

Zur Oxidphasenbildung in den frühen Oxidationsstadien von komplexen Co-Cr-Fe-Mn-Ni-(Cu, Si)-Legierungen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von
M.Sc. Jonathan Apell
geboren am 06.10.1995 in Kassel



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Undisz
Friedrich-Schiller-Universität Jena | Technische Universität Chemnitz
2. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Krupp
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
3. Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel
Universität Bayreuth

Tag der Disputation: 13.05.2024

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Einordnung zu „komplex zusammengesetzten Legierungen“ (CCAs)	3
2.1.1	Konzept, Definitionen und grundlegende Betrachtungen in der Literatur	3
2.1.2	CCAs als Legierungen für zukünftige Hochtemperaturanwendungen	5
2.2	Frühe Oxidationsstadien von 3d-Übergangsmetall-CCAs	6
2.2.1	Thermodynamik der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs	6
2.2.2	Kinetische Beiträge in den frühen Oxidationsstadien	8
2.2.3	Bedeutung von Oxidmorphologie, -phasen und -zusammensetzung für die Schutzwirkung der Oxidschicht auf CCAs und Stählen	11
2.2.4	Einfluss ausgewählter Legierungselemente auf die Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs	12
2.3	Methodische Herausforderungen bei der Analyse früher Oxidationsstadien	15
2.3.1	Lokale und flächige Analyse von Oxidphasen und -zusammensetzung	16
2.3.2	Möglichkeiten zur <i>in-situ</i> Untersuchung früher Oxidationsstadien	19
2.4	Zielstellung	20
3	Materialien und Methoden	22
3.1	Legierungsherstellung, Charakterisierung von Ausgangsgefüge und -phasen und Oxidationsexperimente	22
3.1.1	Erschmelzen der Legierungen, Verarbeitung zu Blechen und Präparation der Probenoberfläche	22
3.1.2	Charakterisierung von Gefüge und Legierungsphasen vor der Oxidation	25
3.1.3	Glühbehandlung an Luft zur gezielten Oxidation und Bestimmung der Massenzunahme während der Oxidation	25
3.2	Charakterisierung der Oxidschichten	26
3.2.1	Charakterisierung von Oxidschichtmorphologie und -dicke mit Rasterelektronenmikroskopie	26
3.2.2	Charakterisierung von Oxidphasen mit Röntgendiffraktometrie	26
3.2.3	Charakterisierung der Oxidzusammensetzung mittels Glimmentladungsspektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	27
3.2.4	Lokal hochauflösende Charakterisierung von Oxidmorphologie, -phasen und -zusammensetzung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	27

3.3	Integrale Charakterisierung der Bildungsreihenfolge von Oxidphasen mittels <i>in-situ</i> Synchrotron Röntgendiffraktometrie	29
3.4	Thermodynamische Berechnungen von Oxidstabilitäten und Aktivitäten mittels CALPHAD-Methode	31
4	Ergebnisse – CCAs im Co-System	32
<hr/>		
4.1	Ausgangszustand der Legierungen im Co-System vor Oxidation	32
4.2	Hochtemperaturoxidation der CCAs im Co-System	34
4.2.1	Massenzunahme während der frühen Oxidationsstadien bei 800 °C	34
4.2.2	Oxidmorphologie und -schichtdicken nach Oxidation bei 800 °C	35
4.2.3	Phasenidentifikation und quantitative Phasenanalyse mittels GI-XRD	38
4.2.4	Hochaufgelöste lokale Charakterisierung von Zusammensetzung und Oxidphasen mittels TEM	40
4.3	Oxidationsverhalten der CCAs im Co-System bei 400 °C	47
4.3.1	Oxidmorphologie und integrale Phasenidentifikation nach Oxidation bei 400 °C	47
4.3.2	Flächige Charakterisierung der Oxidzusammensetzung mittels GD-OES	49
4.3.3	Lokale hochauflösende TEM-Charakterisierung der bei 400 °C oxidierten Proben	50
4.4	<i>In-situ</i> Synchrotron GI-XRD-Messungen zur Untersuchung der Oxidbildungsreihenfolge	53
4.4.1	Temperaturführung zur Oxidation während <i>in-situ</i> Synchrotron GI-XRD	54
4.4.2	Phasenbildung bei schnellem Aufheizen und anschließender isothermer Oxidation	55
4.4.3	Reihenfolge der Oxidphasenbildung bei langsamem Aufheizen	57
4.5	Thermodynamische Berechnung von Stabilitäten der Oxidphasen und Aktivitäten in der Legierung	57
4.5.1	Thermodynamische Stabilität der Oxidphasen im Legierungssystem Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si	58
4.5.2	Berechnete Aktivitäten von Cr und Mn in der Legierung	61
5	Ergebnisse – CCAs im Cu-System	64
<hr/>		
5.1	Ausgangsgefüge und Phasenbildung der Legierungen im Cu-System	64
5.1.1	Mehrphasigkeit und inhomogenes Gefüge in Ni- und Co-freier CCA	64
5.1.2	Ein- und zweiphasige Gefüge der CCA-6, Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCAs	65
5.2	Frühe Oxidationsstadien von CCA-6, Cr-freier, Cu-freier, Fe-freier und Mn-freier CCA bei 800 °C	68

5.2.1	Rasches Wachstum und Versagen der Oxidschicht bei CCA-6, Cr-freier und Fe-freier CCA	68
5.2.2	Bevorzugte Oxidation der Cu-reichen FCC-Phase in der Mn-freien CCA	71
5.2.3	Gleichmäßiges Oxidschichtwachstum auf der Cu-freien (Cantor) CCA	72
6	Diskussion	74
6.1	Gegenüberstellung der Oxidphasenbildung für Co-reiche und Co-arme CCAs im Co-System	74
6.1.1	Vorschlag zur Unterteilung der Oxidphasenbildung in Stadien für 0Co bei 800 °C	74
6.1.2	Vorschlag zur Unterteilung der Oxidphasenbildung in Stadien für 26Co bei 800 °C	77
6.2	Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Phänomenologie gewachsener Oxidschichten auf CCAs im Co-System mit 316L und weiteren komplexen Legierungen	79
6.2.1	Vergleich von Morphologie, Element- und Phasenverteilung in den frühen Oxidationsstadien mit 316L	79
6.2.2	Einordnung der Oxidphasenbildung in den frühen Oxidationsstadien bezüglich anderer komplexer Legierungen	81
6.3	Einfluss thermodynamischer und kinetischer Beiträge auf die frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System	82
6.3.1	Vergleichende Diskussion der berechneten thermodynamischen Oxidstabilitäten mit experimentellen Ergebnissen	82
6.3.2	Einfluss kinetischer Effekte auf das Oxidationsverhalten	84
6.4	Gefüge und Phasenbildung sowie Oxidationsverhalten der CCAs im Cu-System	88
6.4.1	Flüssigphasenentmischung und Phasenbildung der Ni-freien und Co-freien CCAs	88
6.4.2	Inhomogene Oxidbildung in Cu-haltigen CCAs und Abplatzung des Oxids	90
6.4.3	Oxidschichtbildung auf der Cu-freien CCA in den frühen Stadien	92
6.5	Perspektiven für die Legierungsentwicklung von 3d-Übergangsmetall-CCAs für Hochtemperaturanwendungen	93
7	Zusammenfassung	96
8	Literaturverzeichnis	98
9	Anhang	IV

1 Einleitung

Korrosion von metallischen Werkstoffen verursacht weltweit geschätzte jährliche Kosten in Höhe von 2,5 Billionen US-Dollar [1]. Dies entspricht 3,4 % des globalen BIP [1]. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass allein 4,1 % bis 9,1 % der gesamten CO₂-Emissionen bis 2030 durch den erforderlichen Austausch von korrodiertem Stahl entstehen werden [2]. Diese bereits enormen Auswirkungen durch Korrosion von Werkstoffen werden durch steigende technologische Anforderungen weiter verschärft. Zum einen werden für etablierte Verfahren höhere Einsatztemperaturen angestrebt, um Wirkungsgrade zu verbessern und dadurch CO₂-Emissionen zu reduzieren [3]. Zum anderen sind Werkstoffe durch den Umstieg auf nachhaltige Technologien und erneuerbare Energieerzeugung einer Vielzahl an korrosiven Umgebungen ausgesetzt, beispielsweise in Brennstoffzellen, Geothermie und Hochtemperaturwärmespeichern [4]. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, braucht es neuartige Legierungen mit verbesserten Eigenschaften, die für zukünftige Anwendungen bei erhöhten Temperaturen geeignet sind. Ein vielversprechender Ansatz zur Entwicklung hochfester, oxidationsbeständiger Legierungen liegt im Bereich der komplex zusammengesetzten Legierungen, die in den letzten zwei Jahrzehnten großes Forschungsinteresse hervorgerufen haben [5,6]. Insbesondere komplexe Legierungen auf Basis von 3d-Übergangsmetallen weisen bemerkenswerte mechanische Eigenschaften auf, die sie zu attraktiven Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen machen. Oxidationsbeständigkeit ist für den zukünftigen Einsatz dieser Legierungen konsequenterweise unabdingbar.

Trotz umfangreicher Forschungsanstrengungen sind bisher jedoch wesentliche Aspekte der Oxidation von komplexen Legierungen ungeklärt. Dies betrifft insbesondere die frühen Oxidationsstadien und transienten Zustände, die die Grundlage für das Langzeitoxidationsverhalten bilden [7]. Obwohl über den möglichen Einfluss einer erhöhten Legierungskomplexität auf das Oxidationsverhalten in der Literatur immer wieder spekuliert wurde, gibt es bisher kaum systematische Untersuchungen dazu. Insbesondere der Einfluss von Co und Fe auf die Oxidationsbeständigkeit komplexer Legierungen ist bisher ungeklärt, obwohl diese beiden Bestandteile in gängigen einphasigen komplexen Legierungen in weiten Konzentrationsbereichen variiert werden. Ebenso bestehen offene Fragen in Legierungssystemen mit Cu, in denen mehrphasige Gefüge in Verbindung mit komplexen Vorgängen wie Flüssigphasenentmischung und Ausscheidungsbildung auftreten können. Wesentliche Zusammenhänge dieser Gefüge bzw. des Einflusses von Cu auf das Oxidationsverhalten

sind bisher offen geblieben und lassen daher keine verlässliche Verortung dieser Legierungen als Werkstoffe für erhöhte Temperaturen zu.

Um das Potential für Weiterentwicklung und technischen Einsatz solcher komplexen Legierungen zu ergründen, werden in der vorliegenden Arbeit die frühen Oxidationsstadien von komplexen Legierungen auf Basis von 3d-Übergangsmetallen anhand von zwei Modellsystemen untersucht.

- 1) Aufbauend auf Vorarbeiten aus einer Masterarbeit [8] werden die frühen Oxidationsstadien im System Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C erforscht. Hierbei steht der Einfluss des Co- bzw. Fe-Gehalts sowie ein möglicher Einfluss der erhöhten Legierungskomplexität im Fokus der vorliegenden Arbeit. Dies soll erstmals durch einen Vergleich mit dem etablierten Werkstoff 316L bei gleichbleibenden Gehalten von Cr, Mn und Si ermöglicht werden.
- 2) Im Legierungssystem Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni wird der Einfluss der Zusammensetzung auf die Phasen- und Gefügebildung und damit auf die frühen Oxidationsstadien bei 800 °C erforscht.

Im Rahmen der Arbeit sollen Legierungen aus beiden Systemen im Levitationsschmelzverfahren aus den reinen Ausgangselementen hergestellt und zu Blechen verarbeitet werden. In beiden Systemen stellen die erwartbaren Oxidschichtdicken in den frühen Oxidationsstadien im Bereich von nur wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern eine besondere methodische Herausforderung dar. Die Charakterisierung der Oxidmorphologie, auftretender Oxidphasen und ihrer Zusammensetzung mit hochauflösenden Methoden soll Zugang zum vorherrschenden Oxidationsverhalten geben. Hierfür werden insbesondere die komplementären örtlich bzw. zeitlich hochauflösenden Methoden Transmissionselektronenmikroskopie und *in-situ* Synchrotron Röntgenbeugung genutzt.

Die durchgeführten Untersuchungen sollen einen Beitrag zum Verständnis des Einflusses erhöhter Legierungskomplexität sowie ausgewählter Legierungselemente auf die frühen Oxidationsstadien komplexer Legierungen leisten. Die Aufklärung der ersten sich bildenden Oxidphasen würde es beispielweise erlauben, kinetische und thermodynamische Aspekte während der frühen Oxidationsstadien zu entflechten. Somit soll der grundlegende Wissensstand zu den frühen Oxidationsstadien dieser Legierungen substanziell erweitert und Perspektiven für den zukünftigen Einsatz von hochfesten komplexen Legierungen bei erhöhten Temperaturen eröffnet werden.

2 Stand des Wissens

2.1 Einordnung zu „komplex zusammengesetzten Legierungen“ (CCAs)

Komplex zusammengesetzte Legierungen werden seit ca. 20 Jahren intensiv erforscht. Diese Legierungen bestehen in der Regel aus mehreren Elementen in hohen Konzentrationen. Die in der Literatur festgehaltenen Legierungskonzepte und Definitionen sind nicht immer frei von Widersprüchen und sollen daher im Folgenden vorgestellt sowie wesentliche Standpunkte aus der Literatur eingeordnet werden. Anschließend wird das Potential dieser Legierungen als zukünftige Hochtemperaturwerkstoffe eruiert.

2.1.1 Konzept, Definitionen und grundlegende Betrachtungen in der Literatur

Die klassische Strategie zur Optimierung von Werkstoffeigenschaften durch Legierungsentwicklung basiert in der Regel darauf, zu einem Basiselement ein oder mehrere Legierungselemente in relativ geringen Konzentrationen hinzuzugeben [5]. Im Kontrast dazu steht das Konzept der komplex zusammengesetzten Legierungen, bei denen es kein einzelnes Basiselement gibt. Stattdessen bestehen sie aus mehreren Elementen, oft vier oder mehr, in hohen Konzentrationen [5]. Diese Strategie eröffnet eine bisher unüberschaubare Vielfalt an möglichen Legierungszusammensetzungen, die eine entsprechende Vielfalt an Werkstoffeigenschaften verspricht. Die ersten allgemeinen Beschreibungen komplex zusammengesetzter Legierungen in der Literatur erfolgten 2004 von zwei unabhängigen Forschungsgruppen [9,10]. Darauf folgte eine stark steigende Forschungsaktivität [5,11], angespornt durch die Entdeckung von einigen Legierungen mit herausragenden Eigenschaften, die konventionelle Legierungen übertreffen. Hierzu gehören Legierungen mit besonders vorteilhafter Kombination von Festigkeit und Duktilität [12], Legierungen mit hoher Festigkeit bei hohen Temperaturen [13,14] sowie Legierungen mit bemerkenswert hoher Bruchzähigkeit bei tiefen Temperaturen [15,16].

In der Literatur werden unterschiedliche Definitionen und Begriffe für komplex zusammengesetzte Legierungen verwendet, die hier kurz zusammengefasst und eingeordnet werden. Yeh *et al.* führten ursprünglich den Begriff der Hochentropie-Legierungen (engl. *high-entropy alloys*, HEAs) ein [9,17], der in der Literatur nach wie vor am häufigsten zu finden ist. Der Begriff wurde so gewählt, da Yeh die Hypothese aufstellte, dass eine besonders hohe Mischungsentropie in diesen Legierungen zur Stabilisierung von einphasigen Misch-

kristallen gegenüber intermetallischen Phasen führe [17]. Es wurden für HEAs zwei Definitionen aufgestellt, die sich teilweise aber nicht vollständig überschneiden [18]. Zum einen wurden solche Legierungen als HEAs bezeichnet, die fünf oder mehr Elemente mit Konzentrationen zwischen 5 at.% und 35 at.% enthalten [9]. Zum anderen wurde die Mischungsentropie ΔS_{mix} als Kriterium verwendet, die unter Annahme einer idealen Lösung als $\Delta S_{mix} = -R \sum_i x_i \ln x_i$ geschrieben werden kann, hierbei ist R die Gaskonstante und x_i der Stoffmengenanteil der Komponente i . Legierungen mit $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$ wurden als HEAs definiert, solche mit $1,0R \leq \Delta S_{mix} < 1,5R$ als Legierungen mit mittlerer Entropie (MEAs) und solche mit $\Delta S_{mix} < 1,0R$ als Legierungen mit niedriger Entropie (LEAs) [18].

Zu Beginn der Forschung an komplex zusammengesetzten Legierungen wurde der Fokus häufig auf Legierungen mit mindestens fünf Komponenten gelegt, die einphasige Mischkristalle ausbilden [5]. Über die Jahre hat sich das Konzept weiterentwickelt, um vielversprechende Legierungen einzuschließen, die oft weniger als fünf Komponenten haben und in denen mehrere Phasen auftreten [5]. Dies ermöglicht die Kombination der hohen Mischkristallverfestigung komplexer Legierungen mit etablierten Mechanismen des Legierungsdesigns und der Festigungssteigerung wie Ausscheidungshärtung [19,20], der Nutzung von TWIP/TRIP-Effekten [12,21] oder eutektischen Gefügen [22,23]. Im Zuge dieser Erweiterung der Definition haben sich auch neue Begrifflichkeiten entwickelt, die solche Legierungen miteinschließen. Dazu gehören CCAs (engl. *complex concentrated alloys* bzw. *compositionally complex alloys*) und MPEAs (engl. *multi-principal element alloys*) [24]. In der vorliegenden Arbeit wird sich der Sichtweise der erweiterten Definition angeschlossen und zur Vereinheitlichung stets die Abkürzung „CCA“ verwendet.

Yeh *et al.* postulierten vier „Kerneffekte“, die in komplexen Legierungen auftreten und ihre Eigenschaften bestimmen sollen [17]. Hierzu gehören

- ein Hochentropieeffekt, der Mischkristalle durch eine hohe Mischungsentropie gegenüber intermetallischen Phasen stabilisieren soll,
- eine starke Verzerrung des Kristallgitters, die unter anderem mit einer hohen Härte einhergeht,
- eine verlangsamte Diffusionsgeschwindigkeit („*sluggish diffusion*“),
- sowie ein „Cocktaileffekt“, der aus der Interaktion unterschiedlicher Elemente resultiert.

Die Existenz bzw. die Ausprägung der postulierten Effekte wird zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit weiterhin kontrovers in der Literatur diskutiert. Insbesondere eine

Stabilisierung von einphasigen Mischkristallen sowie ein verändertes Diffusionsverhalten können potenziell entscheidende Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten von CCAs haben. Bezüglich des postulierten Entropieeffekts hat sich gezeigt, dass die Stabilisierung von einphasigen Mischkristallen stark von der Legierungszusammensetzung abhängt und nicht lediglich von der Anzahl der Komponenten bzw. der Mischungsentropie [25]. Viele komplex zusammengesetzte Legierungen bilden keine einphasigen Mischkristalle [26] und selbst in Legierungen, die nach der Herstellung zunächst einphasig sind, können nach anhaltender Wärmebehandlung Zweitphasen auftreten [27,28]. Thermodynamische Analysen haben außerdem ergeben, dass Enthalpieterme sowie Entropieterme jenseits der Konfigurationsentropie die Phasenbildung in CCAs entscheidend beeinflussen [25,29].

Bezüglich der Diffusion in CCAs gibt es experimentelle und theoretische Arbeiten, die von einer verlangsamten Diffusion berichten [30–33]. Demgegenüber wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, dass die Diffusion in CCAs nicht notwendigerweise verlangsamt sein muss [34–38]. Ähnlich wie beim postulierten Entropieeffekt lässt sich schließen, dass das Diffusionsverhalten in CCAs insbesondere von der konkret betrachteten Zusammensetzung abhängt und keine Aussagen lediglich auf Basis der Anzahl der Komponenten bzw. der Mischungsentropie getroffen werden können.

