.
- [55] Tien, J. K., Davidson, J. M., *Oxide Spallation Mechanism, Stress Effects and Oxidation of Metals*, AIME, New York, 1975.
- [56] Stringer, J., *Stress generation and relief in growing oxide films*, *Corrosion Science*, 10, 1970, S. 513–543.
- [57] Evans, A. G., Crumley, G. B., Demaray, R. E., *On the mechanical behaviour of brittle coatings and layers*, *Oxidations of Metals*, 20, 1983, S. 193–216.
- [58] Lipkin, D. M., Clarke, D. R., *Measurement of the stress in the oxide scale formed by oxidation of alumina forming alloys*, *Oxidations of Metals*, 45, 1996, S. 267–279.
- [59] Evans, A. G., Cannon, R. M., *Stresses in oxide films and relationships with cracking and spalling*, *Material Science Forum*, 43, 1989, S. 243–268.
- [60] Stott, F. H., Wood, G. C., *Growth and adhesion of oxide scales on alumina forming alloys and coatings*, *Materials Science and Engineering*, 87, 1987, S. 267–274.
- [61] Brumm, M. W., Grabke, H. J., *The Oxidation Behaviour of NiAl II*, *Corrosion Science*, 34, 1993, S. 547.
- [62] Swinbourne, D. R., Arnout, S., *Thermodynamic model of metallothermal smelting of ferromolybdenum*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 3, 2018, S. 193–204.
- [63] Grabke, H. J., Meier, G. H., *Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds*, *Oxidation of Metals*, 44, 1995, S. 147–176.
- [64] Nowotny, H., Kiefer, R., Benesowsky, F., *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 5, 1957, S. 86–93.
- [65] Nowotny, H., Dimakopoulou, E., Kudielka, H., *Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi<sub>2</sub>–TaSi<sub>2</sub>*, *Monatshefte für Chemie*, 88, 1957, S. 180–192.
- [66] Akinc, M., Meyer, M. K., Kramer, M. J., Thom, A. J., Huebsch, J. J., Cook, B., *Boron-doped molybdenum silicides for structural applications*, *Materials Science and Engineering: A*, 261, 1999, S. 16–23.
- [67] Berczik D. M., *Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloy, and a method of making a molybdenum alloy*, United States Patent, 5,595.616, 1997.
- [68] Berczik D. M., *Oxidations Resistant Molybdenum Alloy*, United States Patent, 5.693.156, 1997.

- [69] Meyer, M. K., Akinc, M., *Oxidation Behavior of Boron-Modified Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> at 800o-1300oC*, Journal of the American Ceramic Society, 79, 1996, S. 938–944.
- [70] Meyer, M. K., Thom, A. J., Akinc, M., *Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo–Si–B intermetallics at 600–1000°C*, Intermetallics, 7, 1999, S. 153–162.
- [71] Yang, Y., Chang, Y. A., Tan, L., Du, Y., *Experimental investigation and thermodynamic descriptions of the Mo–Si–Ti system*, Materials Science and Engineering: A, 361, 2003, S. 281–293.
- [72] Perepezko, J. H., Sakidja, R., *Alloying and microstructure stability in the high-temperature Mo–Si–B system*, Journal of Nuclear Materials, 366, 2007, S. 407–416.
- [73] Azim, M., *Beitrag zur Entwicklung eines Mo-Si-Ti-basierten Höchsttemperaturwerkstoffs der ersten Generation mit dem Schwerpunkt Oxidation*, Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2017.
- [74] Schliephake, D., Gombola, C., Kauffmann, A., Heilmaier, M., Perepezko, J. H., *Enhanced oxidation resistance of Mo–Si–B–Ti alloys by pack cementation*, Oxidation of Metals, 88, 2017, S. 267–277.
- [75] Azim, M., Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Bornemann, R., Bolívar, P. H., *Effect of Ti (macro-) alloying on the high-temperature oxidation behavior of ternary Mo–Si–B alloys at 820–1,300 °C*, Oxidation of Metals, 80, 2013, S. 231–242.
- [76] Schliephake, D., *Der Einfluss von Fe auf Ti-haltige Mo-Si-B Legierungen: Phasenbildung, Gefüge und Kriechverhalten*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.
- [77] Weber, M., Gorr, B., Christ, H.-J., Obert, S., Kauffmann, A., Heilmaier, M., *Effect of water vapor on the oxidation behavior of the eutectic high-temperature alloy Mo-20Si-52.8Ti*, Advanced Engineering Materials, 22, 2020.
- [78] Obert, S., Kauffmann, A., Heilmaier, M., *Characterisation of the oxidation and creep behaviour of novel Mo-Si-Ti alloys*, Acta Materialia, 184, 2020, S. 132–142.