2.1.2 CCAs als Legierungen für zukünftige Hochtemperaturanwendungen

Für zukünftige Hochtemperaturanwendungen werden Werkstoffe benötigt, die sowohl der mechanischen Beanspruchung standhalten als auch eine hohe Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit aufweisen. CCAs auf Basis von 3d-Übergangsmetallen sind aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften, guten Herstell- und Verarbeitbarkeit sowie der Möglichkeit zur Optimierung der Oxidationsbeständigkeit dafür vielversprechend [6,39]. Sie gehören als Derivate der Cantor-Legierung CoCrFeMnNi zu den am besten untersuchten CCAs mit einer breiten Vielfalt an Zusammensetzungen und Eigenschaften [40]. Bei 800 °C können 3d-Übergangsmetall-CCAs beispielsweise die Kombination von Festigkeit und Duktilität von etablierten Hochtemperaturwerkstoffen erreichen oder sogar übertreffen (Abbildung 1) [14]. CCAs im System Co-Cr-Cu-Fe-Ni zeigen außerdem erhöhte Abriebfestigkeit bei hohen Temperaturen [41] sowie die Bildung von nanoskaligen Cu-reichen Ausscheidungen [42], die sich bei hohen Temperaturen erwartbar positiv auf die Kriecheigenschaften auswirken [43]. Um die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der CCAs bei hohen Temperaturen nutzen zu können, ist eine ausreichende Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit erforderlich.

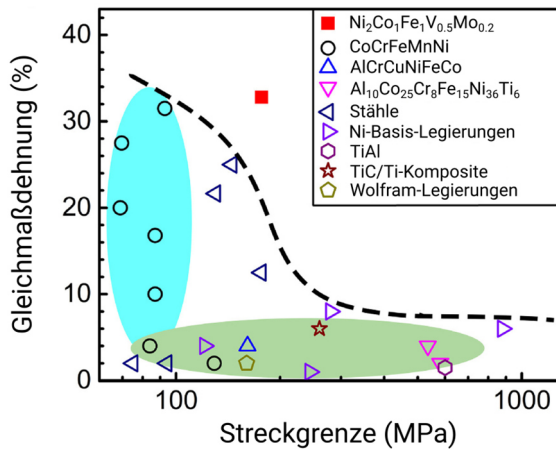


Abbildung 1: Vergleich mechanischer Eigenschaften von CCAs und etablierten Hochtemperaturwerkstoffen bei 800 °C nach Ref. [14].

Um Phasenbildung während der Oxidation zu verstehen und entscheidende Oxidationsmechanismen identifizieren zu können, ist die Untersuchung von frühen Oxidationsstadien unentbehrlich [7,44–47]. Die frühen Stadien bilden die Grundlage für das Langzeitoxidationsverhalten und ihre Erforschung ermöglicht das Verständnis von transienten Zuständen und kinetischen Einflüssen [7,44–47]. So können zu Beginn der Oxidation andere Oxide gebildet werden, zudem können Phasenumwandlungen stattfinden und auch

die Kinetik der Oxidation kann sich bereits in den frühen Stadien stark verändern [44]. Bei Studien des Langzeitoxidationsverhaltens ist entsprechend häufig nicht klar, ob die Oxide, die nach langen Dauern auf der Probenoberfläche vorhanden sind, repräsentativ für den gesamten Oxidationsprozess sind [44].

2.2 Frühe Oxidationsstadien von 3d-Übergangsmetall-CCAs

Im Folgenden werden Thermodynamik und Kinetik der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs soweit möglich allgemein und getrennt betrachtet sowie der Einfluss einzelner Legierungselemente anhand der vorhandenen Literatur eingeordnet.

2.2.1 Thermodynamik der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs

Für eine Betrachtung der Thermodynamik der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs wird zunächst die Sachlage für die Oxidation von Metallen im Allgemeinen aufgegriffen. Während der Oxidation reagiert ein Metall M mit Sauerstoff aus der Luft, wodurch ein Oxid M_xO_y gebildet wird [48]:



Ist die freie Enthalpie ΔG° der Reaktion negativ, läuft die Reaktion spontan ab. Mit dem Massenwirkungsgesetz lässt sich die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion aufstellen:

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot p_{O_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (2)$$

Hierbei sind $a_{M_xO_y}$ und a_M die Aktivitäten des Oxids bzw. des Metalls und p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck. Bei einer gewählten Temperatur sind Oxide mit geringerer freier Bildungsenthalpie thermodynamisch stabiler. Der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck, bei dem Metall und Oxid im Gleichgewicht sind, wird auch Zersetzungsdruck eines Oxids genannt. Er lässt sich unter der Annahme, dass die Aktivitäten der Feststoffe gleich eins sind, schreiben als:

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

Thermodynamisch stabile Oxide weisen niedrige Zersetzungsdrücke auf. Bei Partialdrücken oberhalb des Zersetzungsdrucks läuft die Oxidationsreaktion ab, bei niedrigeren Partialdrücken würde das Metall nicht oxidiert bzw. das Oxid zu Metall reduziert werden.

Für die Oxidation von reinen Metallen wie beispielsweise Eisen lassen sich thermodynamische Vorhersagen treffen, die gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen [49]. Bereits in binären Legierungssystemen, in denen selektive Oxidation eines Elements auftritt, kann jedoch die Hinzugabe von geringen Mengen eines dritten Legierungselements die Oxidbildung entscheidend beeinflussen („*third element effect*“) [50,51]. Für hochkomponentige Legierungssysteme, wie sie bei den in dieser Arbeit untersuchten CCAs auftreten, ist die thermodynamische Betrachtung entsprechend noch komplexer. Es ist eine Vielzahl an Oxidationsreaktionen denkbar, wodurch eine Vorhersage des Oxidationsverhalten allein anhand von thermodynamischen Daten erheblich eingeschränkt wird [52]. In Mischkristallen müssen nun außerdem die Aktivitäten der einzelnen Komponenten betrachtet werden, die sich gegenseitig beeinflussen [49]. Für die Oxidbildung auf Legierungen gilt ebenfalls $a_{M_xO_y} = 1$, allerdings $a_M < 1$, womit sich Gleichung (2) umschreiben lässt als [53]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln\left(\frac{1}{a_M^{2x/y} \cdot p_{O_2}}\right) \quad (4)$$

Nach Umstellen ergibt sich der Ausdruck:

$$RT \ln(p_{O_2}) = \Delta G^\circ - RT \ln\left(a_M^{2x/y}\right) \quad (5)$$

Dieser Ausdruck kann genutzt werden, um thermodynamische Stabilitäten von Oxidphasen für bestimmte Legierungszusammensetzungen zu berechnen. Die so berechneten Stabilitäten können sich erheblich von denen für reine Metalle unterscheiden [53]. Trotz der Einschränkungen sind thermodynamische Betrachtungen ein wichtiges Werkzeug zum

Verständnis des Oxidationsverhaltens komplexer Legierungen, da sie Zugang zur Eingrenzung möglicher Reaktionen geben.

Bezüglich der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs im System Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni sind die wichtigsten Phasen, die auftreten können, zusammen mit den möglichen Besetzungen in Tabelle 1 zusammengestellt [54–58]. Insbesondere in der Spinell-Struktur sind zahlreiche unterschiedliche Besetzungen vom Typ AB_2O_4 möglich. Hinzu kommt, dass viele der Oxidphasen erhebliche Löslichkeiten für andere Kationen aufweisen. So bilden beispielsweise $Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ [59] und $NiO - CoO$ [60] vollständig mischbare Systeme. Auch in Spinell-Typ-Oxiden sind nahezu beliebige Mischungen der Übergangsmetall-Kationen möglich [61].

Tabelle 1: Oxidphasen, die bei der Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs im System Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni auftreten können [54–58].

Kristallstruktur	Raumgruppe	Mögliche Besetzungen
Korund-Typ	$R\bar{3}c$	$Cr_2O_3, Fe_2O_3,$ gemischte Oxide $(Cr,Fe)_2O_3$
Spinell-Typ	$Fd\bar{3}m$	$Fe_3O_4, Co_3O_4,$ Oxide vom Typ $AB_2O_4,$ gemischte Oxide $(Fe,Cr,Co,Cu,Mn,Ni)_3O_4$
NaCl-Struktur	$Fm\bar{3}m$	$FeO, NiO, CoO, MnO,$ gemischte Oxide $(Fe,Ni,Co,Mn)O$
Bixbyit-Struktur	$Ia\bar{3}$	Mn_2O_3
Hausmannit-Struktur	$I4_1/amd$	Mn_3O_4
CuO-Struktur	$C2/c$	CuO
Cuprit-Struktur	$Pn\bar{3}m$	Cu_2O

2.2.2 Kinetische Beiträge in den frühen Oxidationsstadien

Wenngleich durch die Thermodynamik vorgegeben ist, welche Oxidphasen im Gleichgewicht stabil sind, kann es insbesondere in den frühen Oxidationsstadien starke kinetische Einflüsse auf die Oxidphasenbildung geben. Es ist möglich bzw. sogar wahrscheinlich, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht erst nach einiger Zeit einstellt und in den ersten Minuten bis Stunden der Oxidation Phasenbildung und -umwandlung von unterschiedlichen

Oxidphasen stattfinden, die nicht als thermodynamisch günstigste Phasen gelten [62,63]. Kristallstruktur und Zusammensetzung gebildeter Oxidphasen zeitlich auflösen und aufklären zu können, beispielsweise mit *in-situ* Methoden, trägt maßgeblich zum Verständnis des Oxidationsverhaltens der untersuchten Legierungen bei [62,63]. Ebenso ist es möglich, dass als thermodynamisch stabil vorhergesagte Phasen sich zunächst nicht bilden können, da die Verfügbarkeit der benötigten Legierungselemente nahe der Oberfläche nicht ausreicht bzw. die Keimbildung der Oxidphase energetisch ungünstig ist. So wurde für die frühen Oxidationsstadien von 316L bei Temperaturen unter 800 °C gezeigt, dass ausschließlich ein Korund-Typ-Oxid gebildet wird, obwohl MnCr_2O_4 Spinell-Typ-Oxid als thermodynamisch stabil vorhergesagt wird [47]. Dies wird auf kinetische Effekte zurückgeführt, da die Diffusion von Mn aus dem Grundwerkstoff und damit die Verfügbarkeit von Mn an der Oberfläche zunächst nicht ausreicht, um MnCr_2O_4 zu bilden [47].

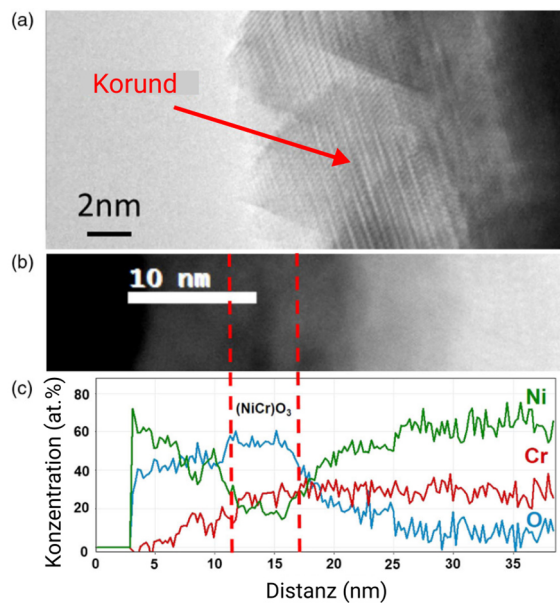


Abbildung 2: Ni-22Cr-6Mo nach kurzer *in-situ* Oxidation bei 700 °C in $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar O_2 nach Ref. [64]. Die TEM-Hellfeldaufnahme (a) zeigt Netzebenenabstände, die für ein Korund-Typ-Oxid charakteristisch sind. Eine TEM-HAADF-Aufnahme (b) mit dazugehörigem EELS-Linienprofil (c) zeigt eine Zusammensetzung von etwa NiCrO_3 im Korund-Typ-Oxid.

weisse Oxid in der Korund-Struktur mit einer Zusammensetzung von etwa NiCrO_3 nachgewiesen, weit abseits von Erwartungen im thermodynamischen Gleichgewicht [64]. Die Autoren schlagen für die Beobachtung einen Mechanismus vor, bei dem gelöste Atome von einer sich schnell bewegenden Oxidationsfront „eingefangen“ werden [64].

Kinetische Effekte in den frühen Oxidationsstadien können nicht nur beeinflussen, welche Oxidphasen gebildet werden, sondern auch mit welcher Zusammensetzung diese entstehen bzw. welche Konzentrationsgradienten auftreten. Als Beispiel wurde kürzlich die Theorie des „*nonequilibrium solute capture*“ präsentiert, die Beobachtungen in den frühen Oxidationsstadien von Ni-Cr-Mo-Legierungen (Abbildung 2), Ni-30Cr und CoCrFeNi aufgreift [44,64,65]. Die Autoren beobachten unerwartete Kombinationen von Oxidzusammensetzung und kristallographischer Phase, die außerhalb thermodynamischer Löslichkeitsgrenzen liegen [64]. Bei der Oxidation von Ni-22Cr-6Mo bei 700 °C in $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar O_2 wurde beispiels-

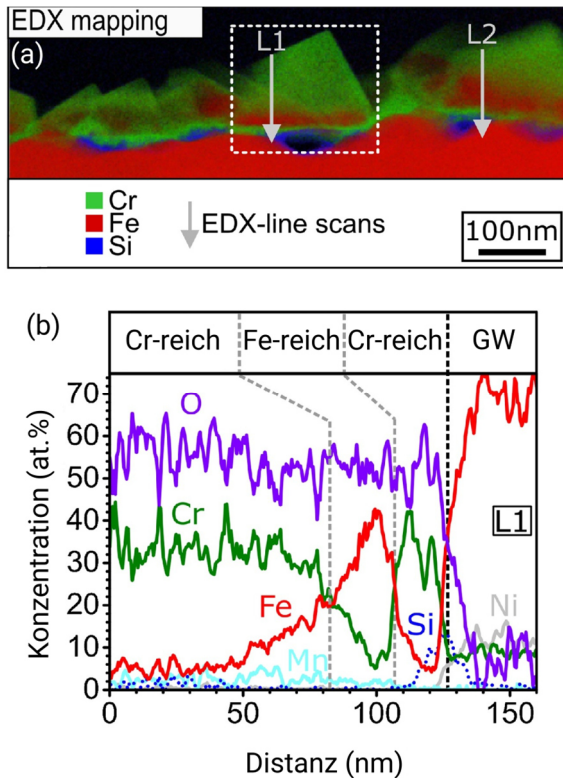


Abbildung 3: 316L nach Oxidation für 1 h bei 800 °C an Luft nach Ref. [46]. Innerhalb eines einzelnen Korund-Typ-Oxidkorns (a) sind im STEM-EDXS-Linienprofil (b) steile Cr-Fe-Konzentrationsgradienten auf kurzen Distanzen erkennbar.

Jedoch wurden in anderen Arbeiten auch innerhalb von Oxidphasen, die im thermodynamischen Gleichgewicht möglich sind, steile Konzentrationsgradienten nachgewiesen, die auf kinetische Effekte hinweisen. In den frühen Oxidationsstadien von 316L wurden in einzelnen Oxidkörnern der Korund-Struktur auf Distanzen von einigen zehn Nanometern steile Konzentrationsgradienten an den Übergängen von drei Lagen aus Cr-reichem, Fe-reichem und erneut Cr-reichem Oxid beobachtet (Abbildung 3). Da hierbei die Reaktionsfront im Innern des Oxids bzw. an der Oxidoberfläche liegt [47,66], lässt sich die Beobachtung durch „*nonequilibrium solute capture*“ nicht schlüssig erklären, da dort von einer Reaktionsfront an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff ausgegangen wird [64]. Das

Ausbleiben der Bildung eines Spinell-Typ-Oxids auf 316L wird auf Einflüsse der Keimbildung und die Stabilität der steilen Konzentrationsgradienten auf eine kinetische Hemmung zurückgeführt [46,47]. In einer weiteren Arbeit wurde für die frühen Oxidationsstadien von Fe-15Cr ein Mechanismus zur Erklärung der beobachteten Cr-Fe-Zweilagigkeit im natürlichen Oxid bei Raumtemperatur vorgeschlagen [67]. Die Autoren gehen davon aus, dass aufgrund von kinetischer Hemmung eine klassische Keimbildung einer kristallinen Oxidphase nicht stattfindet. Stattdessen schlagen sie vor, dass eine Übersättigung des Kristallgitters der Legierung mit bis zu 60 at.% O stattfindet, gefolgt von einer spinodalen Entmischung, die zu dem zweilagigen Oxid führt [67]. Dies wiederum steht im Widerspruch zu anderen Arbeiten, die sich mit Keimbildung und Wachstum der ersten Oxidphasen auf Fe-Cr-(Ni)-Legierungen befassen [68,69]. All diese diskutierten kinetischen Effekte, die den Oxidationsmechanismus von CCAs in den frühen Stadien beeinflussen können, müssen bei Charakterisierung der Oxidschichten und Interpretation der erlangten Ergebnisse zusätzlich zu thermodynamischen Beiträgen berücksichtigt werden. Gleichzeitig wird hierbei deutlich, dass viele Detailspekte noch ungeklärt sind und unterschiedliche Mechanismen in der

Literatur vorgeschlagen werden, die teilweise im Widerspruch miteinander zu stehen scheinen.

2.2.3 Bedeutung von Oxidmorphologie, -phasen und -zusammensetzung für die Schutzwirkung der Oxidschicht auf CCAs und Stählen

Bei der Entwicklung von oxidationsbeständigen Legierungen ist das Ziel stets, dass sich während der Oxidation eine dünne, gut anhaftende und langsam wachsende Oxidschicht bildet, die den Werkstoff vor weiterer Oxidation schützt. Da der Oxidationsprozess über Diffusion von Metall-Kationen nach außen und Sauerstoff-Anionen nach innen abläuft, stellt sich bei einer schützenden Oxidschicht ein diffusionskontrolliertes Wachstum ein, das zu einer mit der Zeit immer langsamer werdenden (parabolischen) Wachstumskinetik führt [49]. Je nach Werkstoff, Atmosphäre, Oxidationstemperatur und -dauer sowie weiteren Einflüssen kommt es jedoch häufig nicht zur Bildung einer schützenden, langsam wachsenden Oxidschicht. Mitunter kommt es zur Bildung von nicht schützenden Oxiden oder zum Abplatzen der Oxidschicht. Die Oxidmorphologie, die gebildeten Oxidphasen und ihre Zusammensetzung bestimmen gemeinsam das Oxidationsverhalten und damit die Schutzwirkung der Oxidschicht sowie die Kinetik der weiteren Oxidation und sollen im Folgenden für die relevanten Legierungssysteme konkreter dargestellt werden.