- [79] Obert, S., Kauffmann, A., Seils, S., Schellert, S., Weber, M., Gorr, B., Christ, H.-J., Heilmaier, M., *On the chemical and microstructural requirements for the pesting-resistance of Mo-Si-Ti alloys*, Journal of Materials Research and Technology, 9, 2020, S. 8556–8567.
- [80] Obert, S., Kauffmann, A., Seils, S., Boll, T., Kauffmann-Weiss, S., Chen, H., Anton, R., Heilmaier, M., *Microstructural and chemical constitution of the oxide scale formed on a pesting-resistant Mo-Si-Ti alloy*, Corrosion Science, 178, 2021, S. 109081.
- [81] Obert, S., Kauffmann, A., Pretzler, R., Schliephake, D., Hinrichs, F., Heilmaier, M., *The creep and oxidation behaviour of pesting-resistant (Mo,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-containing eutectic-eutectoid Mo-Si-Ti alloys*, Metals, 11, 2021, S. 169.
- [82] Tirunilai, A. S., Hinrichs, F., Schliephake, D., Engstler, M., Mücklich, F., Obert, S., Winkens, G., Kauffmann, A., Heilmaier, M., *Phase continuity, brittle to ductile transition temperature and creep behavior of a eutectic Mo-20Si-52.8Ti alloy*, Advanced Engineering Materials, 24, 2022, S. 2200918.
- [83] Anton, R., Laska, N., Schulz, U., Obert, S., Heilmaier, M., *Magnetron sputtered silicon coatings as oxidation protection for Mo-based alloys*, Advanced Engineering Materials, 22, 2020, S. 2000218.

- [84] Anton, R., Hüning, S., Laska, N., Weber, M., Schellert, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schulz, U., *Graded PVD Mo-Si interlayer between Si coating and Mo-Si-B alloys: Investigation of oxidation behaviour*, Corrosion Science, 192, 2021, S. 109843.
- [85] Anton, R., Hüning, S., Laska, N., Weber, M., Schellert, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Heilmaier, M., Schulz, U., *Interface reactions of magnetron sputtered Si-based dual layer coating systems as oxidation protection for Mo-Si-Ti alloys*, Surface and Coatings Technology, 444, 2022, S. 128620.
- [86] Anton, R., Leisner, V., Laska, N., Schulz, U., *Reactive sputtered ytterbium silicate environmental barrier coatings for protection of Mo-Si-based alloys*, Coatings, 12, 2022, S. 1086.
- [87] Sakidja R., Sieber H., Perepezko J. H., *Molybdenum and molybdenum alloys*, TMS, Warrendale, Pa, 1998.
- [88] Heilmaier, M., Saage, H., Krüger, M., Jehanno, P., Böning, M., Kestler, H., *Current status of Mo-Si-B silicide alloys for ultra-high temperature applications*, MRS Proceedings, 1128, 2008, S. 80.
- [89] Rioult, F. A., Imhoff, S. D., Sakidja, R., Perepezko, J. H., *Transient oxidation of Mo-Si-B alloys: Effect of the microstructure size scale*, Acta Materialia, 57, 2009, S. 4600–4613.
- [90] Ray, P. K., Ye, Y. Y., Akinc, M., Kramer, M. J., *Effect of Nb and W substitutions on the stability of the A15 Mo<sub>3</sub>Si phase*, Journal of Alloys and Compounds, 537, 2012, S. 65–70.
- [91] Yamamoto, S., Yoshimi, K., Kim, J., Yokoyama, K., *Effects of microstructure on high-temperature strength of TiC-added Mo-Si-B alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals, 80, 2015, S. 51–59.
- [92] Yang, Y., Bei, H., Chen, S., George, E. P., Tiley, J., Chang, Y. A., *Effects of Ti, Zr, and Hf on the phase stability of Mo<sub>ss</sub>+Mo<sub>3</sub>Si+Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> alloys at 1600°C*, Acta Materialia, 58, 2010, S. 541–548.
- [93] Bondar, A., Lukas, H. L., *Mo-Si-Ti (Molybdenum - Silicon - Titanium)*, In: Effenberg, G., Ilyenko, S. (Hrsg.), *Light Metal Systems. Part 4*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 11A4, 2006, S. 1–22.
- [94] Helmick, D. A., Meier, G. H., Pettit, F. S., *The development of protective borosilicate layers on a Mo-3Si-1B (weight percent) alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, S. 3371–3383.
- [95] Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Hochmuth, C., Glatzel, *High-temperature oxidation behaviour of a single-phase (Mo,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Mo-Si-Ti) alloy*, Scripta Materialia, 66, 2012, S. 223–226.
- [96] Burk, S., Gorr, B., Trindade, V. B., Christ, H.-J., *Effect of Zr addition on the high-temperature oxidation behaviour of Mo-Si-B alloys*, Oxidation of Metals, 73, 2010, S. 163–181.