Bei der Oxidation von Cr-haltigen CCAs und Stählen wird die gewünschte Oxidphase in der Literatur häufig als ein Cr-reiches Korund-Typ-Oxid angegeben, da es zu einer langsam wachsenden, gut anhaftenden Oxidschicht führt [70–72]. Bei Co-Cr-Fe-Mn-Ni-CCAs bilden sich jedoch im Gegensatz zu Cr-haltigen Stählen häufig schnell wachsende Oxide mit geringer Schutzwirkung [70,73,74]. So wurde für die Oxidation bei 650 °C nach 1100 h beispielsweise eine Massenzunahme von ca. 3 mg/cm² für CoCrFeMnNi im Gegensatz zu <0,3 mg/cm² für den nichtrostenden Austeniten 304H festgestellt [70]. Die Oxidschicht der CCAs weist in vielen Fällen Poren auf, die den Transport von Sauerstoff aus der Atmosphäre begünstigen und die mechanische Stabilität der Oxidschicht herabsetzen [70,74]. Bei Temperaturen über 900 °C wurde sogar über das Abplatzen von Oxidschichten berichtet [74]. Insbesondere Mn-reiche Oxide in der Spinell-, Bixbyit- und Hausmannit-Struktur sind folglich ungeeignet, eine schützende Oxidschicht zu bilden [70,73,74].

Bei der Oxidation von Co-Cr-Cu-Fe-Ni-CCAs kann zudem das zweiphasige Gefüge und die damit einhergehende inhomogene Oxidmorphologie zu geringer Oxidationsbeständigkeit beitragen [75,76]. In zwei Untersuchungen zur Oxidation der Legierung CoCrCuFeNi für

Dauern von 100 h bis 500 h wurde eine bevorzugte Oxidation der Cu-reichen Zweitphase sowie die Bildung von CuO und Spinell-Typ-Oxiden mit geringer Schutzwirkung festgestellt [75,76]. So zeigte CoCrCuFeNi mit bis zu 3 mg/cm² nach 100 h bei 700 °C bis 900 °C die höchste Massenzunahme der untersuchten Co-Cr-Cu-Fe-Ni-(Al)-Legierungen [76]. Offen bleibt bisher, ob die nach langen Oxidationsdauern beobachteten Oxidphasen und deren Zusammensetzung bereits in den frühen Oxidationsstadien entsteht und wie weitere Legierungselemente das Oxidationsverhalten beeinflussen.

Im Verlauf der Oxidation können Prozesse der Phasenbildung bzw. -umwandlung selbst bei einer initial schützenden Oxidphase zum Versagen der schützenden Schicht und deutlich beschleunigter Oxidation führen. Wird in einer Legierung ein Element bevorzugt oxidiert, beispielsweise Cr bei Bildung von Cr₂O₃ in Cr-haltigen CCAs und Stählen, kann es zur Cr-Verarmung an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff kommen [77–80]. Ein ausreichender Transport von Cr durch Diffusion aus dem Grundwerkstoff in die Umgebung der Grenzfläche ist notwendig, um das Wachstum von Cr₂O₃ aufrechtzuerhalten. Kann dies nicht gewährleistet werden, kann es zur Bildung von Fe-reichen Spinell-Typ- und Korund-Typ-Oxiden kommen [77–80]. Dies resultiert in der Regel in einer inhomogenen Oxidmorphologie durch Bildung von Fe-reichen Oxidinseln und einer abrupten Zunahme der Oxidationsrate [77–80].

2.2.4 Einfluss ausgewählter Legierungselemente auf die Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs

Aufgrund der großen Vielfalt an möglichen CCA-Zusammensetzungen gibt es entsprechend viele Einflüsse auf das Oxidationsverhalten. Während der Einfluss einiger Legierungselemente, beispielsweise Cr, Mn und Al, bereits in einigen Arbeiten untersucht wurde, ist der Einfluss von Elementen wie Co, Fe und Cu bisher weitgehend unerforscht. Im folgenden Abschnitt wird eine Systematisierung zum aktuellen Stand des Wissens vorgenommen, die zunächst an die Elemente in Cr-haltigen Stählen anknüpft.

In der Mn-freien Legierung CoCrFeNi wurde die Bildung einer dünnen, gut anhaftenden Oxidschicht beschrieben [44,70,75,81]. Die Cr-reiche Oxidschicht wurde als Cr₂O₃ identifiziert [81] bzw. als bestehend aus einer inneren Cr₂O₃-Lage und einer äußeren Lage aus Fe/Co/Ni-reichem Spinell-Typ-Oxid [44,75]. Dies verdeutlicht den positiven Effekt von Cr auf die Oxidationsbeständigkeit von CCAs, da Cr in CoCrFeNi die höchste Sauerstoffaffinität besitzt [82] und schützendes Korund-Typ-Oxid bilden kann. Bei Cr-Gehalten über

30 at.% kann es jedoch zur Bildung einer BCC-Phase in der Legierung kommen, die die Oxidationsbeständigkeit herabsetzt [83]. Insgesamt ergeben sich folglich deutliche Parallelen zum Einfluss von Cr auf das Oxidationsverhalten von 3d-Übergangsmetall-CCAs und Cr-haltigen Stählen. Mn-reiche CCAs, wie die einphasige Cantor-Legierung CoCrFeMnNi, gehören zu den am häufigsten untersuchten Legierungen im Hinblick auf ihr Oxidationsverhalten [70,73,74,84–90]. Hier zeigen sich ebenfalls phänomenologische Parallelen zu Stählen bezüglich des Einflusses von Mn. Bei Wärmebehandlung wird Mn rasch bzw. bevorzugt oxidiert und ein hoher Mn-Gehalt führt zur Bildung von schlecht schützenden Oxidphasen. Konkret wurden Mn-reiche Oxide in der Spinell-, Hausmannit-, und Bixbyit-Struktur nachgewiesen [70,73,74,84–90]. Auf Stählen mit Mn-Gehalten < 2 Gew.% wurden meist nur Korund- und Spinell-Typ-Oxide beobachtet [47,80,91], während Oxide in der Bixbyit-Struktur erst bei Mn-Gehalten > 6 Gew.% auftraten [91]. Für CoCrFeMnNi wurden mehrlagige Oxidschichten mit einer Cr-reichen inneren und einer Mn-reichen äußeren Lage beobachtet [73,90,92]. Die Cr-reiche Lage, die als Cr₂O₃ identifiziert wurde, ist trotz des hohen Cr-Gehalts von 20 at.% in der Legierung nicht ausreichend, um die starke Diffusion von Mn nach außen und anschließende Oxidation zu unterbinden [73,90,92]. Dies ist konsistent mit Studien zur Diffusion in Cr₂O₃, bei denen ein deutlich höherer Diffusionskoeffizient von Mn im Vergleich zu Fe, Cr und Ni dokumentiert ist [93,94]. Die Bildung Mn-reicher Oxide führt zu einer ca. 10- bis 30-mal höheren Massenzunahme von CoCrFeMnNi im Vergleich zu CoCrFeNi bei vergleichbaren Oxidationsbedingungen [70,81].

Einige Arbeiten haben das Oxidationsverhalten von 3d-Übergangsmetall-CCAs mit etablierten Werkstoffen wie Ni-Basis-Legierungen und austenitischen Stählen verglichen [70,95]. Diese Vergleiche sind jedoch häufig dominiert von den großen Unterschieden im Mn-Gehalt (z. B. 20 at.% Mn in CoCrFeMnNi und 2 at.% Mn im rostfreien Austeniten 304) sowie im Cr-Gehalt (z. B. 33 at.% Cr in CoCrNi und 19 at.% Cr in 304) [70,95]. Aussagen zu einem möglichen Einfluss der erhöhten Komplexität der Legierung auf das Oxidationsverhalten können somit nur schwer getroffen werden.

In zahlreichen Untersuchungen wurde der Einfluss von Si [90,96] oder Al [90,97–102] auf das Oxidationsverhalten von 3d-Übergangsmetall-CCAs untersucht. Ein erhöhter Si-Gehalt führt zu einer höheren Oxidationsbeständigkeit durch die Bildung einer dünnen Oxidschicht aus Cr₂O₃ und SiO₂ [90,96]. Die Massenzunahme nach Oxidation an Luft für 48 h bei 700 °C sinkt beispielsweise von 0,16 mg/cm² für CoCrFeNi auf 0,08 mg/cm² für CoCrFeNiSi [96].

Das Hinzufügen von Al führt ebenfalls zu einer erhöhten Oxidationsbeständigkeit in Verbindung mit der Bildung einer dünnen Al_2O_3 -Oxidschicht [90,97–102]. Beide Aspekte sind im Prinzip analog zu den Beobachtungen an Cr-haltigen Stählen mit Si bzw. Al [103–105]. Si- und Al-Gehalte im Bereich von 20 at.% führen bei CCAs allerdings dazu, dass anstatt eines einphasigen FCC-Mischkristalls ein mehrphasiges Gefüge, bestehend aus FCC-, BCC- und B2-Phasen, entsteht [96,97,101]. Dies wiederum beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Legierung und geht in der Regel mit einer Herabsetzung der Duktilität einher [106,107].

Der Einfluss von Cu auf die Oxidationsbeständigkeit von 3d-Übergangsmetall-CCAs wird anscheinend vergleichsweise stark durch das Gefüge bestimmt, da ein hoher Cu-Anteil ab ca. 10 at.% in Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni-CCAs in der Regel mit der Bildung eines zweiphasigen Gefüges einhergeht. Hierbei bildet sich bei CoCrCuFeNi eine Cu-reiche sowie eine Cu-arme FCC-Phase [75,76,97,108]. Während der Wärmebehandlung kommt es zur bevorzugten Oxidation der Cu-reichen Phase. Dies führt zu einer inhomogenen Oxidmorphologie, da die Oxidation entlang der Cu-reichen, interdendritischen Bereiche ins Material fortschreitet [75,76,97,108]. An der Oberfläche wird auf der Cu-armen Phase die Bildung von einer dünnen Cr_2O_3 -Schicht beobachtet, während deutlich dickere Schichten bestehend aus CuO und Fe/Co/Cr-reichem Spinell-Typ-Oxid auf der Cu-reichen Phase wachsen [76,97]. Insofern sollte die Bedeutung von Cu für die Oxidationsbeständigkeit differenzierter betrachtet werden. Einerseits scheint auch bei geringen Cu-Gehalten durchaus die Bildung einer schützenden Korund-Typ-Oxidschicht stattfinden zu können, wie es in der Literatur für Cu-haltige Stähle bis ca. 3 at.% Cu dokumentiert ist [109,110]. Andererseits führt Cu ab Gehalten von ca. 10 at.% zu einer erheblichen Herabsetzung der Oxidationsbeständigkeit der Legierung aufgrund der Cu-reichen Zweitphasen und Bildung von schnell wachsenden, Cu-reichen Oxiden. Der ambivalente Einfluss von Cu wird z. B. auch durch eine Untersuchung untermauert, bei der im Vergleich von CoCrFeMnNi mit CoCrCuFeNi bei Temperaturen von 600 – 800 °C eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit der Cu-haltigen CCA festgestellt wurde [97]. Hervorzuheben ist aber auch, dass außerhalb des Systems CoCrCuFeNi der Einfluss von Cu auf die Oxidation bisher kaum untersucht ist. Bekannt ist, dass die Gefüge Cu-haltiger CCAs aufgrund von Flüssigphasenentmischung, Ausscheidungsbildung sowie Bildung intermetallischer Phasen sehr komplex sind [42,111,112]. Es ist zu vermuten, dass die daraus resultierenden Gefüge einen deutlichen Einfluss auf das Oxidationsverhalten haben werden. Hierzu liegen aber bisher keine detaillierten Forschungs-

ergebnisse vor. Daher kann die Eignung von Cu-haltigen CCAs zum Einsatz im Zusammenhang mit hohen Temperaturen bisher nicht belastbar eingegrenzt werden.

Für die Betrachtung des Einflusses des Co-Gehalts in 3d-Übergangsmetall-CCAs auf das Oxidationsverhalten ist es zunächst wichtig zu berücksichtigen, dass mit Blick auf vielversprechende mechanische Eigenschaften ein vergleichsweise großer Konzentrationsbereich von 0 bis 45 at.% im Zentrum des aktuellen Forschungsinteresses steht [12,21,113,114]. Folglich sollte auch das Oxidationsverhalten in einem großen Konzentrationsbereich von Co erforscht werden. Co wird in der Beforschung der mechanischen Eigenschaften von CCAs häufig durch Fe ersetzt [113,114]. Trotzdem ist der Einfluss von Co bzw. Fe auf das Oxidationsverhalten von CCAs bisher weitgehend unerforscht. Zhang *et al.* berichten von einem geringen Einfluss von Co auf die Oxidationsbeständigkeit von $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ -Pulver bei 700 °C [115]. Allgemeingültige Schlüsse lassen sich aus der Arbeit aber zunächst nicht ableiten, da mehrere FCC- und BCC-Phasen vor der Oxidation sowie ein hoher Cu-Gehalt vorliegen [115]. Der Einfluss von Fe auf die Oxidation wurde im Vergleich von CoCrNi mit CoCrFeNi bei 750 °C und 950 °C untersucht [81]. Die Autoren berichten für beide Legierungen von der Bildung einer Cr-reichen Korund-Typ-Oxidschicht. Nach 150 h bei 750 °C ist die Massenzunahme von CoCrFeNi mit 0,06 mg/cm² nur etwa halb so groß wie die von CoCrNi, während nach Oxidation bei 950 °C CoCrFeNi mit ca. 0,32 mg/cm² eine höhere Massenzunahme aufweist als CoCrNi [81]. In den untersuchten Legierungen sind jedoch Y-Ti-haltige Oxidpartikel sowie Cr₂₃C₆-Karbide enthalten, die die Oxidation entscheidend beeinflussen [81]. Dies erschwert die Ableitung allgemeiner Schlüsse über den Einfluss des Co- bzw. Fe-Gehalts auf die Oxidation.

2.3 Methodische Herausforderungen bei der Analyse früher Oxidationsstadien

Für die Untersuchung früher Oxidationsstadien ergeben sich besondere Herausforderungen für eine Charakterisierung zur Erlangung belastbarer Ergebnisse. Diese ergeben sich aus den zu klärenden Aspekten (Morphologie, Elementverteilung und Oxidphasen) in Kombination mit den teilweise ausgesprochen kleinen Dimensionen der Oxidschichten. Hierfür werden örtlich und zeitlich besonders hochauflösende Methoden benötigt, die für die geringen Schichtdicken und kurzen Oxidationsdauern geeignet sind.

2.3.1 Lokale und flächige Analyse von Oxidphasen und -zusammensetzung

Die Dicke der Oxidschichten, die auf Legierungen in den frühen Oxidationsstadien entstehen, ist entscheidend für die Wahl der geeigneten Charakterisierungsmethoden. Ausgangspunkt für die Oxidation bei erhöhten Temperaturen bildet das natürliche Oxid, das sich bei Raumtemperatur an Luft auf der Werkstoffoberfläche bildet. Literaturberichten zufolge liegt die Dicke der natürlichen Oxidschicht im Bereich von 1 nm bis 2 nm für CoCrFeMnNi [116] und Ni-Basis-Legierungen [117] sowie bei ca. 5 nm für 316L [118] und Fe-13Cr [119]. Nach Oxidation für ≤ 1 h bei 400 °C bis 500 °C liegen typische Oxidschichtdicken im Bereich ≤ 20 nm [44,120]. Für diese Arbeit ist die minimale Schichtdicke nach Oxidation daher im Bereich ≤ 20 nm zu erwarten. Im Kontrast dazu entstehen bei höheren Temperaturen bis 800 °C auf 3d-Übergangsmetall-CCAs bei Oxidationsdauern im Bereich von 48 h bis 100 h bereits Schichtdicken bis zu einigen zehn Mikrometern [73,76]. Dies stellt folglich die obere Grenze der in dieser Arbeit zu erwartenden Schichtdicken dar, da die untersuchten Oxidationsdauern in der Regel darunter liegen werden. Als zusätzliche Herausforderung kommt hinzu, dass je nach Gefüge und Oxidationsverhalten inhomogene Oxidmorphologien zu erwarten sind, bei denen dünne und dicke Bereiche auf derselben Probe gleichzeitig und nebeneinander vorliegen [76,97]. Bei der Wahl der Methoden und Interpretation der Ergebnisse ist außerdem zu berücksichtigen, dass, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, in den frühen Stadien Oxide mit steilen Konzentrationsgradienten innerhalb einer Phase [46,47] sowie Ungleichgewichtsphasen entstehen können, bei denen die Kombination von kristallographischer Phase und Zusammensetzung nicht derjenigen im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht [44,64]. Es ist also erforderlich, kristallographische Phasen und Oxidzusammensetzungen getrennt voneinander zu bestimmen, anstatt beispielsweise von der Identifikation eines Korund-Typ-Oxids auf einem Cr-reichen Grundwerkstoff darauf zu schließen, dass reines Cr_2O_3 vorliegt. Aufgrund jüngster Ergebnisse in der Literatur an austenitischen Stählen muss die Bildung reiner Oxide sogar als unwahrscheinlich betrachtet werden [46,47]. Die Charakterisierung unter Berücksichtigung aller genannten Aspekte erfordert also eine geschickte Kombination von komplementären Methoden, die zugleich allgemeingültige Aussagen erlauben, die für den Probenzustand als Ganzes repräsentativ sind, als auch lokal höchste Auflösung ermöglichen. Dies betrifft zugleich die kristallographischen Oxidphasen sowie Elementverteilungen im Oxid.

Für die flächige Analyse von Oxidphasen kommt vor allem die Methode der Röntgenbeugung (XRD) in Frage. Für die Anwendung von XRD auf Oxidschichten muss jedoch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung berücksichtigt werden. Je nach untersuchtem Werkstoff und Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegen typische Eindringtiefen in einer Bragg-Brentano-Geometrie bei mehreren bis zu einigen zehn Mikrometern [121,122]. Die Messanordnung im streifenden Einfall (GI-XRD), bei der ein flacher Einfallswinkel der Röntgenstrahlung während der Messung fixiert wird, ermöglicht es, deutlich mehr gebeugte Intensität von oberflächennahen Schichten im Vergleich zum Substrat einzusammeln und, bei genauem Vorgehen, auch Oxidschichten im Nanometerbereich zu analysieren [121]. GI-XRD wurde bereits erfolgreich für eine flächige Phasenanalyse an Oxidschichten <100 nm auf 316L genutzt [46,47]. Die Messung von Schichten im Bereich von 10 nm bis 100 nm Dicke erfordert allerdings eine stabile Justage und lange Messzeiten von vielen Stunden, um ausreichende Intensität einzusammeln. Daher ist die Anwendung von GI-XRD auf solch dünne Schichten nach bisherigem Stand der Technik an der Grenze des Möglichen.

Als Methoden für eine lokale Phasenanalyse von Oxidschichten kommen Raman-Spektroskopie [123,124] und Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an Oxidschichten im Querschliff [124,125] in Frage. Für Oxidschichten mit Korngrößen <100 nm, wie sie für die frühen Oxidationsstadien der CCAs zu erwarten sind, ist die Auflösung von Raman-Spektroskopie und EBSD allerdings nicht ausreichend, weshalb Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als Methode mit höchster Auflösung in Frage kommt [46,126]. Insbesondere die Nutzung von TEM mit Feinbereichs- bzw. Nanostrahlbeugung ermöglicht die eindeutige Phasenidentifikation auch bei Oxidschichten mit Dicken im Nanometerbereich [46,126]. Die erhaltenen Beugungsbilder können mit geeigneter Software indiziert und gegensimuliert werden, um einen eindeutigen Nachweis der Kristallstruktur zu erbringen [46,126,127]. Diese Arbeiten sind jedoch mit vergleichsweise hohem Aufwand bezüglich Kosten, Zeit und Probenpräparation verbunden, wodurch die Anwendung beschränkt bleiben muss. Die Untersuchung dünner Oxidschichten auf Werkstoffoberflächen mit TEM stellt zudem besondere Herausforderungen an die Probenpräparation, da die eingebrachte Energie bei Nutzung von Ionenstrahlen dünne Oxidschichten in Ihrer Struktur schädigen bzw. sogar ungewollt abtragen kann. Mithilfe von oberflächen-erhaltender Zielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB) ist es möglich, Positionen auf der Probenoberfläche mit bestimmten morphologischen Charakteristika für die TEM-Analyse auszuwählen und elektronentransparente TEM-Proben herzustellen [128].

Als Methode zur flächigen Analyse der Oxidzusammensetzung kommt Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) in Frage, bei der die Probenoberfläche auf einer Fläche von mehreren Quadratmillimetern lagenweise abgetragen und die Zusammensetzung als Konzentrationsprofil analysiert wird. Die Methode besticht durch kurze Messzeiten in Verbindung mit hoher Tiefenauflösung, die es erlaubt, selbst in Oxidschichten mit Dicken im Bereich von 10 nm Mehrlagigkeiten aufzulösen [47,129]. GD-OES wurde bereits erfolgreich zur Analyse von Oxidschichten auf CCAs [81], 316L [47] und NiTi [129] eingesetzt. Für eine lokale Charakterisierung der Oxidzusammensetzung kommen je nach benötigter Auflösung unterschiedliche Methoden in Frage. An Oxidschichten mit Dicken von einigen Mikrometern und mehr werden typischerweise Querschliffe angefertigt, die anschließend mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver bzw. wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS bzw. WDXS) analysiert werden [49]. Bei Schichtdicken unter 1 μm ist die Auflösung im REM allerdings in der Regel nicht ausreichend, um mögliche Mehrlagigkeiten der Oxidschicht aufzulösen. Auch hier gibt es durch die vielseitige Methode der TEM die Möglichkeit zur hochauflösenden Charakterisierung. Durch den Einsatz von Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) in Verbindung mit EDXS ist es möglich, höchste Auflösung zu erreichen, die die Analyse von Oxidschichten im Bereich von 10 nm bis 100 nm ermöglicht [44,47,130]. In der Literatur wurden zur Analyse dünner Oxidschichten außerdem unter anderem Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [116], Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) [131,132] und Atomsondentomographie (APT) [133,134] eingesetzt, die alle ebenfalls anspruchsvoll, zeit- und kostenintensiv sind. Hierbei erfolgt die Messung bei XPS und ToF-SIMS auf der Probenoberfläche zwar lokal, eine Auswahl bestimmter zu untersuchender Bereiche ist aber häufig nicht möglich.

Nach Abwägung der dargestellten Vor- und Nachteile sowie der benötigten Kombination von höchster Auflösung und repräsentativen, flächigen Messungen wird eine Kombination von Methoden für die vorliegende Arbeit ausgewählt, die der erwartbaren Herausforderung der stark unterschiedlichen Oxidschichtdicken und inhomogenen Morphologien begegnet und mit der die frühen Oxidationsstadien von CCAs detailliert charakterisiert werden können. Als flächige Charakterisierungsmethoden werden (GI-)XRD und GD-OES eingesetzt. Dickere Oxidschichten ($> 1 \mu\text{m}$) werden anhand von Querschliffen mit REM analysiert. TEM wird als hochauflösende Charakterisierungsmethode für Oxidzusammen-

setzung und Oxidphasen eingesetzt. Da TEM eine zeit- und kostenintensive Methode ist, werden hierfür entscheidende Probenzustände ausgewählt.

2.3.2 Möglichkeiten zur *in-situ* Untersuchung früher Oxidationsstadien

Während der frühen Oxidationsstadien laufen mitunter bereits in der ersten Stunde komplexe Mechanismen der Phasenbildung, -umwandlung und des Oxidwachstums ab [44,47,62,63]. Die Bildung und Umwandlung von Oxidphasen sind an oxidierten Proben im Nachhinein allerdings nur begrenzt nachvollziehbar. Zugang zu dieser Fragestellung können *in-situ* Untersuchungen bieten, durch die beispielsweise die Phasenbildung und -umwandlung während der Hochtemperaturoxidation unmittelbar verfolgt werden können. Konkret wurden bisher zur Untersuchung der Phasenbildung bei der Oxidation *in-situ* Untersuchungsmethoden wie TEM, APT und XRD angewendet. Die jeweiligen Möglichkeiten und Grenzen werden im Folgenden kompakt zusammengefasst.

Ein möglicher Ansatz ist es, lokal hochauflösende Verfahren zur *in-situ* Untersuchung von Oxidschichten zu nutzen. Dies wurde beispielsweise für CCAs mittels TEM [135], APT [45] oder Rastertunnelmikroskopie (STM) [69] durchgeführt. In diesen Studien konnten Oxidschichten bereits in den ersten Minuten sowie bei Dicken von wenigen Nanometern untersucht werden, wodurch wertvolle Informationen wie die lokale Keimbildung, das Auftreten lokaler Ordnungsphänomene und die Bildung metastabiler Oxide zugänglich wurden [45,69,135]. Für die vorliegende Fragestellung, die die prinzipielle Klärung von Phasenbildung und Reihenfolge auftretender Oxidphasen umfasst, sind diese Details fraglos wertvoll. Von übergeordneter Bedeutung werden aber zunächst belastbare Aussagen gesehen, die aus flächigen Messungen generiert werden. Aufgrund der Vielzahl an beteiligten Elementen besteht sonst die Gefahr, dass einzelne lokal begrenzte Phänomene überbewertet bzw. andere nicht erkannt werden. Zudem sind die genannten Verfahren häufig auf Temperaturen ≤ 400 °C limitiert [45,69,135].

Mit flächigen *in-situ* XRD-Messungen bei hohen Temperaturen bis 1000 °C kann die Phasenbildung während der Oxidation untersucht werden [136,137]. In laborbasierten Messaufbauten ist dies aber auf Zeiten und Temperaturen begrenzt, bei denen Oxidschichten mit Dicken von einigen Mikrometern entstehen [136,137], damit ausreichend gebeugte Intensität eingesammelt werden kann. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schichtdicken im Nanometerbereich sind in laborbasierten GI-XRD-Aufbauten Messzeiten von bis zu 24 h für eine Messung nötig, wodurch es unmöglich ist, damit die frühen Oxidationsstadien

innerhalb der ersten Stunde zu charakterisieren. Synchrotron-Röntgenstrahlung mit besonders hoher Brillanz ermöglicht es, Vorgänge, die bereits in den ersten Sekunden der Hochtemperaturoxidation ablaufen, zu untersuchen und die Phasenbildung und -umwandlung *in-situ* zu verfolgen [62,63,132,138]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Phasenbildung in den frühen Oxidationsstadien von CCAs daher mit Synchrotron-GI-XRD am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg untersucht.

2.4 Zielstellung

Die intensive Erforschung der vielversprechenden mechanischen Eigenschaften von 3d-Übergangsmetall-CCAs ist bereits weit vorangeschritten. Im Gegensatz dazu sind viele Fragen bezüglich des Oxidationsverhaltens bei mittleren und hohen Temperaturen bisher ungeklärt, beispielsweise zu möglichen Einflüssen von Zusammensetzung, Konfigurationsentropie und Gefüge. Die vorliegende Arbeit knüpft an diese Situation an, mit dem Ziel, das Oxidationsverhalten exemplarisch anhand von zwei der wichtigsten Legierungssysteme detailliert zu untersuchen und grundlegende Zusammenhänge aufzudecken. Im System Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si („Co-System“), das eine Brücke zwischen den besonders häufig untersuchten Co-Cr-Fe-Ni-Legierungen sowie den etablierten nichtrostenden austenitischen Stählen bildet, sind insbesondere mögliche Einflüsse von Legierungszusammensetzung, Konfigurationsentropie und Gefüge auf das Oxidationsverhalten bisher ungeklärt. Im System Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni („Cu-System“), in dem durch den Cu-Gehalt gezielt Mehrphasigkeit und Ausscheidungsbildung eingestellt werden kann, bestehen offene Fragen bezüglich der erwartbaren komplexen Verknüpfung bzw. Wechselwirkung von Zusammensetzung, Phasenbildung in der Legierung und dem Oxidationsverhalten. Das Hauptaugenmerk der Arbeit an den beiden Legierungssystemen wird auf die Erforschung der frühen Stadien der Oxidation gelegt. Die sich zuerst bildenden Oxidphasen stellen häufig entscheidende Weichen für das Langzeitoxidationsverhalten. Exemplarisch sollen für ausgewählte Proben auch längere Oxidationsdauern untersucht werden, um eine Brücke zwischen frühen und späten Stadien der Oxidation zu schlagen. Folgende Forschungsfragen sind in der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse:

- Wie beeinflusst die Legierungszusammensetzung die frühen Oxidationsstadien im Co-System? Welchen Einfluss haben insbesondere die Elemente Co und Fe?

- Existiert ein nachweisbarer Einfluss einer erhöhten Komplexität der Legierung bzw. Konfigurationsentropie bei gleichbleibenden Anteilen der bevorzugt oxidbildenden Elemente Cr, Mn und Si auf das Oxidationsverhalten im Co-System?
- Wie ist die temperatur- und zusammensetzungsabhängige Reihenfolge der ersten sich bildenden Oxidphasen im Co-System?
- Welche thermodynamischen und/oder kinetischen Beiträge dominieren die frühen Stadien der Oxidation der CCAs?
- Wie beeinflusst die Legierungszusammensetzung Phasenbildung und Gefüge im Cu-System?
- Wie wirken sich Phasenbildung und Gefüge im Cu-System auf das Oxidationsverhalten aus? Welche Bedeutung ist möglichen Cu-reichen und Cu-armen Phasen bezüglich der Oxidationsbeständigkeit dieser CCAs beizumessen?

Zur Beantwortung der oben genannten Fragen werden die komplexen Legierungen in den beiden Systemen durch Levitationsschmelzen aus den reinen Ausgangselementen hergestellt und anschließend zu Blechen verarbeitet. Begleitend zur thermomechanischen Verarbeitung werden Phasenbildung und Gefüge erfasst. Durch gezielte Oxidation bei mittlerer (400 °C) und hoher (800 °C) Temperatur an Luft sollen Proben oxidiert werden. Die entstehenden Oxidschichten werden detailliert hinsichtlich Oxidmorphologie und -dicke, Oxidphasen und Elementverteilung erforscht, um Zugang zum Oxidationsverhalten zu erhalten. Aufgrund der großen Spannbreite der Oxidationstemperatur (400 °C bis 800 °C) und -dauer (1 h bis 120 d) ergibt sich methodisch die besondere Herausforderung, dass Oxidschichten mit Dicken von nur wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern entstehen können. Die Untersuchung der nanoskaligen Oxidschichten erfordert den Einsatz moderner, hochauflösender Charakterisierungsmethoden. In der vorliegenden Arbeit werden dafür insbesondere Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und Glimmentladungsspektroskopie genutzt und die Ergebnisse mit thermodynamischen Berechnungen anhand der CALPHAD-Methode gezielt kombiniert und verglichen. Für die *in-situ* Untersuchung der Bildung von Oxidphasen innerhalb der ersten Stunde der Oxidation sollen zudem Versuche mit brillanter Synchrotron-Strahlung durchgeführt werden. Die Ergebnisse der umfangreichen experimentellen Charakterisierung und thermodynamischen Berechnungen sollen genutzt werden, um wesentlichen Aspekte für die Oxidation von 3d-Übergangsmetall-CCAs zu identifizieren und herauszuarbeiten.

3 Materialien und Methoden

3.1 Legierungsherstellung, Charakterisierung von Ausgangsgefüge und -phasen und Oxidationsexperimente

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Legierungen aus zwei Legierungssystemen (Co-System und Cu-System) im Labormaßstab hergestellt und zu Blechen verarbeitet. Begleitend zur Herstellung und Verarbeitung wurden Phasenbildung und Gefüge in den Legierungen charakterisiert. Die hergestellten Proben wurden anschließend durch eine gezielte Glühbehandlung an Luft bei 400 °C bzw. 800 °C oxidiert.

3.1.1 Erschmelzen der Legierungen, Verarbeitung zu Blechen und Präparation der Probenoberfläche

Die Legierungsherstellung erfolgte durch Induktionsschmelzen im Kaltwand-Levitationstiegel unter Argon-Atmosphäre (99,999 Vol.-% Reinheit). Proben mit jeweils ca. 40 g wurden aus den reinen Elementen erschmolzen. Hierbei wurden Cr, Cu, Fe und Ni mit 99,99 % Reinheit, Mn mit 99,91 % Reinheit, Si mit 99,9 % Reinheit und Co mit 99,8 % Reinheit verwendet. Die erhaltenen Proben wurden mindestens einmal im Tiegel gewendet und anschließend erneut aufgeschmolzen, um ein vollständiges Aufschmelzen aller Bestandteile und eine optimale Durchmischung in der Schmelze zu gewährleisten.

Die Zusammensetzungen der hergestellten Legierungen im Co-System sind in Tabelle 2 zusammengefasst und es wird eine verkürzte Bezeichnung für jede Legierung eingeführt. Bei der Auswahl der Zusammensetzungen wurden unterschiedliche Aspekte berücksichtigt, um die formulierten Fragestellungen der vorliegenden Arbeit beantworten zu können. Die Zusammensetzung mit dem höchsten Co-Gehalt („26Co“) ähnelt den in der Literatur beschriebenen häufig untersuchten äquiatomaren CoCrFeNi-Legierungen und fällt mit einer Konfigurationsentropie von $1,5 R$ unter eine der gängigen Definitionen für HEAs [18]. Durch Verringerung des Co-Gehalts und Erhöhung des Fe-Gehalts wird schrittweise die Komplexität der Legierung bzw. die Konfigurationsentropie gesenkt und die Brücke zu austenitischen Stählen geschlagen. Als Referenz wurde der nichtrostende Austenit 316L (X2CrNiMo17-12-2, Werkstoffnummer 1.4404) als ein etablierter Werkstoff ebenfalls untersucht. Hierfür wurde ein kommerziell erhältlicher Austenit 316L der Firma Outokumpu Nirosta GmbH bezogen und verwendet. Besonders hervorzuheben ist, dass alle in dieser Arbeit erschmolzenen CCAs im Co-System die gleichen Anteile der Elemente Cr, Mn und

Si wie 316L beinhalten, da diesen Elementen als bevorzugte Oxidbildner ein besonders großer Einfluss auf das Oxidationsverhalten beizumessen ist. Somit wird die Untersuchung des Einflusses einer erhöhten Komplexität bzw. Konfigurationsentropie sowie der Bestandteile Co und Fe auf die Oxidation unabhängig vom Gehalt von Cr, Mn und Si ermöglicht.

Tabelle 2: Nominelle Zusammensetzung (in at.%) und Konfigurationsentropie der hergestellten CCAs im Co-System (Einwaage) sowie von Edelstahl 316L (entsprechend Datenblatt).

Legierung	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	Si	Mo	ΔS_{mix}
26Co	25,9	19,3	25,9	25,9	2,0	1,0	-	1,5 R
13Co	12,9	19,3	38,9	25,9	2,0	1,0	-	1,4 R
7Co	6,5	19,3	45,3	25,9	2,0	1,0	-	1,3 R
0Co	-	19,3	51,8	25,9	2,0	1,0	-	1,1 R
316L	-	19,3	64,8	11,4	2,0	1,0	1,5	1,0 R

Für die Untersuchung des Cu-Systems, bei der der Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf Phasen- und Gefügebildung sowie Oxidation im Vordergrund steht, wurde als Ausgangspunkt die sechskomponentige äquiatomare Legierung CoCrCuFeMnNi („CCA-6“) verwendet. Durch Auslassen von jeweils einem Legierungselement ergeben sich sechs fünfkomponentige äquiatomare Zusammensetzungen, beispielsweise CrCuFeMnNi („Co-freie CCA“) durch Auslassen von Co, die in Tabelle 3 mit jeweils einer verkürzten Benennung zusammengefasst sind. Somit kann der Einfluss einzelner Legierungselemente isoliert und erforscht werden.

Wie später beschrieben, wurde trotz erheblicher Anstrengungen deutlich, dass die weitere Verarbeitung der Cu-haltigen, aber Co-freien und Ni-freien CCAs aufgrund eines stark inhomogenen Gussgefüges nicht aussichtsreich sein würde. Diese Legierungen wurden daher ausschließlich im Gusszustand charakterisiert. Die weiteren Legierungen wurden mit einer jeweils angepassten Wärmebehandlung weiterverarbeitet. Hierfür wurden die CCAs im Co-System für 24 h bei 1200 °C in einem gasdichten Ofen (Centorr Vacuum Industries) unter Ar-Atmosphäre gegläht. CCA-6, die Cr-freie, Cu-freie und Mn-freie CCA wurden nach Auftragen einer MgO-basierten, gasdichten Beschichtung [139] zur Unterdrückung von Oxidation für 72 h bei 900 °C im Muffelofen (Linn High Therm) an Luft wärmebehandelt und in Wasser abgeschreckt. Die Fe-freie CCA wurde im Quarzrohr unter

Ar-Atmosphäre für 4 h bei 1000 °C gegläht und in Wasser abgeschreckt. Die Temperaturen wurden jeweils so gewählt, um die Bildung spröder intermetallischer Phasen sowie ein Aufschmelzen der Cu-reichen Phase zu verhindern.

Tabelle 3: Nominelle Zusammensetzung (in at.%) der hergestellten CCAs im Cu-System (Einwaage).

Legierung	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
CCA-6	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Co-freie CCA	-	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Cr-freie CCA	20,0	-	20,0	20,0	20,0	20,0
Cu-freie CCA	20,0	20,0	-	20,0	20,0	20,0
Fe-freie CCA	20,0	20,0	20,0	-	20,0	20,0
Mn-freie CCA	20,0	20,0	20,0	20,0	-	20,0
Ni-freie CCA	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	-

Durch unidirektionales Kaltwalzen mit Zwischenglühschritten zur Rekristallisation wurden die hergestellten Legierungen zu Blechen umgeformt (Abbildung 4). Ein letzter Walzschritt auf die finale Dicke von 1 mm wurde mit einem Umformgrad von 40 % bis 55 % für das Co-System und 50 % bis 70 % für das Cu-System durchgeführt. Das 316L-Blech wurde ebenfalls mit einem Umformgrad von 50 % verformt. Da für austenitische Stähle bekannt ist, dass ein verformtes Gefüge zu einer gleichmäßigeren Oxidschicht führt [71,110,140], wurde der Schwerpunkt auf Oxidationsversuche an verformten Proben gelegt.



Abbildung 4: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Probenherstellung: Die mittels Levitationsschmelzen aus den reinen Materialien hergestellten Legierungen wurden durch Kaltverformung zu Blechen verarbeitet, aus denen Proben ausgeschnitten wurden.

Im Anschluss an die Herstellung von Blechen aus den jeweiligen Legierungen wurden mit einem CO₂-Laser Proben mit Dimensionen von 10 mm × 10 mm ausgeschnitten. Die Oberfläche der ausgeschnittenen Proben wurde durch Schleifen mit SiC-Schleifpapier bis zu 1200er Körnung und anschließender Politur mit polykristalliner Diamantsuspension der Korngrößen 9 µm, 3 µm und 1 µm spiegelblank poliert. Nach der Politur wurden die Proben im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigt und an Luft getrocknet.