- [97] Das, J., Mitra, R., Roy, S. K., *Effect of Ce addition on the oxidation behaviour of Mo-Si-B-Al ultrafine composites at 1100°C*, Scripta Materialia, 64, 2011, S. 486–489.
- [98] Majumdar, S., Schliephake, D., Gorr, B., Christ, H.-J., Heilmaier, M., *Effect of yttrium alloying on intermediate to high-temperature oxidation behavior of Mo-Si-B alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 44, 2013, S. 2243–2257.
- [99] Majumdar, S., Burk, S., Schliephake, D., Krüger, M., Christ, H.-J., Heilmaier, M., *A Study on effect of reactive and rare earth element additions on the oxidation behavior of Mo-Si-B system*, Oxidation of Metals, 80, 2013, S. 219–230.

- [100] Tang, Z., Williams, J. J., Thom, A. J., Akinc, M., *High temperature oxidation behavior of Ti5Si3-based intermetallics*, Intermetallics, 16, 2008, S. 1118–1124.
- [101] Meschter, P. J., Opila, E. J., Jacobson, N. S., *Water vapor-mediated volatilization of high-temperature materials*, Annual Review of Materials Research, 43, 2013, S. 559–588.
- [102] Copland, E., Myers, D., Opila, E. J., Jacobson, N. S., *Thermodynamics of silicon-hydroxide formation in H2O containing atmospheres*, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH United States, 2001.
- [103] Jacobson, N., Myers, D., Opila, E. J., Copland, E., *Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 2005, S. 471–478.
- [104] Hashimoto, A., *The effect of H2O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 1992, S. 511–532.
- [105] Plyasunov, A. V., *Evaluation of thermodynamic properties of H4SiO4 in the ideal gas state from experimental data*, Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN, 3, 2011, S. 1–7.
- [106] Chase, M. W., *NIST-JANAF thermochemical tables*, American Institute of Physics, Woodbury, NY, 4. Aufl., 1998.
- [107] Wendler-Kalsch, E., Gräfen, H., *Grundlagen der Korrosion*, In: Wendler-Kalsch, E., Gräfen, H. (Hrsg.), *Korrosionsschadenkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg, 1998, S. 10–46.
- [108] Simon, D., Gorr, B., Christ, H. J., *Effect of atmosphere and sample thickness on kinetics, microstructure, and compressive stresses of chromia scale grown on Ni–25Cr*, Oxidation of Metals, 87, 2017, S. 417–429.
- [109] Hänsel, M., Turan, E., Shemet, V., Grüner, D., Breuer, U., Simon, D., Gorr, B., Christ, H.-J., Quadakkers, W. J., *Effect of specimen thickness on chromia scaling of Ni25Cr in N2–O2–H2O test gases at 1000°C*, Materials at High Temperatures, 32, 2015, S. 160–166.
- [110] Ani, M. H. B., Kodama, T., Ueda, M., Kawamura, K., Maruyama, T., *The effect of water vapor on high temperature oxidation of Fe-Cr alloys at 1073 K*, Materials Transactions Japan Institute of Metals, 50, 2009, S. 2656–2663.
- [111] Mandal, P., Thom, A. J., Kramer, M. J., Behrani, V., Akinc, M., *Oxidation behavior of Mo–Si–B alloys in wet air*, Materials Science and Engineering: A, 371, 2004, S. 335–342.
- [112] Thom, A. J., Kramer, M. J., Mandal, P., Akinc, M., *Wet air and simulated combustion gas exposures of Mo–Si–B alloys*, Scripta Materialia, 53, 2005, S. 915–919.
- [113] Hansson, K., Tang, J. E., Halvarsson, M., Pompe, R., Sundberg, M., Svensson, J.-E., *The beneficial effect of water vapour on the oxidation at 600 and 700 °C of a MoSi2-based composite*, Journal of the European Ceramic Society, 25, 2005, S. 1–11.
- [114] Sooby Wood, E., Parker, S. S., Nelson, A. T., Maloy, S. A., *MoSi2 oxidation in 670–1498 K water vapor*, Journal of the American Ceramic Society, 99, 2016, S. 1412–1419.
- [115] Opila, E. J., Hann, R. E., *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*, Journal of the American Ceramic Society, 80, 1997, S. 197–205.

- [116] Opila, E. J., Jacobson, N. S., *SiO(G) formation from SiC in mixed oxidizing-reducing gases*, Oxidation of Metals, 44, 1995, S. 527–544.
- [117] Opila, E. J., Jacobson, N. S., Myers, D. L., Copland, E. H., *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 58, 2006, S. 22–28.
- [118] Opila, E. J., Smialek, J. L., Robinson, R. C., Fox, D. S., Jacobson, N. S., *SiC recession caused by SiO<sub>2</sub> scale volatility under combustion conditions: II, Thermodynamics and gaseous-diffusion model*, Journal of American Ceramic Society, 82, 1999, S. 1826–1834.