3.1.2 Charakterisierung von Gefüge und Legierungsphasen vor der Oxidation

Der Ausgangszustand der hergestellten Legierungen wurde hinsichtlich Gefüge, Phasen und Zusammensetzung begleitend zur Legierungsverarbeitung detailliert charakterisiert. Dies ermöglicht es, den Einfluss bestimmter Phasen und ihrer Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten der Legierung zu identifizieren. Die einphasigen CCAs im Co-System wurden zur Gefügedarstellung in einer Lösung aus destilliertem Wasser, Ethanol, HCl und CuCl₂ angeätzt. Das Gefüge wurde anschließend im Lichtmikroskop (LM, ZEISS Axio Imager 2) und im Rasterelektronenmikroskop (ZEISS EVO 40) charakterisiert. Gefüge und Zusammensetzung einzelner Phasen der größtenteils mehrphasigen CCAs im Cu-System wurden mit REM-EDXS charakterisiert.

Die Phasenanalyse der Legierungen vor der Oxidation erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Für die CCAs im Co-System wurden Diffraktogramme mit Cu-K_α-Strahlung aufgenommen (Bruker D8 Discover, EAH Jena). Für die CCAs im Cu-System wurden Diffraktogramme mit Co-K_α-Strahlung aufgenommen (Bruker D8 Discover, TU Chemnitz).

3.1.3 Glühbehandlung an Luft zur gezielten Oxidation und Bestimmung der Massenzunahme während der Oxidation

Für die durchgeführten Glühbehandlungen zur Untersuchung der frühen Oxidationsstadien wurde besonderes Augenmerk auf kurze Glühdauern im Bereich von 1 h bis 6 h gelegt. Zusätzliche ausgewählte Oxidationsversuche mit Glühdauern von 72 h bis 120 d sollten zusätzlich Anknüpfungen zu Langzeitstudien ermöglichen. Alle Glühbehandlungen wurden an zuvor polierten Proben an Luftatmosphäre in einem Muffelofen (LM-112.2, Linn High Term) durchgeführt. Die Temperatur während der Glühbehandlung wurde durch ein NiCr-Ni-Thermoelement in unmittelbarer Nähe der Probe überwacht. Für die Glühbehandlungen mit Dauern ≤ 3 h wurden die Proben auf einem dünnen Probenhalter aus Kupfer platziert und dieser anschließend auf einen Kupferblock im vorgeheizten Ofen transferiert. So wurde

eine schnelle und reproduzierbare Aufheizrate von ca. $22,5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ermöglicht [120], die insbesondere für kurze Glühbehandlungen den Einfluss einer Aufheizphase minimiert.

Zur Messung der Massenzunahme der CCAs im Co-System aufgrund der Oxidation wurden beidseitig polierte Proben an Platindrähten aufgehängt und im Muffelofen bis zu 72 h oxidiert. Die Proben wurden nach definierten Zeiten zum Abkühlen aus dem Ofen genommen und die Massenzunahme mit einer Mikrowaage mit einer Ablesbarkeit von $1 \mu\text{g}$ (Mettler Toledo MX5) gemessen. Die Werte der Massenzunahme wurden jeweils als Mittelwert von drei Proben pro Zusammensetzung bestimmt. Zusätzlich wurde die Massenzunahme nach einer kontinuierlichen Wärmebehandlung für 72 h bestimmt, die nur geringe Abweichungen zu Ergebnissen der diskontinuierlich oxidierten Proben zeigte.

3.2 Charakterisierung der Oxidschichten

Die bei der Glühbehandlung entstehenden Oxidschichten mit Dicken im Bereich von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern stellen eine besondere Herausforderung hinsichtlich der Charakterisierung dar. Durch Kombination von geeigneten modernen Charakterisierungsmethoden ist es möglich, wesentliche Charakteristika der Oxidschichten skalenübergreifend zu bestimmen. Hierbei liegt der Fokus auf der Oxidmorphologie und -dicke, den entstehenden Oxidphasen und der chemischen Zusammensetzung der Oxidschicht, die gemeinsam Zugang zum Oxidationsverhalten geben.

3.2.1 Charakterisierung von Oxidschichtmorphologie und -dicke mit Rasterelektronenmikroskopie

Die Oxidoberfläche wurde zunächst mit Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (JEOL JSM-7001 F, ZEISS EVO 40 und FEI Helios NanoLab 600i). Hierfür wurde der Sekundärelektronen- (SE-) bzw. der Rückstreuielektronen- (RE-)Modus verwendet. Zur Charakterisierung der Oxidschichtdicke von Proben mit Oxidschichtdicken von mehreren Mikrometern wurden diese in Epoxidharz mit Ni-Pulver eingebettet und Querschliffe angefertigt. Ausgewählte Proben wurden zum Schutz der Oxidschicht vor der Einbettung galvanisch vernickelt. Die Präparation erfolgte wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

3.2.2 Charakterisierung von Oxidphasen mit Röntgendiffraktometrie

Die bei der Oxidation von CCAs im Co-System entstehenden Oxidschichten haben in den frühen Oxidationsstadien eine geringe Dicke im Bereich von ca. 10 nm bis $1 \mu\text{m}$. Um die

Oxidphasen in den dünnen Schichten zu bestimmen, wurde Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (Bruker D8 Advance, TU Bergakademie Freiberg) mit Cu- K_{α} -Strahlung durchgeführt. Ein paralleler Röntgenstrahl wurde mittels Göbelspiegel erzeugt und auf eine Höhe von 0,1 mm begrenzt sowie ein Einfallswinkel von $\omega = 0,5^{\circ}$ eingestellt. Unter diesen Bedingungen wurde die gesamte Probenlänge von 10 mm durch den Röntgenstrahl beleuchtet. Quantitative Phasenanteile der auftretenden Oxidphasen wurden mittels Rietveld-Analyse anhand der GI-XRD-Daten bestimmt. Die Rietveld-Analyse erfolgte unter Verwendung des Fundamentalparameterformalismus in Bruker TOPAS Version 6 mit Strukturdaten der ICSD-Datenbank [141]. Die Oxidphasen der CCAs im Cu-System wurden aufgrund ihrer größeren Dicke mit Röntgendiffraktometrie mit Co- K_{α} -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie charakterisiert (Bruker D8 Discover, TU Chemnitz). Die Auswertung erfolgte anhand von Strukturdaten aus der ICDD-Datenbank [142].

3.2.3 Charakterisierung der Oxidzusammensetzung mittels Glimmentladungsspektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Konzentrationsprofile der CCAs im Co-System nach Oxidation bei 400 °C wurden mit GD-OES gemessen (GDA 750, SPECTRUMA Analytik GmbH). Die Messfläche betrug jeweils etwa 5 mm². Für die GD-OES-Messungen wurde auf eine Methode aufgebaut, die ursprünglich für nichtrostende Stähle und ihre Oxide entwickelt wurde [46]. Durch Einbeziehung größerer Konzentrationsbereiche sowie Aufnahme von Elementen wie Cu wurde die Messmethode für 3d-Übergangsmetall-CCAs erweitert. Als besonders geeignet wurde ein Anodenstrom von 50 mA und ein Ar-Druck von 2,5 hPa herausgearbeitet. Diese Parameter ermöglichen verlässliches Zünden des Plasmas und eine relativ geringe Abtragsrate, die die Messung von dünnen Schichten begünstigt. Die Oxidzusammensetzung der CCAs im Cu-System wurde an Querschliffen mit REM-EDXS in Form von Punktmessungen in den unterschiedlichen Lagen der Oxidschicht durchgeführt.

3.2.4 Lokal hochauflösende Charakterisierung von Oxidmorphologie, -phasen und -zusammensetzung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Die zuvor beschriebenen Methoden ermöglichen die flächenhafte Charakterisierung der Oxidphasen (GI-XRD) und Oxidzusammensetzung (GD-OES). Für dünne Oxidschichten im Bereich von 10 nm bis 1 μ m mit teilweise inhomogener Oxidmorphologie, bestehend aus dünnen und dicken Bereichen, wird die Nutzung von lokalen, hochauflösenden Charakterisierungsmethoden notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Unter-

suchung dünner Oxidschichten Transmissionselektronenmikroskopie genutzt. Die Präparation von elektronentransparenten Lamellen für die TEM erfolgte durch Zielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB) in einem FIB-REM Dual-Beam-Gerät (FEI Helios NanoLab 600i). Zunächst wurden Bereiche der Probenoberfläche anhand von Abbildung mittels Elektronenstrahl zur Zielpräparation ausgewählt (Abbildung 5a). Um eine mögliche Schädigung der Probenoberfläche durch Ga^+ -Ionen vor Einsatz des Ionenstrahls auszuschließen, wurde an den ausgewählten Positionen der Oxidoberfläche per Elektronenstrahl eine Platinschicht als Schutz abgeschieden. Anschließend wurde an der Probenstelle Platin per Ionenstrahl abgeschieden und der Querschnitt durch FIB-Böschungsschnitte freigelegt (Abbildung 5b). Die so hergestellte Lamelle wurde mit einem Mikromanipulator (Omniprobe) auf ein Kupfer- bzw. Molybdän-Grid transferiert und abschließend mit dem Ionenstrahl schrittweise bis zur Elektronentransparenz gedünnt.

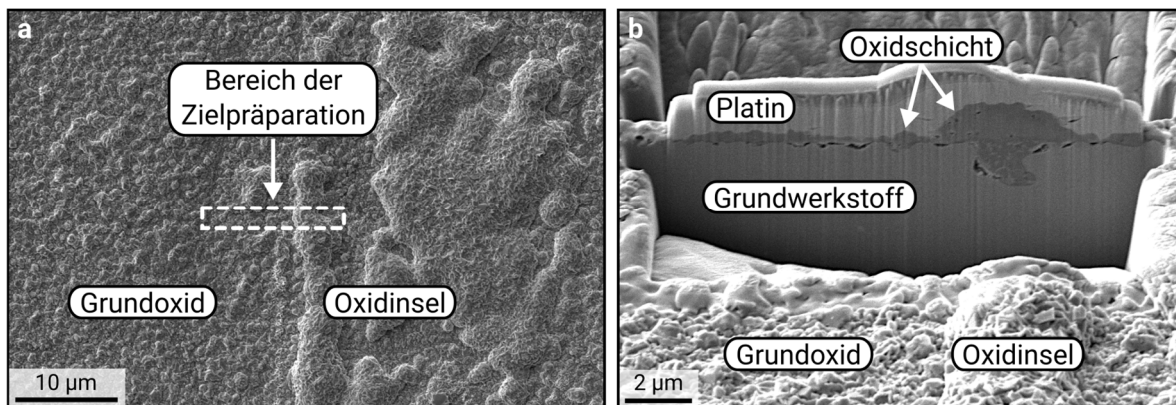


Abbildung 5: Oberflächenhaltende Zielpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl zur Herstellung von Lamellen für die Transmissionselektronenmikroskopie. a) Auswahl eines Bereichs der Oxidoberfläche, der sowohl Bereiche des Grundoxids als auch einer Oxidinsel enthält. b) Nach Abdeckung der Oxidoberfläche mit schützendem Platin wird eine Lamelle durch Böschungsschnitte freigelegt [143].

TEM ermöglicht sowohl die hochauflösende Abbildung der Oxidmorphologie und -dicke, die lokale Identifikation auftretender Oxidphasen mittels Elektronenstrahlbeugung sowie die Bestimmung von Elementverteilungen. Für die TEM-Untersuchungen wurden ein C_s -korrigiertes JEOL NEOARM 200 F mit 200 kV und ein konventionelles JEOL JEM-3010 mit 300 kV Beschleunigungsspannung genutzt. Die Oxidmorphologie und -dicke wurde mithilfe von hochauflösender (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopie (HR-(S)TEM) untersucht. Zur Charakterisierung der Oxidphasen wurde Nanostrahlbeugung (NBED) bzw. Feinbereichsbeugung (SAED) eingesetzt. Die Kalibrierung der Beugungsbilder erfolgte

mittels einer TiCl-Standardprobe. Für die Zuordnung kristallographischer Phasen wurden die aufgenommenen Beugungsbilder mithilfe der Software „SingleCrystal 4.1.2“ (CrystalMaker Software Ltd.) indiziert. Zusätzlich wurde jeweils mit „SingleCrystal 4.1.2“ unter Verwendung von Referenzstrukturen (Crystallography Open Database [144]) ein Beugungsbild derselben Orientierung gegensimuliert und mit dem experimentell aufgenommenen Beugungsbild abgeglichen. Zur hochauflösenden Auskartierung der chemischen Zusammensetzung von Oxid und Grundwerkstoff wurde STEM-EDXS eingesetzt. Die Auswertung der EDXS-Analysen erfolgte mit der Software „Pathfinder 2.6“ (Thermo Fisher Scientific). EDXS-Konzentrationsprofile wurden aus den aufgenommenen Daten der EDXS-Elementverteilungen extrahiert.

3.3 Integrale Charakterisierung der Bildungsreihenfolge von Oxidphasen mittels *in-situ* Synchrotron Röntgendiffraktometrie

Im Zusammenhang mit lokal hochaufgelösten TEM-Ergebnissen ergibt sich häufig die Notwendigkeit zu klären, in welchem Ausmaß lokal nachgewiesene Phänomene auch integral mit nennenswerter Häufigkeit auftreten. In der vorliegenden Arbeit ist dies aufgrund des zuvor beschriebenen Zusammenhangs von Oxidphasen und der Oxidationsbeständigkeit von Bedeutung. Eine Lösung der experimentellen Herausforderung zur detaillierten Untersuchung der Bildungsreihenfolge von Oxidphasen während der ersten Stunde ist die Nutzung von *in-situ* GI-XRD-Untersuchungen mit brillanter Synchrotronstrahlung, die eine vergleichsweise hohe zeitliche Auflösung ermöglicht.

Die Synchrotron GI-XRD-Messungen erfolgten am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg an der Beamline P21.2. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 6a gezeigt. Für die Messungen wurde monochromatische Röntgenstrahlung mit einer Energie von 38 keV verwendet ($\lambda = 0,32628 \text{ \AA}$). Ein geringer Anteil der Röntgenstrahlung (Intensitätsverhältnis des (111)-Reflexes des Grundwerkstoffs $I_{114 \text{ keV}}/I_{38 \text{ keV}} \approx 1 \%$) lag, bedingt durch Fokussierung und Führung des Strahls, mit einer dreifachen Energie (114 keV) vor. Der einfallende Röntgenstrahl wurde auf eine Größe von ca. $1,2 \text{ cm} \times 8 \text{ \mu m}$ (horizontal \times vertikal) begrenzt. Die Messungen erfolgten unter streifendem Einfall bei einem festen Einfallswinkel von $\omega = 0,1^\circ$. Strahlgröße und Einfallswinkel wurden ausgewählt, um bei der verwendeten Probengröße und erwarteten Oxidschichtdicke eine möglichst starke Intensität gebeugter Strahlung zu erhalten und gleichzeitig einen großen

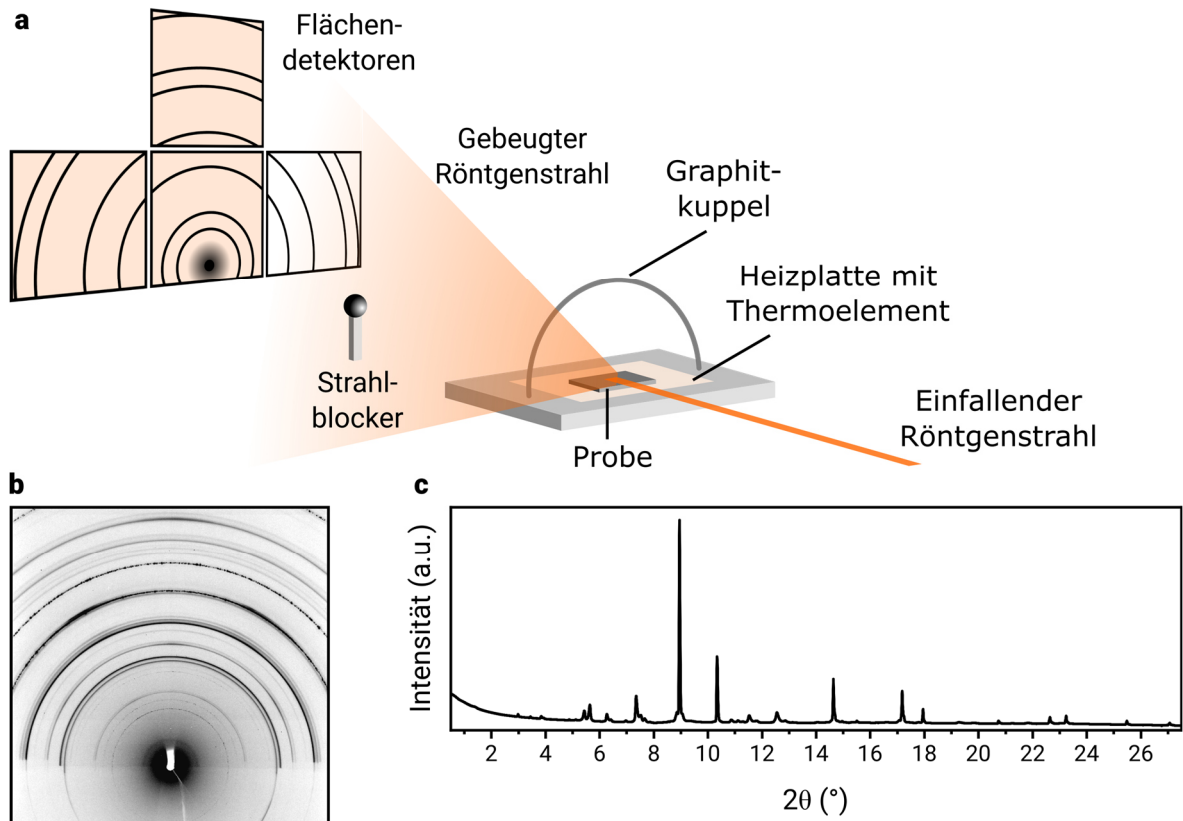


Abbildung 6: a) Experimenteller Aufbau der *in-situ* Synchrotron GI-XRD-Untersuchungen an Beamline P21.2 am DESY in Hamburg. b) Beispielhafte Detektoraufnahme des zentralen Detektors mit Beugungsringen. c) Durch azimutale Integration errechnetes Diffraktogramm der in (b) gezeigten Detektoraufnahme.

Probenbereich zu beleuchten. Die *in-situ* Oxidation der Proben erfolgte in einer dafür vorgesehenen Heizkammer (Anton Paar DHS 1100). Die Heizkammer verfügt über eine Heizplatte mit Thermoelement, die eine genaue Temperaturführung beim Aufheizen und Abkühlen erlaubte, sowie eine Graphitkuppel als Abdeckung zur Umgebung. Da sich die Probe und die Heizkammer beim Aufheizen ausdehnen und beim Abkühlen zusammenziehen, wurde die Höhe der Probe während der Messung kontinuierlich angepasst, um eine optimale Beleuchtung der Probenoberfläche zu jedem Zeitpunkt zu erreichen. Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit vier Flächendetektoren vom Typ „Varex XRD 4343CT“ detektiert, von denen drei zur Auswertung verwendet wurden (eingefärbt in Abbildung 6a). Zu jedem Zeitpunkt konnte so das gesamte Beugungsbild aufgenommen werden, wodurch weitere Scan- bzw. Rotationsschritte entfielen. Eine beispielhafte Detektoraufnahme des zentralen Detektors ist in Abbildung 6b gezeigt. Mithilfe einer LaB₆-Standardprobe wurden die Beugungswinkel kalibriert. Für jede Detektoraufnahme betrug die Integrationszeit 2 s, im Anschluss wurden für die Auswertung jeweils 10 Detektoraufnahmen (Zeitraum von 20 s) zusammengefasst. Aus den Detektoraufnahmen wurden anschließend durch azimutale

Integration mit der Python-Bibliothek „pyFAI“ Diffraktogramme errechnet (Abbildung 6c). Die Auswertung der Diffraktogramme und Zuordnung von Reflexlagen erfolgte mithilfe von „MATLAB R2022b“ unter Verwendung von ICDD-Referenzdaten.

3.4 Thermodynamische Berechnungen von Oxidstabilitäten und Aktivitäten mittels CALPHAD-Methode

Um die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zu ergänzen und einzuordnen, wurden thermodynamische Berechnungen mit der CALPHAD-Methode durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit der Software „FactSage 8.2“ [145] und den Datenbanken „SGTE 2022“ und „FTOxid“ durchgeführt. Für die unterschiedlichen Oxidphasen wurden Berechnungen zur temperaturabhängigen freien Bildungsenthalpie ΔG° unter Verwendung des „Reaction“ Moduls in „FactSage 8.2“ durchgeführt. Somit wurde ein Ellingham-Diagramm für die Oxide der beteiligten Elemente unter Umsetzung von 1 mol O₂ berechnet. Mit dem Modul „Equilib“ berechnete temperaturabhängige Aktivitäten in der Legierung wurden anschließend genutzt, um mithilfe von Gleichung (5) ein auf die Legierungszusammensetzung angepasstes Ellingham-Diagramm der wichtigsten Oxide zu errechnen. Des Weiteren wurde zur Abschätzung des Einflusses einzelner Legierungselemente auf die Cr- und Mn-Aktivität in der Legierung die zusammensetzungsabhängigen Aktivitäten bei erhöhter Temperatur berechnet. Hierfür wurde mit dem „Phase Diagram“ Modul ein Phasendiagramm im betrachteten Konzentrationsbereich berechnet und mit der „Z – iso-activities“ Funktion Isoaktivitätslinien unter Berücksichtigung der Standardzustände der Elemente eingezeichnet.

4 Ergebnisse – CCAs im Co-System

Im Folgenden sind die Ergebnisse der CCAs im Co-System dargestellt. Zuerst wird der Ausgangszustand der hergestellten Legierungen vor der Oxidation gezeigt und anschließend die Ergebnisse der Oxidschichten bei hohen (800 °C) und geringeren (400 °C) Temperaturen. Eine Verknüpfung der Beobachtungen bei hohen und geringeren Temperaturen erfolgt anschließend durch die Ergebnisse der *in-situ* Synchrotron-Messungen. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse durch Ergebnisse thermodynamischer Rechnungen erweitert.

4.1 Ausgangszustand der Legierungen im Co-System vor Oxidation

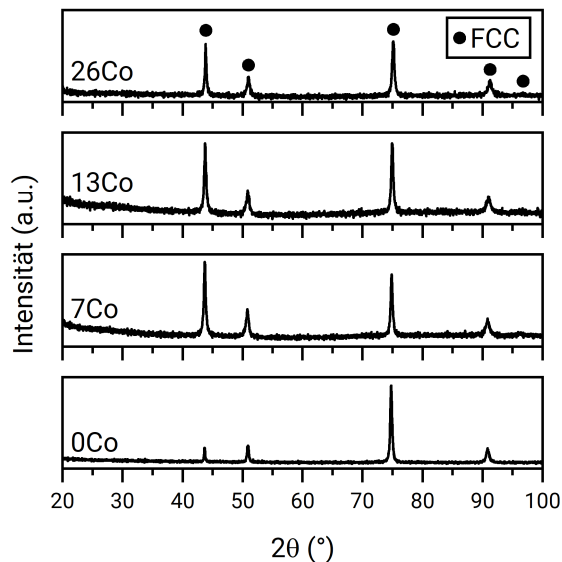


Abbildung 7: Diffraktogramme der CCAs im Co-System im gewalzten Zustand vor der Oxidation [143].

Die Zusammensetzungen der CCAs im Co-System wurden so gewählt, dass ein einphasiger, kubisch flächenzentrierter Werkstoff erwartet werden kann. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden XRD-Messungen an allen Legierungen durchgeführt (Abbildung 7). Die Auswertung der Diffraktogramme bestätigt diese Einphasigkeit der Legierungen auch nach dem Walzen und es wurden ausschließlich FCC-Reflexe nachgewiesen. Die Gefüge im rekristallisierten Zustand vor dem finalen Walzschrift wurden durch Niederschlags-

ätzung sichtbar gemacht und wiesen gleichachsige Körner mit Rekristallisationszwillingen auf (Abbildung 8). Die mittels Linienschnittverfahren bestimmte durchschnittliche Korngröße der unterschiedlichen Legierungen lag nach der Rekristallisation im Bereich von 25 µm bis 35 µm (Tabelle 4).

Tabelle 4: Korngrößen der CCAs im Co-System nach Kaltwalzen und Rekristallisation.

Legierung	26Co	13Co	7Co	0Co
Korngröße (µm)	32 ± 4	35 ± 4	25 ± 2	33 ± 4

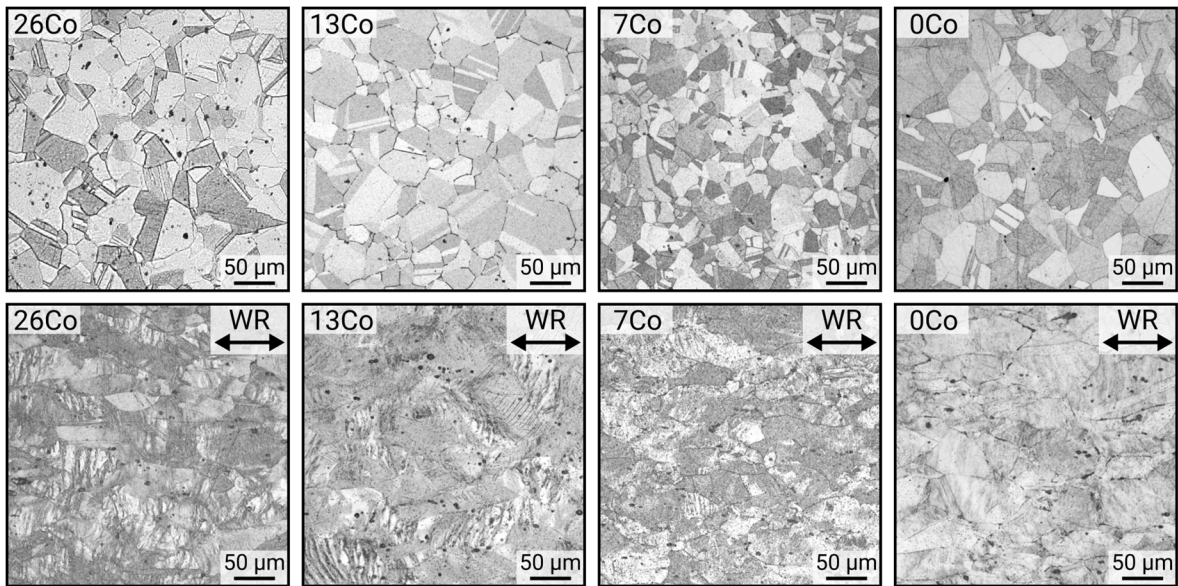


Abbildung 8: LM-Aufnahmen der angeätzten Gefüge im rekristallisierten Zustand (obere Reihe) und im gewalzten Zustand (untere Reihe). Die Walzrichtung (WR) ist horizontal im Bild [143].

Nach dem Kaltwalzen war das Verformungsgefüge erkennbar und die Körner waren entlang der Walzrichtung gestreckt (Abbildung 8). Alle Legierungen im Co-System in dieser Arbeit bilden augenscheinlich Mischkristalle mit homogener Elementverteilung und ohne Bildung von intermetallischen Phasen. Dies ist anhand von REM-RE-Aufnahmen beispielhaft für den Gusszustand von 26Co sowie den rekristallisierten Zustand von 7Co gezeigt (Abbildung 9). In einigen Legierungen waren runde, fein verteilte Oxidpartikel erkennbar, die reich an Cr, Mn und Si waren und Durchmesser von ca. 0,5 µm bis 2 µm aufwiesen (Abbildung 9 links). Das Auftreten solcher Oxidpartikel in Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Legierungen ist ein bekanntes Phänomen, das auf Sauerstoffkontamination während des Schmelzens und/oder der Rohmaterialien zurückgeführt wird [25,74,146]. Der Flächenanteil der Oxidpartikel wurde an einer Probe im Gusszustand exemplarisch durch Bildanalyse von 10 Übersichtsaufnahmen mit der Software „GIMP“ durch Binarisierung ausgewertet und zu ca. 0,1 % quantifiziert. Durch diesen geringen Flächenanteil und die bereits erfolgte Reaktion mit Sauerstoff wird erwartet, dass die Oxidpartikel für das Oxidationsverhalten der Legierung eine untergeordnete Rolle spielen.

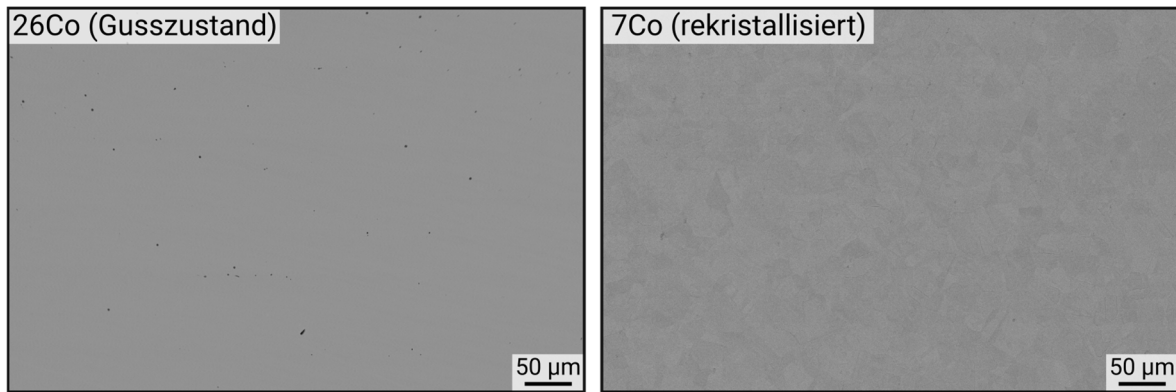


Abbildung 9: REM-RE-Aufnahmen vom Gusszustand von 26Co (links) und vom rekristallisierten Zustand von 7Co (rechts). Im Gusszustand von 26Co sind fein verteilte Oxidpartikel aus der Legierungsherstellung erkennbar.

4.2 Hochtemperaturoxidation der CCAs im Co-System

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Massenzunahme sowie zu Morphologie, Phasen und Zusammensetzung der Oxidschichten auf den hergestellten CCAs im Co-System dargestellt. Da die Dicke der Oxidschichten weitgehend im Bereich unter 1 µm lag, wurde hierfür insbesondere die hochauflösende Methode der TEM genutzt.

4.2.1 Massenzunahme während der frühen Oxidationsstadien bei 800 °C

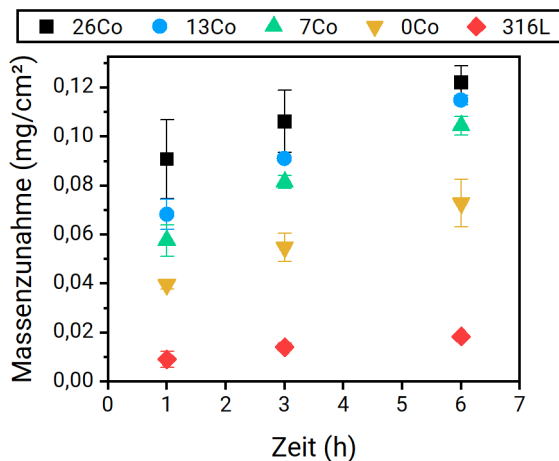


Abbildung 10: Massenzunahme der CCAs im Co-System sowie von 316L während der frühen Oxidationsstadien bei 800 °C [143].

Die bestimmten Massenzunahmen während der frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System sowie von 316L sind in Abbildung 10 dargestellt. Mit zunehmendem Anteil an Co stieg die Massenzunahme systematisch an. Nach Oxidation für 1 h bei 800 °C war die Massenzunahme von 26Co mit ca. 0,09 mg/cm² mehr als doppelt so hoch wie die von 0Co mit ca. 0,04 mg/cm². Der Referenzwerkstoff 316L wies die geringste Massenzunahme auf. Die Unterschiede der

Massenzunahme im Vergleich der CCAs im Co-System waren nach Oxidation für 1 h bei 800 °C erheblich und bestätigen die ursprüngliche Annahme zum prinzipiellen Einfluss von Co in diesen Legierungen im betrachteten Konzentrationsbereich und Oxidationsfenster. In der Konsequenz wurde der Fokus der weiteren Untersuchung auf diesen Probenzustand

gelegt. Auffällig ist weiterhin, dass die Massenzunahme der Co-haltigen CCAs sich mit zunehmender Glühdauer anzunähern schien.

4.2.2 Oxidmorphologie und -schichtdicken nach Oxidation bei 800 °C

Nach Oxidation für 1 h bei 800 °C war eine inhomogene Oxidmorphologie erkennbar, die gleichförmige, ebene Bereiche sowie deutliche Erhebungen aufwies (Abbildung 11). Diese Bereiche werden im Folgenden als „Grundoxid“ und „Oxidinseln“ bezeichnet. Bei Legierungen mit einem hohen Co-Gehalt (26Co und 13Co) war nach 1 h ein größerer Teil

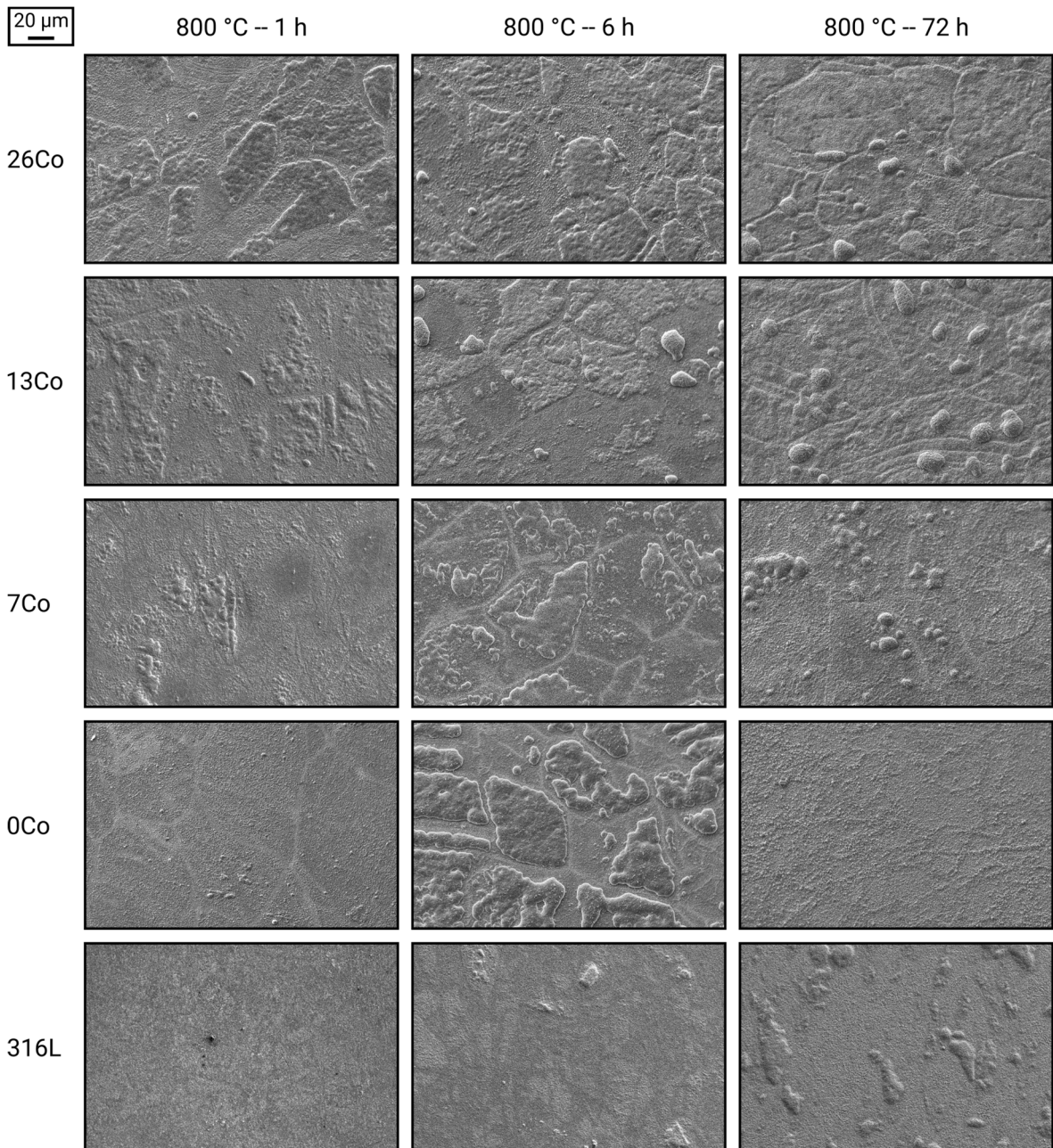


Abbildung 11: REM-SE-Aufnahmen der Oxidoberfläche der CCAs im Co-System sowie von 316L nach Oxidation für 1 h, 6 h und 72 h bei 800 °C [143].

der Oberfläche mit Oxidinseln bedeckt als bei 7Co. Bei der Co-freien Legierung 0Co war größtenteils Grundoxid erkennbar, während nur vereinzelte Oxidinseln mit geringer lateraler Ausdehnung auftraten. Im Vergleich dazu lag bei 316L eine homogene Oxidmorphologie ohne Oxidinseln vor. Diese Beobachtung ist konsistent mit der deutlich unterschiedlichen Massenzunahme der Legierungen nach 1 h bei 800 °C. Bei einzelnen Proben (7Co, 0Co) waren nach 1 h trotz des gewalzten Ausgangszustands die ehemaligen Korngrenzen als Bereiche sichtbar, in denen sich eine dünnere Oxidschicht als auf den Kornflächen gebildet hat. Für die Co-haltigen Legierungen (26Co, 13Co und 7Co) war bei längeren Oxidationsdauern eine ähnliche Oxidmorphologie erkennbar (Abbildung 11). Der Anteil an Oxidinseln auf der Oberfläche stieg (6 h), bis mit Ausnahme der Korngrenzen die gesamte Probenoberfläche bedeckt war (72 h). Vereinzelte Oxidinseln waren auch nach 72 h noch als solche erkennbar. Für 0Co war ebenfalls nach 6 h ein Zusammenwachsen der Oxidinseln erkennbar, bis sich nach 72 h eine geschlossene Schicht ausgebildet hat. Bei 316L war nach 6 h eine beginnende Oxidinselbildung erkennbar, die sich nach 72 h weiter fortgesetzt hat. Trotzdem war ein Großteil der Probenoberfläche noch mit Grundoxid bedeckt.

Um Details zum Grundoxid und der beginnenden Oxidinselbildung in den frühen Oxidationsstadien zu klären, wurden die Probenzustände nach Oxidation für 1 h bei 800 °C untersucht. Die Dicken des Grundoxids wurden mit jeweils mindestens 15 Messungen an Querschnittsproben per TEM bestimmt. Die so ermittelten Dicken sind 244 ± 62 nm für 26Co, 175 ± 93 nm für 7Co und 204 ± 107 nm für 0Co. Bei 316L wurde nach Oxidation für 1 h bei 800 °C eine Oxidschichtdicke von 112 ± 39 nm berichtet [46]. Das Grundoxid von 26Co und 0Co ist beispielhaft in Abbildung 12 gezeigt. An der Grenzfläche vom Oxid zum Grundwerkstoff waren Poren sichtbar, die bei 0Co stärker auftraten als bei 26Co.