- [119] Gatzen, C., Smokovych, I., Scheffler, M., Krüger, M., *Oxidation-resistant environmental barrier coatings for Mo-based alloys: A review*, Advanced Engineering Materials, 23, 2021, S. 2001016.
- [120] Majumdar, S., *Isothermal and cyclic oxidation resistance of pack siliconized Mo–Si–B alloy*, Applied Surface Science, 414, 2017, S. 18–24.
- [121] Majumdar, S., Sharma, I. G., *Oxidation behavior of MoSi<sub>2</sub> and Mo(Si, Al)<sub>2</sub> coated Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C alloy*, Intermetallics, 19, 2011, S. 541–545.
- [122] Majumdar, S., Paul, B., Singh, P. K., Kishor, J., Kain, V., *Effect of Si content on microstructure, mechanical and oxidation properties of hot pressed Mo-Ti-Si alloys*, Intermetallics, 100, 2018, S. 126–135.
- [123] Perepezko, J. H., Sossaman, T. A., Taylor, M., *Environmentally resistant Mo-Si-B-based coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 26, 2017, S. 929–940.
- [124] Perepezko, J. H., Sakidja, R., *Oxidation resistant coatings for ultrahigh temperature refractory Mo-base alloys*, Advanced Engineering Materials, 11, 2009, S. 892–897.
- [125] Sakidja, R., Park, J. S., Hamann, J., Perepezko, J. H., *Synthesis of oxidation resistant silicide coatings on Mo–Si–B alloys*, Scripta Materialia, 53, 2005, S. 723–728.
- [126] Perepezko, J. H., *High temperature environmental resistant Mo-Si-B based coatings*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 71, 2018, S. 246–254.
- [127] Kim, S., Perepezko, J. H., *Interdiffusion kinetics in the Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) phase*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 27, 2006, S. 605–613.
- [128] Ito, K., Murakami, T., Adachi, K. I., Yamaguchi, M., *Oxidation behavior of Mo-9Si-18B alloy pack-cemented in a Si-base pack mixture*, Intermetallics, 11, 2003, S. 763–772.
- [129] Perepezko, J. H., *The hotter the engine, the better*, Science, 326, 2009, S. 1068–1069.
- [130] Deng, X., Zhang, G., Wang, T., Ren, S., Li, Z., Song, P., Shi, Y., *Characterization and oxidation resistance of B-modified Mo<sub>3</sub>Si coating on Mo substrate*, Journal of Alloys and Compounds, 807, 2019, S. 151693.
- [131] Lange, A., Braun, R., Heilmaier, M., *Oxidation behavior of magnetron sputtered double layer coatings containing molybdenum, silicon and boron*, Intermetallics, 48, 2014, S. 19–27.
- [132] Lange, A., Braun, R., *Magnetron-sputtered oxidation protection coatings for Mo–Si–B alloys*, Corrosion Science, 84, 2014, S. 74–84.
- [133] Lange, A., Braun, R., Schulz, U., *PVD thermal barrier coating systems for Mo–Si–B alloys*, Materials at High Temperatures, 35, 2017, S. 195–203.

- [134] Perepezko, J. H., Harris, C., *Oxidation of Mo-Si-B alloys and coatings in a water vapor environment*, Oxidation of Metals, 96, 2021, S. 323–332.
- [135] Zhong, X., Niu, Y., Li, H., Zhou, H., Dong, S., Zheng, X., Ding, C., Sun, J., *Thermal shock resistance of tri-layer Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si coating for SiC and SiC-matrix composites*, Journal of American Ceramic Society, 101, 2018, S. 4743–4752.
- [136] Richards, B. T., Wadley, H. N. G., *Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 34, 2014, S. 3069–3083.
- [137] Richards, B. T., Sehr, S., Franqueville, F. de, Begley, M. R., Wadley, H. N. G., *Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure*, Acta Materialia, 103, 2016, S. 448–460.
- [138] Bakan, E., Sohn, Y. J., Kunz, W., Klemm, H., Vassen, R., *Effect of processing on highvelocity water vapor recession behavior of Yb-silicate environmental barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 39, 2019, S. 1507–1513.
- [139] Fritsch, M., *Heißgaskorrosion keramischer Werkstoffe in H<sub>2</sub>O-haltigen Rauchgasatmosphären*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, 2007.
- [140] Richards, B. T., Young, K. A., Franqueville, F. de, Sehr, S., Begley, M. R., Wadley, H. N. G., *Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor*, Acta Materialia, 106, 2016, S. 1–14.
- [141] Garcia, E., Lee, H., Sampath, S., *Phase and microstructure evolution in plasma sprayed Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 39, 2019, S. 1477–1486.
- [142] Garcia, E., Sotelo-Mazon, O., Poblano-Salas, C. A., Trapaga, G., Sampath, S., *Characterization of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> composite environmental barrier coatings resultant from in situ plasma spray processing*, Ceramics International, 46, 2020, S. 21328–21335.
- [143] Garcia, E., Garces, H. F., Turcer, L. R., Bale, H., Padture, N. P., Sampath, S., *Crystallization behavior of air-plasma-sprayed ytterbium-silicate-based environmental barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 41, 2021, S. 3696–3705.
- [144] Leisner, V., *Neue Environmental Barrier Coatings für SiC/SiC-Faserverbundwerkstoffe durch PVD-Technologien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2020.
- [145] TA Instruments, Rubotherm series dyntherm tga Brochüre 2018, <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/DynTherm-brochure-2018.pdf>, aufgerufen am 20.11.2023.
- [146] Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C., *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [147] Macherauch, E., Zoch, H. W., *Rasterelektronenmikroskopie*, In: Macherauch, E., Zoch, H. W. (Hrsg.), *Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2011, S. 289–296.
- [148] Hofer, F., Schmidt, F. P., Grogger, W., Kothleitner, G., *Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 109, 2016, S. 12007.
- [149] Reimer, L., Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer, New York, 5. Aufl., 2008.

- [150] Schellert, S., Weber, M., Christ, H.-J., Viktor, C., Butz, B., Galetz, M. C., Laube, S., Kauffmann, A., Heilmaier, M., Gorr, B., *Formation of rutile (Cr,Ta,Ti)O<sub>2</sub> oxides during oxidation of refractory high entropy alloys in Ta-Mo-Cr-Ti-Al system*, Corrosion Science, 211, 2023, S. 110885.
- [151] Ishizuka, S., Kimura, Y., Yokoi, S., Yamazaki, T., Sato, R., Hama, T., *Self-assembly of MoO<sub>3</sub> needles in gas current for cubic formation pathway*, Nanoscale, 9, 2017, S. 10109–10116.
- [152] Guo, Y., Robertson, J., *Origin of the high work function and high conductivity of MoO<sub>3</sub>*, Applied Physics Letters, 105, 2014, S. 222110.
- [153] Kremer, R., Auer, W., *Influence of moisture on the oxidation of  $\gamma$ -TiAl*, Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion, 48, 1997, S. 35–39.
- [154] Huang, C.-N., Bow, J.-S., Zheng, Y., Chen, S.-Y., Ho, N., Shen, P., *Nonstoichiometric titanium oxides via pulsed laser ablation in water*, Nanoscale Research Letters, 5, 2010, S. 972–985.
- [155] Deal, B. E., Grove, A. S., *General relationship for the thermal oxidation of Silicon*, Journal of Applied Physics, 36, 1965, S. 3770.
- [156] Ma, Y., Jiang, B., Moosavi-Khoonsari, E., Anderson, S., Opika, E. J., Tranell, G. M., *Oxidation of liquid silicon in air atmospheres containing water vapor*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 58, 2019, S. 6785.
- [157] Li, C., Huang, T., Song, P., Yuan, X., Feng, J., Lü, K., Li, Q., Duan, W., Lu, J., *Effect of water vapour on morphology of the Si/Ti-rich phase at the interface between oxide layer and aluminide coating*, Corrosion Science, 163, 2020, S. 108240.
- [158] Robinson, R. C., Smialek, J. L., *SiC recession caused by SiO<sub>2</sub> scale volatility under combustion conditions: I, experimental results and empirical model*, Journal of the American Ceramic Society, 82, 1999, S. 1817.
- [159] Kofstad, P., *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [160] Nguyen, Q. N., Jacobson, N. S., Myers, D. L., Opila, E. J., *Experimental and theoretical study of the reactions of titania and water at high temperatures*, Nasa/TM, 2014, S. 218372.
- [161] Opila, E. J., *Thermodynamics and kinetics of gaseous metal hydroxide formation from oxides relevant to power and propulsion applications*, Calphad, 55, 2016, S. 32.
- [162] Golden, R. A., Opila, E. J., *A method for assessing the volatility of oxides in high-temperature high-velocity water vapor*, Journal of the European Ceramic Society, 36, 2016, S. 1135.
- [163] Zeller, A., Dettenwanger, F., Schütze, M., *Influence of water vapour on the oxidation behaviour of titanium aluminides*, Intermetallics, 10, 2002, S. 59.
- [164] Hauffe, K., *Oxidation of metals*, Springer US, New York, 1995.
- [165] Aylmore, D. W., Gregg, S. J., Jepson, W. B., *The formation of porous oxides on metals*, Journal of The Electrochemical Society, 106, 1959, S. 1010.
- [166] Howes, V. R., *Observations of a metal–oxide interface*, Nature, 216, 1967, S. 362.