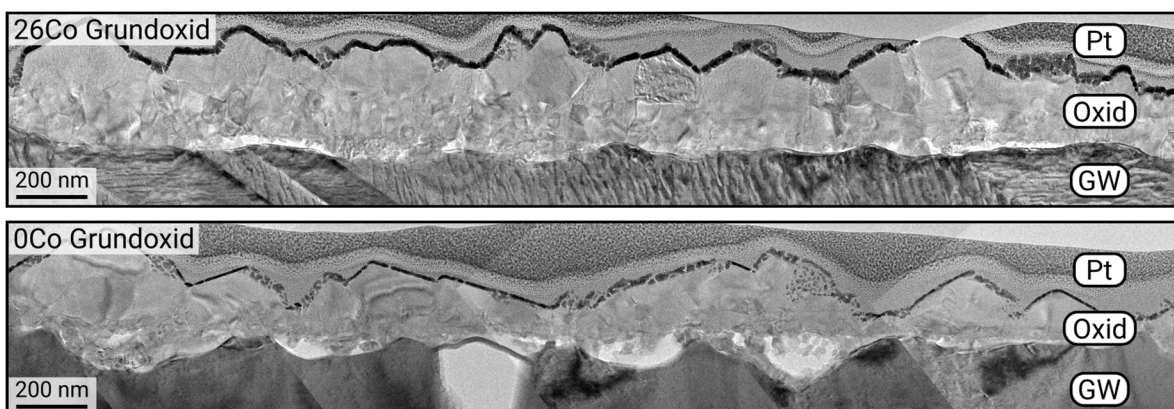


Abbildung 12: TEM-Hellfeld-Aufnahmen des dünnen Grundoxids auf 26Co (oben) und 0Co (unten) nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. Die Bereiche des Grundwerkstoffs (GW), der Oxidschicht und der schützenden Platinschicht (Pt) sind markiert.

Um die bereits in der Aufsicht erkennbaren Unterschiede der Oxidmorphologie zwischen Grundoxid und Oxidinseln zu konkretisieren, wurden die Oxidinseln im Querschnitt untersucht. Hierfür wurden zunächst 26Co und 0Co ausgewählt, um die CCAs mit dem höchsten bzw. geringsten Co-Gehalt zu betrachten. Bemerkenswert ist, dass auf demselben Probenzustand nach Oxidation für 1 h bei 800 °C Oxidinseln mit erheblichen Dickenunterschieden erkennbar waren. So waren beginnende Oxidinseln nur wenig dicker als das Grundoxid, während einzelne Oxidinseln bereits Dicken im Bereich von 2,5 µm bis 4,0 µm erreichten, also 10- bis 20-mal dicker als das Grundoxid waren. Jeweils eine Oxidinsel von 26Co und 0Co ist in Abbildung 13 gezeigt. Die Oxidinseln zeigten eine komplexe Morphologie. Relativ zur ursprünglichen Probenoberfläche zeigte sich ein Sachverhalt, der sowohl auf Oxidwachstum nach außen als auch nach innen hindeutet. Das nach außen gewachsene Oxid bestand aus 200 nm bis 500 nm großen Körnern, die teilweise kolumnar waren. Das nach innen gewachsene Oxid bestand hingegen aus kleineren, gleichachsigen Körnern mit Ausdehnungen von ca. 50 nm. Sowohl im nach außen gewachsenen Oxid als auch entlang der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff waren vereinzelt Poren vorhanden.

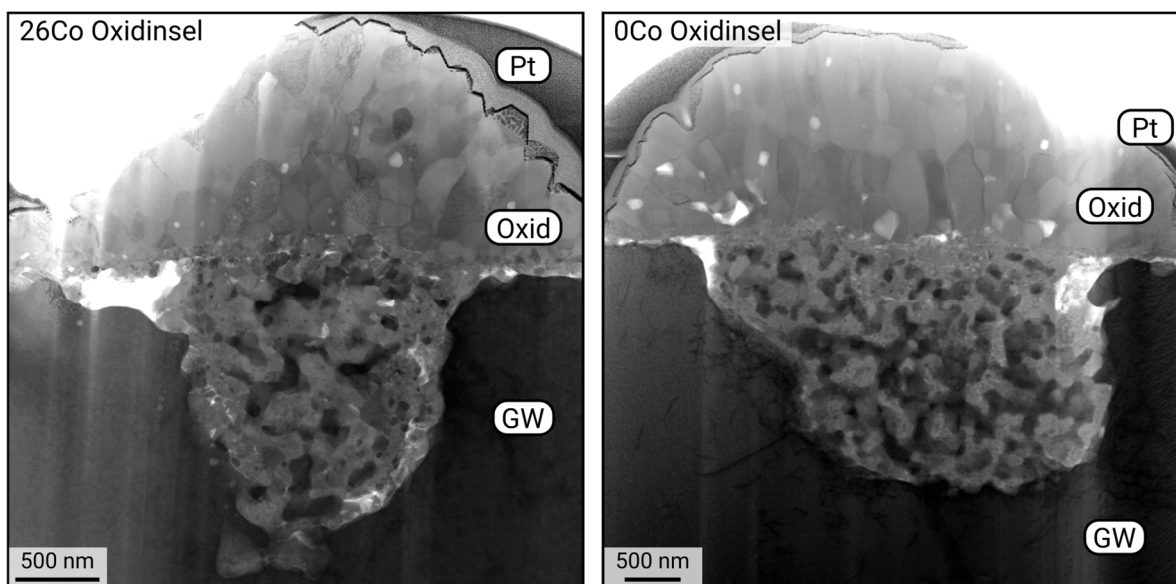


Abbildung 13: STEM-Hellfeld-Aufnahmen von Oxidinseln auf 26Co (links) und 0Co (rechts) nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. Die Bereiche des Grundwerkstoffs (GW), des Oxids und der schützenden Platinschicht (Pt) sind markiert [143].

Als Brückenschlag zwischen den frühen und späten Stadien der Oxidation wurde die Oxidschichtdicke der für 72 h bei 800 °C oxidierten Proben anhand von Querschliffen untersucht (Abbildung 14). Wie bereits aus den REM-Aufnahmen der Oxidoberflächen ersichtlich

(Abbildung 11), war insbesondere bei den Co-haltigen CCAs eine inhomogene Oxidschichtdicke zu erwarten. Auf der Oberfläche von 26Co waren Oxidinseln mit einer Dicke bis zu 6 μm erkennbar (Abbildung 14). Bei allen Proben war ein zweilagiges Oxid sichtbar mit einem dunkleren Kontrast innen und einem helleren Kontrast außen. Die nach Oxidation für 72 h bei 800 °C bestimmte Massenzunahme war $0,30 \pm 0,06 \text{ mg/cm}^2$ für 26Co, $0,33 \pm 0,02 \text{ mg/cm}^2$ für 13Co, $0,31 \pm 0,01 \text{ mg/cm}^2$ für 7Co und $0,25 \pm 0,05 \text{ mg/cm}^2$ für 0Co. Die Co-freie CCA wies auch nach 72 h die geringste Massenzunahme der untersuchten CCAs auf. Die Massenzunahmen der Co-haltigen CCAs waren jedoch nah beieinander und 13Co wies die höchste Massenzunahme auf. Dies weist darauf hin, dass der Einfluss des spezifischen Co-Gehalts auf die Oxidationsbeständigkeit für längere Oxidationsdauern abnimmt.

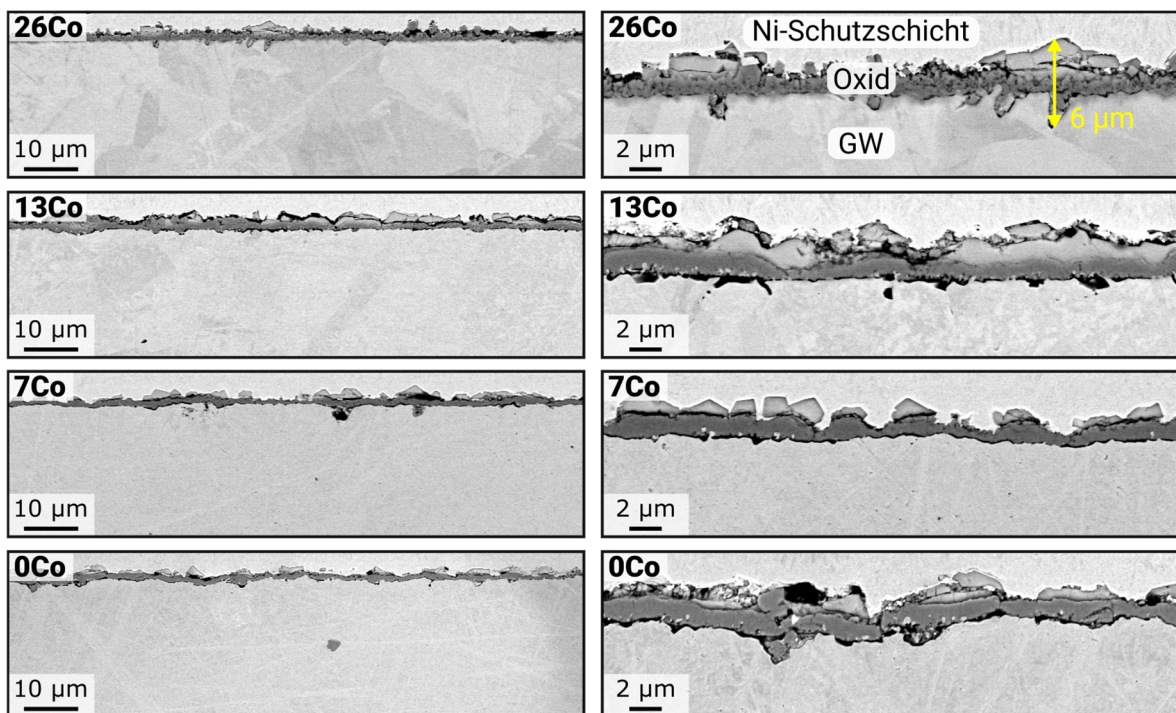


Abbildung 14: REM-RE-Aufnahmen der vernickelten und eingebetteten Querschliffe der CCAs im Co-System nach Oxidation für 72 h bei 800 °C als Übersichtsaufnahmen (links) und Detailaufnahmen (rechts) [143].

4.2.3 Phasenidentifikation und quantitative Phasenanalyse mittels GI-XRD

Als Ursache für die unterschiedliche Ausprägung der Oxidinselbildung in den frühen Stadien kommen verschiedene Aspekte in Frage. Mit Blick auf die Ergebnisse in der Literatur erscheint es plausibel, dass die Eigenschaften unterschiedlicher Oxidphasen diese Auswirkung haben könnten. Dies würde aber bedeuten, dass sich in den vorliegenden Fällen

nahezu zeitgleich unterschiedliche Oxidphasen bilden. Die experimentelle Untersuchung und Korrelation der beobachteten Oxidmorphologie mit sich bildenden Oxidphasen ist somit essenziell. Für eine repräsentative Identifikation von Oxidphasen auf den Werkstoffoberflächen wurde GI-XRD in Kombination mit quantitativer Phasenanalyse an den für 1 h bei 800 °C oxidierten Proben durchgeführt. Auf allen Proben waren Reflexe erkennbar, die Spinell-Typ-Oxid, Korund-Typ-Oxid und der FCC-Legierung zugeordnet werden konnten (Abbildung 15a). Weitere Reflexe lagen nicht vor, sodass zumindest keine nachweisbaren Anteile an anderen Oxidphasen gebildet wurden. Bei Beugungswinkeln $> 50^\circ$ treten zunehmend Überlagerungen der zahlreichen Oxidreflexe auf. Folglich wurden die gut trennbaren Reflexe im Winkelbereich bis 35° zur eindeutigen Identifikation mit gestrichelten Linien markiert (Abbildung 15a). Der FCC-Reflex bei ca. $50,6^\circ$ (schwarz gepunktete Linie in Abbildung 15a) wurde mit steigendem Co-Gehalt schwächer. Dieses Verhalten kann zwar unterschiedliche Ursachen haben, es ist aber insbesondere konsistent mit dem vermehrten Auftreten von Oxidinseln und der damit steigenden mittleren Oxidschichtdicke auf 26Co und 13Co, die zu einer geringeren Beteiligung des Grundwerkstoffs bei streifendem Einfall führen.

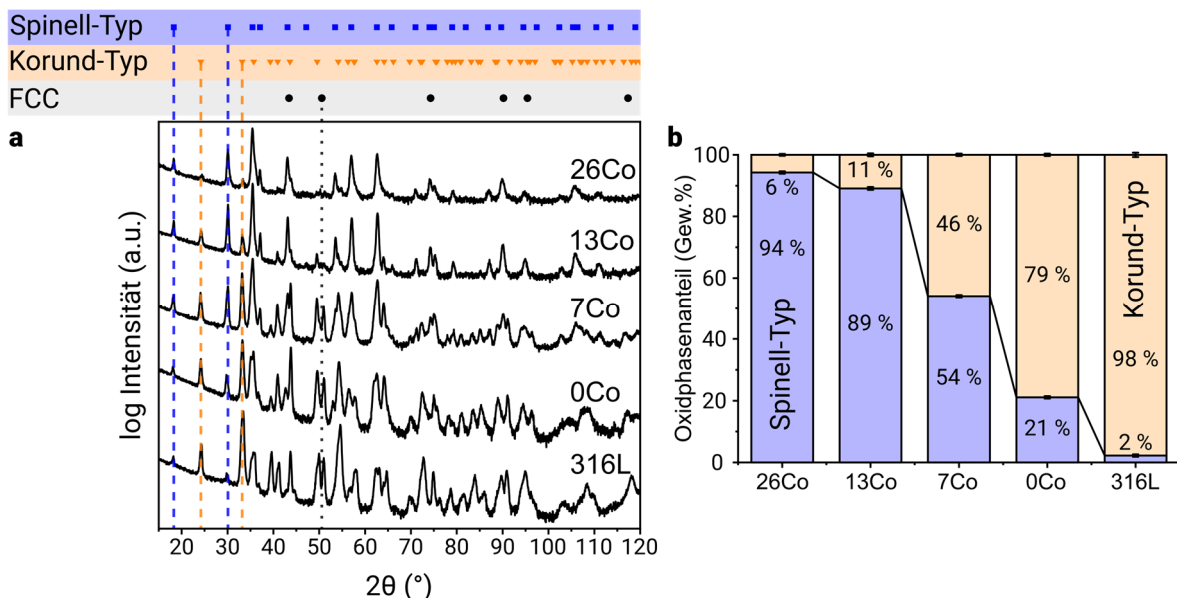


Abbildung 15: GI-XRD-Ergebnisse der CCAs im Co-System sowie von 316L nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. a) Diffraktogramme mit Reflexen von Spinell-Typ-Oxid, Korund-Typ-Oxid und der FCC-Legierung. Die genutzten Referenzstrukturen sind Fe_3O_4 für Spinell-Typ-Oxid, Fe_2O_3 für Korund-Typ-Oxid und $\gamma\text{-Fe}$ für FCC. Reflexe, die eine eindeutige Unterscheidung der Phasen erlauben, sind mit gestrichelten bzw. gepunkteten Linien markiert. b) Mittels Rietveld-Analyse bestimmte Oxidphasenanteile von Spinell-Typ- und Korund-Typ-Oxid [143].

Mithilfe quantitativer Phasenanalyse (Rietveld-Analyse) wurden die Oxidphasenanteile auf den einzelnen Proben bestimmt (Abbildung 15b). Details der Rietveld-Analyse sind im Anhang dargestellt. Spinell-Typ-Oxid war die dominierende Phase auf den Co-reichen CCAs 26Co und 13Co, die eine starke Oxidinselbildung zeigten. Mit sinkendem Co-Gehalt sank ebenfalls der Phasenanteil von Spinell-Typ-Oxid, während der von Korund-Typ-Oxid zunahm. Auf den Co-freien Legierungen 0Co und 316L war Korund-Typ-Oxid dominant, passend zu einer größtenteils bzw. ausschließlich aus Grundoxid bestehenden Oxidoberfläche. Die Korrelation der quantitativen Phasenanalyse mit den REM-Aufnahmen der Oxidmorphologie zeigt, dass die verstärkte Oxidinselbildung und der höhere Spinell-Typ-Phasenanteil korrelieren. Für die Überprüfung auf einen kausalen Zusammenhang sind jedoch weitere Messungen notwendig. Aufgrund der inhomogenen Oxidmorphologie mit lokal stark unterschiedlichem Oxidschichtwachstum wurde eine detaillierte Untersuchung der einzelnen Bereiche durchgeführt.

4.2.4 Hochaufgelöste lokale Charakterisierung von Zusammensetzung und Oxidphasen mittels TEM

Für die hochaufgelöste Charakterisierung der frühen Oxidationsstadien mit TEM wurden geeignete Probenzustände hinsichtlich Oxidmorphologie, -phasen und -zusammensetzung ausgewählt und analysiert. Oxidphasen und Oxidzusammensetzung wurden unabhängig voneinander mit Methoden der Elektronenbeugung bzw. Spektroskopie bestimmt. Dies ist besonders hervorzuheben, da die lokale Zusammensetzung keinen Beweis des Vorliegens von Kristallphasen ermöglicht. Zwar sind in einigen Fällen entsprechende Annahmen durchaus hilfreich, insbesondere bei Bedingungen abseits des thermodynamischen Gleichgewichts ist dies aber klar zu hinterfragen.

TEM-Ergebnisse eines Anfangsstadiums des Grundoxids auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C sind in Abbildung 16 dargestellt. Das in Abbildung 16a rechts gezeigte Oxidkorn wurde mittels Beugung als Korund-Typ-Oxid identifiziert (Abbildung 16c) und beinhaltete vor allem Fe und Cr. Es war eine Dreilagigkeit innerhalb des Oxidkorns erkennbar, mit einer Cr-reichen inneren Lage, einer Fe-reichen mittleren Lage und einer Cr/Fe-reichen äußeren Lage (Abbildung 16b). Dies wurde anhand von EDXS-Analysen ebenso für weitere Positionen beobachtet. Besonders hervorzuheben ist, dass die gezeigten Korund-Typ-Oxidkörner durchgehende Netzebenen von der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff bis zur Oberfläche aufwiesen. Dies ist in Abbildung 16f beispielhaft für das oben beschriebene

Oxidkorn gezeigt: Die FFTs, die aus hochauflösenden TEM-Aufnahmen von verschiedenen Positionen des Oxidkorns generiert wurden, zeigen eine übereinstimmende Orientierung. In diesem frühen Stadium bestand das Grundoxid auf 0Co folglich aus einzelnen Korund-Typ-Oxidkörnern, die eine Cr-Fe-Cr-Dreilagigkeit aufwiesen. Darunter war eine dünne, nicht durchgängige, Si-reiche Oxidschicht mit amorpher Struktur sichtbar. An dem in Abbildung 16a links gezeigten Korund-Typ-Oxidkorn war das beginnende Wachstum eines nach innen wachsenden Oxids erkennbar. Durch Kombination von Phasenidentifikation und Analyse der Zusammensetzung (Abbildung 16d und e) wurde dieses nach innen wachsende Oxid als MnCr_2O_4 Spinell-Typ-Oxid identifiziert.