- [167] Hou, P. Y., Niu, Y., van Lienden, C., *Analysis of pore formation at oxide alloy interfaces I: Experimental results on FeAl*, Oxidation of Metals, 59, 2003, S. 41–61.
- [168] Hou, P., Leiden, C., Niu, Y., Gesmundo, F., *Quantitative assessment of pore development at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl interfaces during high temperature oxidation*, Electrochemical Society Proceedings, 12, 2001, S. 15–27.

- [169] Smialek, J. L., *Oxide morphology and spalling model of NiAl*, Metallurgical Transactions A, 9A, 1978, S. 309.
- [170] Kirchhof, J., Unger, S., Dellith, J., Scheffel, A., *Diffusion In binary TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses*, Optical Materials Express, 4, 2014, S. 672.
- [171] Libardi, J., Grigorov, K. G., Massi, M., Da Silva Sobrinho, A. S., Pessoa, R. S., Sismanoglu, B., *Diffusion of silicon in titanium dioxide thin films with different degree of crystallinity: Efficiency of TiO<sub>2</sub> and TiN barrier layers*, Vacuum, 128, 2016, S. 178.
- [172] Takahashi, T., Fukatsu, S., Itoh, K. M., *Self-diffusion of Si in thermally grown SiO<sub>2</sub> under equilibrium conditions*, Journal of Applied Physics, 93, 2002, S. 3674.
- [173] Jiang, L., Zheng, B., Wu, C., Li, P., Xue, T., Wu, J., Han, F., Chen, Y., *A review of Mo-Si intermetallic compounds as ultrahigh-temperature materials*, Processes, 10, 2022, S. 1772.
- [174] Hilleringmann, U., *Silicon Semiconductor Tehcnology*, Processing and Integration of Microelectronic Devices, Springer Vieweg Wiesbaden, Wiesbaden, 2023.
- [175] AlMisned, G., Sen Baykal, D., Alkarrani, H., Susoy, G., Tekin, H. O., *Advancing mechanical durability and radiation shielding properties in Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) glasses through various incorporations: A comparative analysis*, Results in Physics, 61, 2024, S. 107717.
- [176] Cassingham, N. J., Bingham, P. A., Hand, R. J., Forder, S. D., *Property modification of a high level nuclear waste borosilicate glass through the addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Glass Technology, 49, 2008, S. 21–26.
- [177] Ali, A., Abdelwahab, S. A., Abdelwahed, K., Ahmed, I., Ali, A. I., *Influence of reinforcement oxides on structural and mechanical properties of glass-ceramics: A review article*, International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, 10, 2021, S. 117–127.
- [178] Ramappa, D. A., Henley, W. B., *Diffusion of iron in silicon dioxide*, Journal of The Electrochemical Society, 146, 1999, S. 3773.
- [179] Deal, B. E., Helms, C. R., *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, Springer Science & Business Media New York, New York, 2013.
- [180] Ohsawa, A., Honda, K., Toyokura, N., *Metal Impurities near the SiO<sub>2</sub>-Si Interface*, Journal of The Electrochemical Society, 131, 1984, S. 2964.
- [181] Kamiura, Y., Hashimoto, F., Iwami, M., *Observation of iron pileup and reduction of SiO<sub>2</sub> at the Si-SiO<sub>2</sub> interface*, Applied Physics Letters, 53, 1988, S. 1711–1713.
- [182] Clarke, D. R., *The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide*, Acta Materialia, 51, 2003, S. 1393–1407.
- [183] Heintz, A., *Thermodynamik der Mischungen*, Mischphasen, Grenzflächen, Reaktionen, Elektrochemie, äußere Kraftfelder, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [184] Fujiwara, H., Ueda, Y., *Thermodynamic properties of molybdenum silicides by molten electrolyte EMF measurements*, Journal of Alloys and Compounds, 441, 2007, S. 168–173.
- [185] Rastogi, R. S., v. d. Vankar, Chopra, K. L., *The effect of oxygen impurity on growth of molybdenum disilicide and its distribution during rapid thermal annealing of co-sputtered MoSi<sub>x</sub> thin films*, Thin Solid Films, 213, 1992, S. 45–54.
- [186] Tang, Z., Thom, A. J., Kramer, M. J., Akinc, M., *Characterization and oxidation behavior of silicide coating on multiphase Mo-Si-B alloy*, Intermetallics, 16, 2008, S. 1125–1133.

- [187] Aloke, P., *Diffusion rates of components in metal-silicides depending on atomic number of refractory metal component*, Diffusion Foundations, 21, 2019, S. 29–84.
- [188] Yoon, J.-K., Kim, G.-H., Byun, J.-Y., Kim, J.-S., Choi, C.-S., *Simultaneous growth mechanism of intermediate silicides in MoSi<sub>2</sub>/Mo system*, Surface and Coatings Technology, 148, 2001, S. 129–135.
- [189] Prasad, S., Paul, A., *Growth mechanism of phases by interdiffusion and atomic mechanism of diffusion in the molybdenum–silicon system*, Intermetallics, 19, 2011, S. 1191–1200.
- [190] Lee, K. N., *Ceramic Matrix Composites*, Environmental Barrier Coatings for SiCf/SiC, John Wiley & Son, Hoboken, NJ, 2014.
- [191] Bakan, E., Marcano, D., Zhou, D., Sohn, Y. J., Mauer, G., Vaßen, R., *Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> environmental barrier coatings deposited by various thermal spray techniques: A preliminary comparative study*, Journal of Thermal Spray Technology, 26, 2017, S. 1011–1024.
- [192] Lee, K. N., *Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics*, Surface and Coatings Technology, 133–134, 2000, S. 1–7.
- [193] Padture, N. P., *Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramic-matrix composites in gas-turbine engines*, npj Materials Degradation, 3, 2019, S. 11.
- [194] Tejero-Martin, D., Bennett, C., Hussain, T., *A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments*, Journal of the European Ceramic Society, 41, 2021, S. 1747–1768.
- [195] Ogawa, T., Otani, N., Yokoi, T., Fisher, C. A. J., Kuwabara, A., Moriwake, H., Yoshiya, M., Kitaoka, S., Takata, M., *Density functional study of the phase stability and Raman spectra of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under pressure*, Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 2018, S. 16518–16527.
- [196] Ridley, M., Opila, E. J., *Thermochemical stability and microstructural evolution of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in high-velocity high-temperature water vapor*, Journal of the European Ceramic Society, 41, 2021, S. 3141–3149.
- [197] Zhu, X., Zhang, Y., Su, Y., Fu, Y., Zhang, P., *SiC-Si coating with micro-pores to protect carbon/carbon composites against oxidation*, Journal of the European Ceramic Society, 41, 2021, S. 114–120.
- [198] Tortorelli, P. F., More, K. L., *Effects of high water-vapor pressure on oxidation of silicon carbide at 1200°C*, Journal of the American Ceramic Society, 86, 2003, S. 1249–1255.
- [199] Desmaison, J., *Corrosion of Advanced Ceramics*, High Temperature Oxidation of Porous Non-Oxide Ceramics: Recent Advances in Modelling and Protection by Coatings, Springer, Dordrecht, 1994.
- [200] Stott, F. H., Gabriel, G. J., Wei, F. I., Wood, G. C., *The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys*, Materials and Corrosion Werkstoffe und Korrosion, 9, 1987, S. 521–531.
- [201] Yan, H.-J., Li, Y.-Y., Yin, R.-Z., Sun, Q.-Q., Liu, H.-J., Zeng, C.-L., Wu, L.-K., Cao, F.-H., *High temperature oxidation behavior of TiAl alloy with electrodeposited SiOC coating*, Corrosion Science, 224, 2023, S. 111491.
- [202] Presser, V., Nickel, K. G., *Silica on silicon carbide*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 33, 2008, S. 1–99.

- [203] Park, D. K., Ahn, I. S., Park, J. W., Ko, B. H., Jung, W. Y., *The high temperature oxidation stability of STS434L/Silicon oxide compacts*, Archives of Metallurgy and Materials, 63, 2018, S. 307–313.
- [204] Satyanarayana, D. V. V., Eswara Prasad, N., *Aerospace Materials and Material Technologies*, Nickel-Based Superalloys, Springer Singapore, Indian Institute of Metals Series, 2017.
- [205] Lo, K.-C., Murakami, H., Yeh, J.-W., Yeh, A.-C., *Oxidation behaviour of a novel refractory high entropy alloy at elevated temperatures*, Intermetallics, 119, 2020, S. 106711.
- [206] Lv, Y., Cheng, H., Geng, Z., Li, W., *Oxidation behavior of (Mo,Hf)Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on Mo-based alloy at elevated temperature*, Materials, 16, 2023, S. 3215.
- [207] Yi, G., Ding, Y., Cheng, Y., Zhang, P., Wang, X., Liang, X., *Development and oxidation behavior of high entropy silicide (NbMoTaWV)Si<sub>2</sub> coatings on NbMoTaWV alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 916, 2022, S. 165384.
- [208] Chyrkin, A., Sloof, W. G., Pillai, R., Galiullin, T., Grüner, D., Singheiser, L., Quadakkers, W. J., *Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation*, Materials at High Temperatures, 32, 2015, S. 102–112.
- [209] Werkstoffdatenblatt Nr. 4137 Revision 04 März 2022, [https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user\\_upload/Downloads/Data\\_Sheets/Datenblatt\\_VDM\\_Alloy\\_602\\_CA.pdf](https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_602_CA.pdf), aufgerufen am 10.07.2024.
- [210] Kofstad, P., Lillerud, K. P., *Chromium transport through Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales I. On lattice diffusion of chromium*, Oxidation of Metals, 17, 1982, S. 177–194.
- [211] Berthod, P., *Oxidation and microstructural behaviors at 1200 °C of 32.5 wt.% Cr-containing Co-based alloys strengthened by HfC carbides*, Crystals, 12, 2022, S. 361.
- [212] Stratil, L., Horník, V., Dymáček, P., Roupčová, P., Svoboda, J., *The influence of aluminum content on oxidation resistance of new-generation ODS alloy at 1200 °C*, Metals, 10, 2020, S. 1478.
- [213] Ghadyani, M., Utton, C., Tsakirooulos, P., *Microstructures and isothermal oxidation of the alumina scale forming Nb<sub>1.7</sub>Si<sub>2.4</sub>Ti<sub>2.4</sub>Al<sub>3</sub>Hf<sub>0.5</sub> and Nb<sub>1.3</sub>Si<sub>2.4</sub>Ti<sub>2.4</sub>Al<sub>3.5</sub>Hf<sub>0.4</sub> alloys*, Materials, 12, 2019, S. 222.
- [214] Caron, P., Khan, T., *Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications*, Aerospace Science and Technology, 3, 1999, S. 513–523.
- [215] Li, L., Chen, Y., Huang, A., Liu, X., Zhang, H., Zhang, X., Lu, J., Zhao, X., *A novel NiCoCrAlPt high-entropy alloy with superb oxidation resistance at 1200 °C*, Corrosion Science, 228, 2024, S. 111819.

## ANHANG

Tabelle A. 1: In der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten sowie Literaturdaten der Massenänderung und Oxidschichtdicke der in Abbildung 71 dargestellten Legierungen. Die Angabe \* kennzeichnet die mittels parabolischer Oxidationskonstante und parabolischer Wachstumskonstante berechneten Werte. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Werte auf eine Oxidationsdauer von 100 h bei 1200°C.

| Legierung                                                         | Massenänderung<br>[mg/cm <sup>2</sup> ] | Oxidschichtdicke<br>[μm] | Referenz     |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------|
| Mo9Si8B trocken                                                   | 230                                     | 500                      | diese Arbeit |
| Mo9Si8B feucht                                                    | 520                                     | 1000                     | "            |
| Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe trocken                                     | 75                                      | 580                      | "            |
| Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe feucht                                      | 240                                     | 1000                     | "            |
| Mo21Si34Ti0,5B trocken                                            | 20                                      | 130                      | "            |
| Mo21Si34Ti0,5B feucht                                             | 150                                     | 1000                     | "            |
| Mo20Si52,8Ti trocken                                              | 3,5                                     | 60                       | "            |
| Mo20Si52,8Ti feucht                                               | 0,5                                     | 245                      | "            |
| Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe<br>beschichtet, trocken                     | 0,2                                     | 1                        | "            |
| Mo12,5Si8,5B27,5Ti2Fe<br>beschichtet, feucht                      | 0,6                                     | 2,5                      | "            |
| Mo20Si52,8Ti<br>beschichtet, trocken                              | 1,5                                     | 5                        | "            |
| Mo20Si52,8Ti<br>beschichtet, feucht                               | 1,5                                     | 5,5                      | "            |
| TaMoCrTiAl                                                        | 10,8*                                   | 9,2*                     | [36]         |
| Ta15,2Nb20,3Mo25,2Cr5,4Ti2,9<br>Si17,6Al                          | 5,8                                     | 30                       | [205]        |
| Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichtet<br>[1400 °C / 40 h] | 6                                       | 30                       | [206]        |
| NbMoTaWV<br>beschichtet [48 h]                                    | 3,6                                     | 15                       | [207]        |
| Alloy 602 CA                                                      | 3,3                                     | 14                       | [208]        |
| Co32,5Cr0,5C7,44Hf                                                | 2,5                                     | 10                       | [211]        |

| <b>Legierung</b>                                  | <b>Massenänderung<br/>[mg/cm<sup>2</sup>]</b> | <b>Oxidschichtdicke<br/>[μm]</b> | <b>Referenz</b> |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| <b>Fe15Cr2Al4(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>     | 1,6*                                          | 8,9*                             | [36],           |
| <b>Nb23,5Ti23,8Si35,9Al3,3Hf</b>                  | 1,5                                           | 6,8                              | [213]           |
| <b>CMSX-4</b>                                     | 1,2*                                          | 7*                               | [36]            |
| <b>Mo-Si-B Beschichtet<br/>[1300 °C / Feucht]</b> | 1,2                                           | 19                               | [134]           |
| <b>NiCoCrAlPt</b>                                 | 0,7*                                          | 3,1*                             | [215]           |