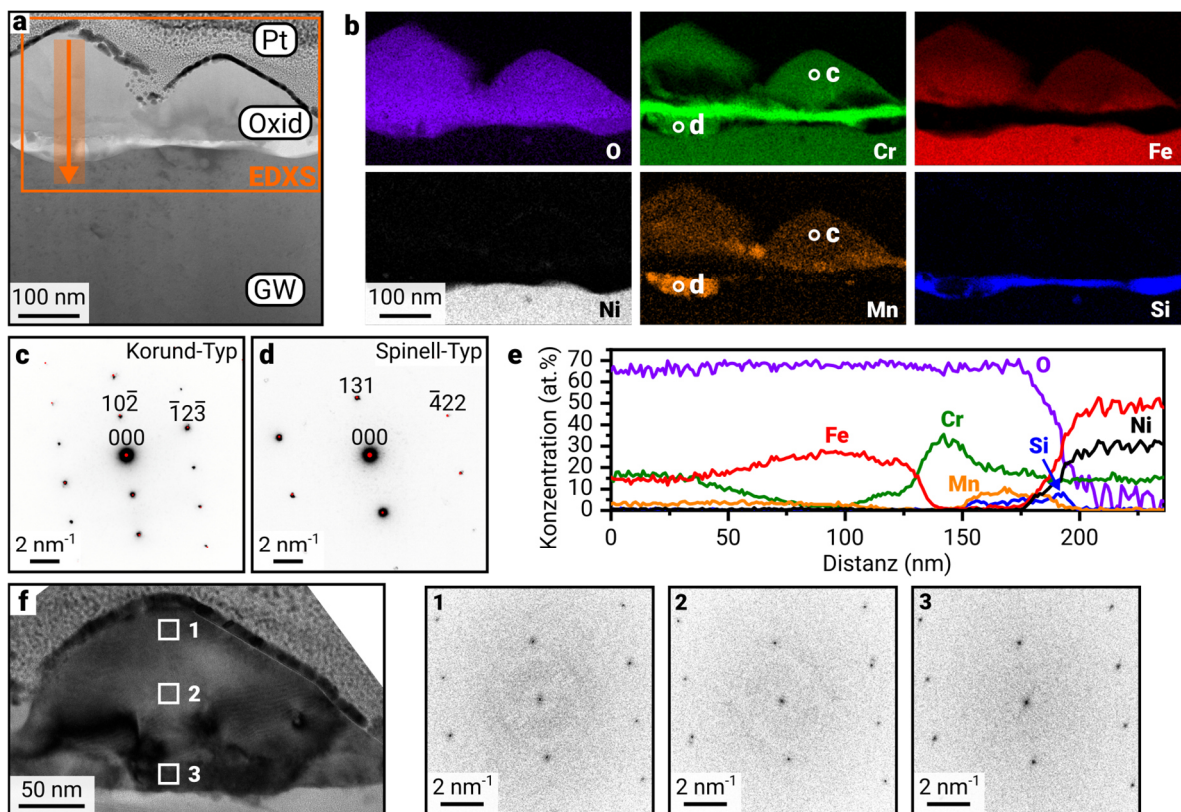


Abbildung 16: TEM-Ergebnisse des dünnen Grundoxids auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C [143]. a) STEM-Hellfeld-Aufnahme des Grundoxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns in Zonenachse [452] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe_2O_3 . d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns in Zonenachse [237] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für MnCr_2O_4 . e) EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a). f) TEM-Hellfeld-Detailaufnahme des einzelnen Korund-Typ-Oxidkorns rechts in a). Die generierten FFTs (1-3) belegen eine einheitliche Orientierung der Netzebenen für das gesamte Oxidkorn.

Das Grundoxid auf 7Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C wies wesentliche Ähnlichkeiten mit dem Grundoxid auf 0Co auf (Abbildung 17). Lokal bestand das Grundoxid aus einzelnen Korund-Typ-Oxidkörnern mit einer Cr-Fe-Cr-Dreilagigkeit, die zumindest im Rahmen der Messgrenzen von EDXS frei von Co und Ni waren (Abbildung 17c und e). In anderen Regionen waren oberhalb einer Cr-reichen Korund-Typ-Oxidlage einzelne Spinell-Typ-Oxidkörner vorhanden, die Fe, Co, Ni, Mn und Cr enthielten. Die an diesen Positionen identifizierten Spinell-Typ-Oxide mit Größen im Bereich von 50 nm entsprechen wahrscheinlich dem Beginn des Spinell-Typ-Oxidwachstums, allerdings im Gegensatz zu 0Co oberhalb der Cr-reichen Korund-Typ-Oxidlage.

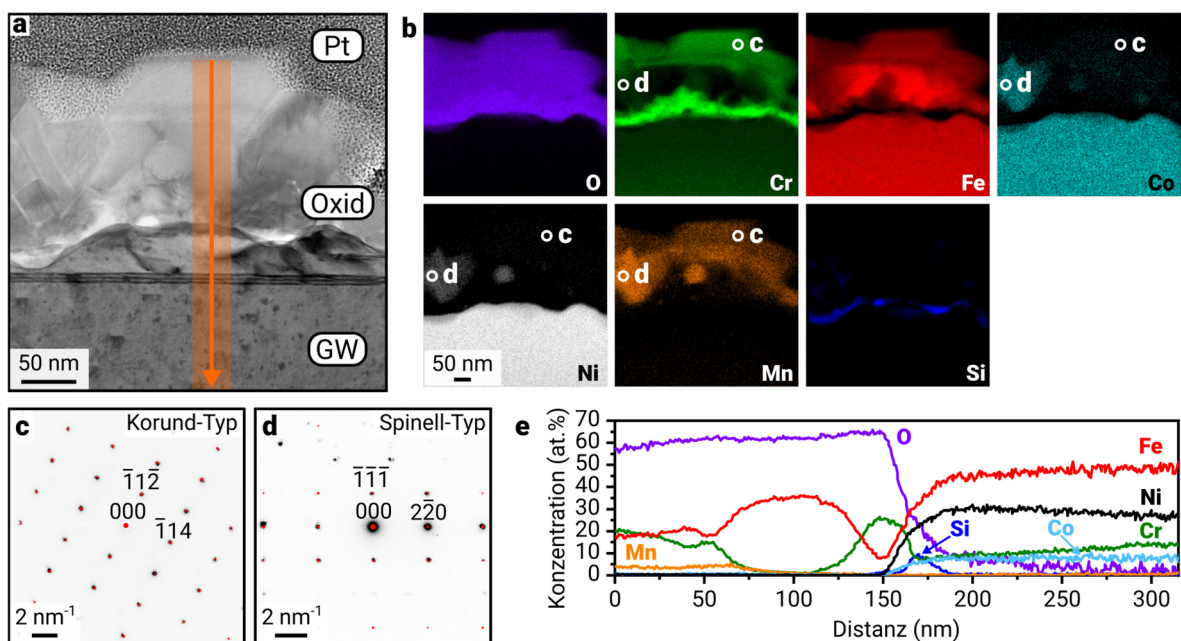


Abbildung 17: TEM-Ergebnisse des dünnen Grundoxids auf 7Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C [143]. a) STEM-Hellfeld-Aufnahme des Grundoxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des Grundoxids. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns in Zonenachse [110] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe₂O₃. d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns in Zonenachse [112] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe₃O₄. e) EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a).

Im Gegensatz zu 0Co und 7Co waren auf 26Co bereits nach Oxidation für 1 h bei 800 °C keine Bereiche mit ausschließlich Korund-Typ-Oxid vorhanden. Stattdessen bestand das Grundoxid aus mehreren übereinander angeordneten Oxidkörnern senkrecht zur Probenoberfläche (Abbildung 18a). Die innere Lage, die etwa die Hälfte der Oxidschichtdicke ausmachte, bestand aus Cr-reichem Korund-Typ-Oxid (Abbildung 18b und d). Die äußere Lage der Oxidschicht wurde als Spinell-Typ-Oxid identifiziert (Abbildung 18c) mit einer

Zusammensetzung bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni und Cr (Abbildung 18e). Auch hier waren Bereiche mit amorphem, Si-reichem Oxid an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff erkennbar. Ebenso waren an ausgewählten Positionen nanoskalige, Cr-Mn-reiche Oxidkörner sichtbar, die unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht zu wachsen begannen.

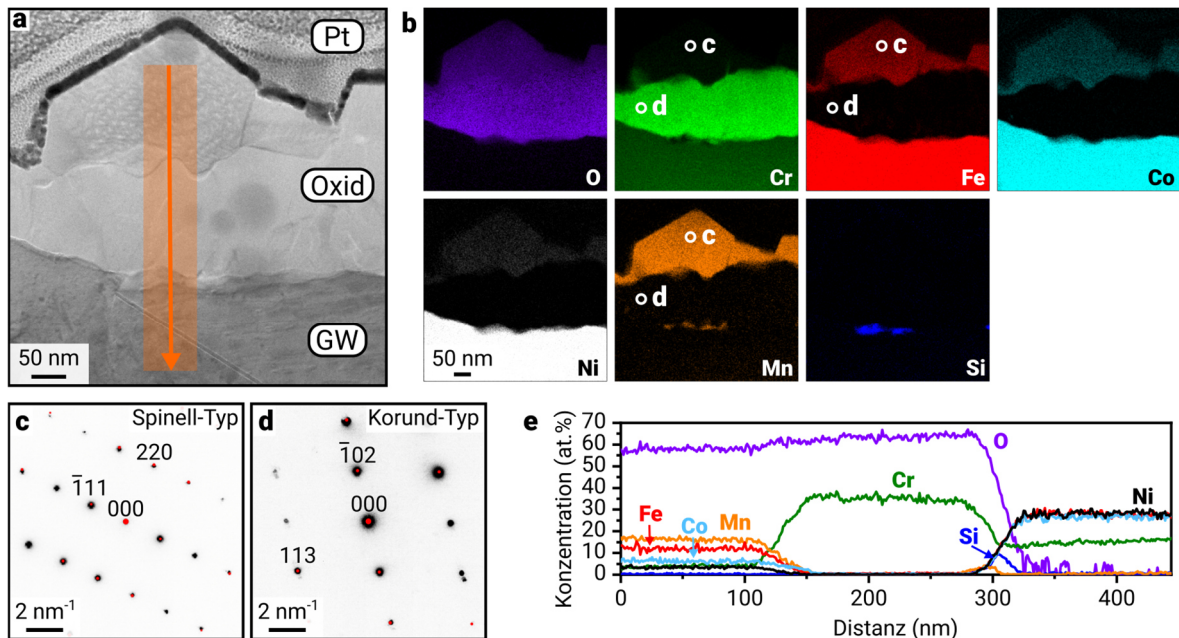


Abbildung 18: TEM-Ergebnisse des dünnen Grundoxids auf 26Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C [143]. a) STEM-Hellfeld-Aufnahme des Grundoxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des Grundoxids. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[\bar{1}1\bar{2}]$ mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe_3O_4 . d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[2\bar{5}1]$ mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Cr_2O_3 . e) EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a).

Bevor die in Abbildung 13 gezeigten Oxidinseln zu erkennen sind, wurde für das Grundoxid ein Zwischenstadium beobachtet. Ein Bereich mit einem solchen Zwischenstadium auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C ist in Abbildung 19 gezeigt. Im Gegensatz zu den reinen Korund-Typ-Oxidkörnern in Abbildung 16 hat sich hier bereits eine komplexere Oxidschicht gebildet. Im linken Bereich von Abbildung 19a war eine ca. 500 nm dicke Oxidschicht mit beginnendem Wachstum nach innen erkennbar. Darauf wird geschlossen, da das Cr-reiche Band nahe der ursprünglichen Probenoberfläche (Abbildung 16) immer noch vorhanden war (Abbildung 19b). Daran angrenzend in Richtung der Oberfläche waren nun allerdings Spinell-Typ-Oxidkörner reich an Fe, Mn und Ni vorhanden (Abbildung 19d und e). An der Oberfläche, noch über den Spinell-Typ-Oxidkörnern, waren Korund-Typ-Oxidkörner reich an Fe und mit einem erhöhten Cr-Gehalt nahe der Oberfläche erkennbar

(Abbildung 19c und e). Das Wachstum der in Abbildung 16 im Anfangsstadium gezeigten MnCr_2O_4 -Spinell-Bereiche nach innen setzte sich unterhalb des Cr-reichen Bands weiter fort.

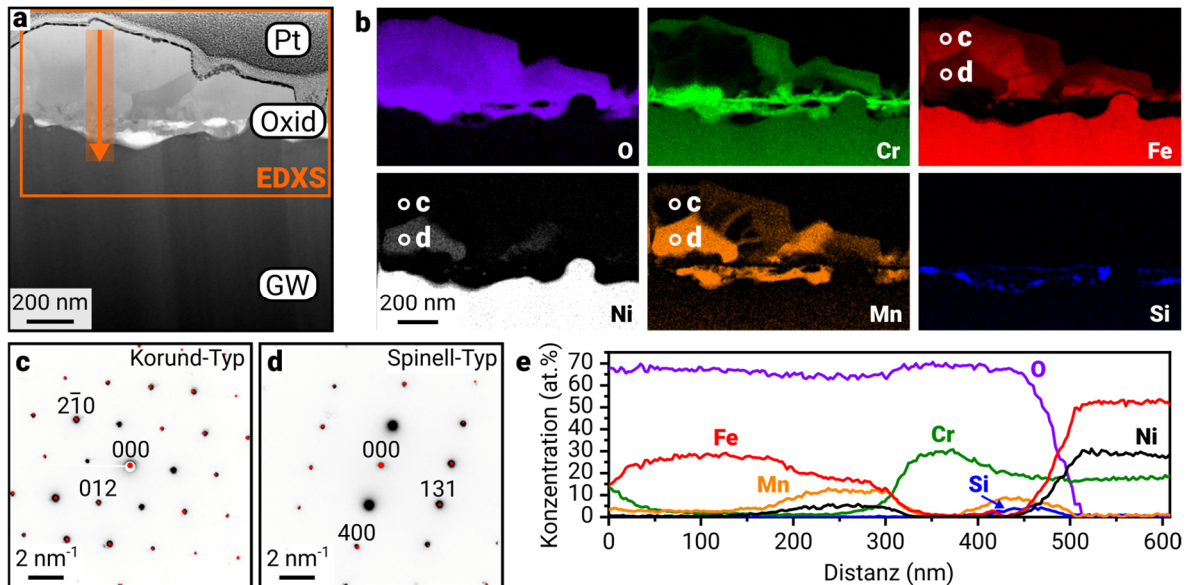


Abbildung 19: TEM-Ergebnisse des Zwischenstadiums des Oxids auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. a) STEM-Hellfeld-Aufnahme des Oxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[12\bar{1}]$ mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe_2O_3 . d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[01\bar{3}]$ mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe_3O_4 . e) EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a).

Neben den Bereichen des dünnen Grundoxids und des Oxids im Zwischenstadium lagen auf derselben Probe Bereiche mit Oxidinseln vor. Die EDXS-Elementverteilung einer Oxidinsel auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C zeigte im nach außen gewachsenen Bereich ein Cr-reiches Band nahe der ursprünglichen Probenoberfläche, dann eine Fe-Ni-reiche Spinell-Typ-Oxid-Lage und an der Oberfläche eine Fe-reiche Korund-Typ-Oxid-Lage (Abbildung 20). Im nach innen gewachsenen Bereich waren Cr-reiche und Cr/Mn-reiche Oxidkörner erkennbar. Außerdem waren eingeschlossene Bereiche ohne O sichtbar, in denen Fe und Ni angereichert waren. Eine detaillierte Analyse des nach innen gewachsenen Oxids einer Oxidinsel wird im Folgenden für 7Co gezeigt.

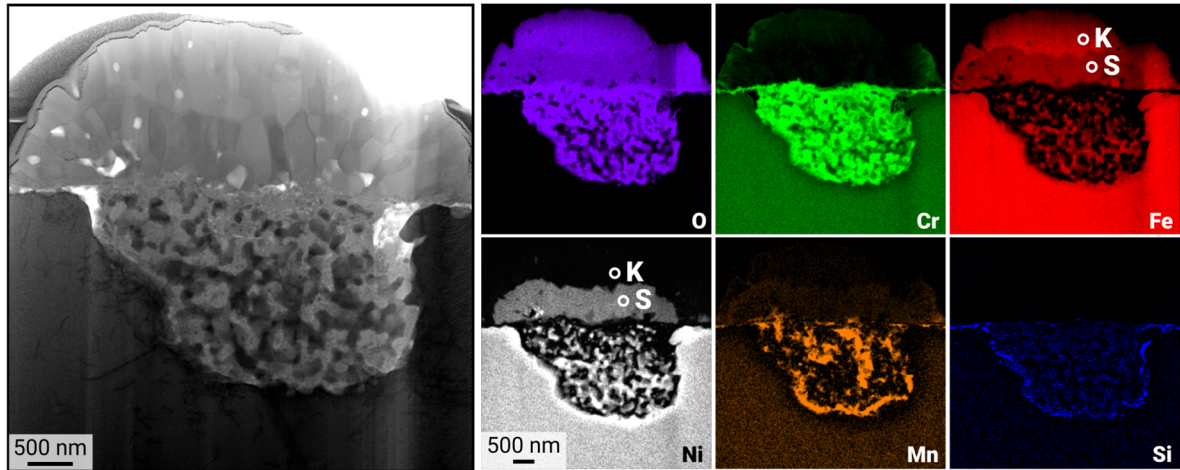


Abbildung 20: STEM-Hellfeld-Aufnahme einer Oxidinsel auf 0Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C sowie Elementverteilung (STEM-EDXS) der Oxidinsel. Oxidkörner, in denen mittels NBED Korund-Typ- (K) bzw. Spinell-Typ-Oxid (S) nachgewiesen wurde, sind markiert [143].

Eine Aufnahme einer Oxidinsel auf 7Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C ist überlagert mit der Elementverteilung in Abbildung 21a gezeigt. Mithilfe von NBED wurde die äußerste, Fe/Cr-reiche Lage als Korund-Typ identifiziert (Abbildung 21b). Der Hauptteil der Oxidinsel war Spinell-Typ-Oxid (Abbildung 21c) und reich an Fe und Ni mit lediglich geringen Anteilen an Cr und Co. Diese Beobachtung bestätigt den zuvor vermuteten kausalen Zusammenhang für die Korrelation zwischen dem Auftreten der Oxidinseln und einem erhöhten Spinell-Typ-Oxidanteil. Eine dünne Cr-reiche Korund-Typ-Oxid-Lage war weiterhin nahe der ursprünglichen Probenoberfläche vorhanden (Abbildung 21d). Im nach innen gewachsenen Oxid waren keine klar definierten Lagen erkennbar. Es lag ein gemischtes Oxid vor, das aus Cr-reichen (grün) und Cr/Mn-reichen (gelb) Oxidkörnern besteht. Der Nachweis von Korund-Typ- und Spinell-Typ-Oxid im nach innen gewachsenen Bereich (Abbildung 21e) deutet auf das Vorliegen von Cr_2O_3 und MnCr_2O_4 nebeneinander hin, was durch NBED-Aufnahmen zusätzlich lokal bestätigt wurde. Wie bereits beschrieben, lagen eingeschlossen im nach innen gewachsenen Oxid metallische Bereiche vor. Ein Konzentrationsprofil über einen solchen Bereich zeigte einen geringeren O-Gehalt und eine Anreicherung von Fe, Ni und Co (Abbildung 21g). Lokal wurde in einem solchen Korn die FCC-Struktur nachgewiesen. An der Grenzfläche des nach innen gewachsenen Oxids zum Grundwerkstoff war ebenfalls ein amorphes, Si-reiches Oxid erkennbar.

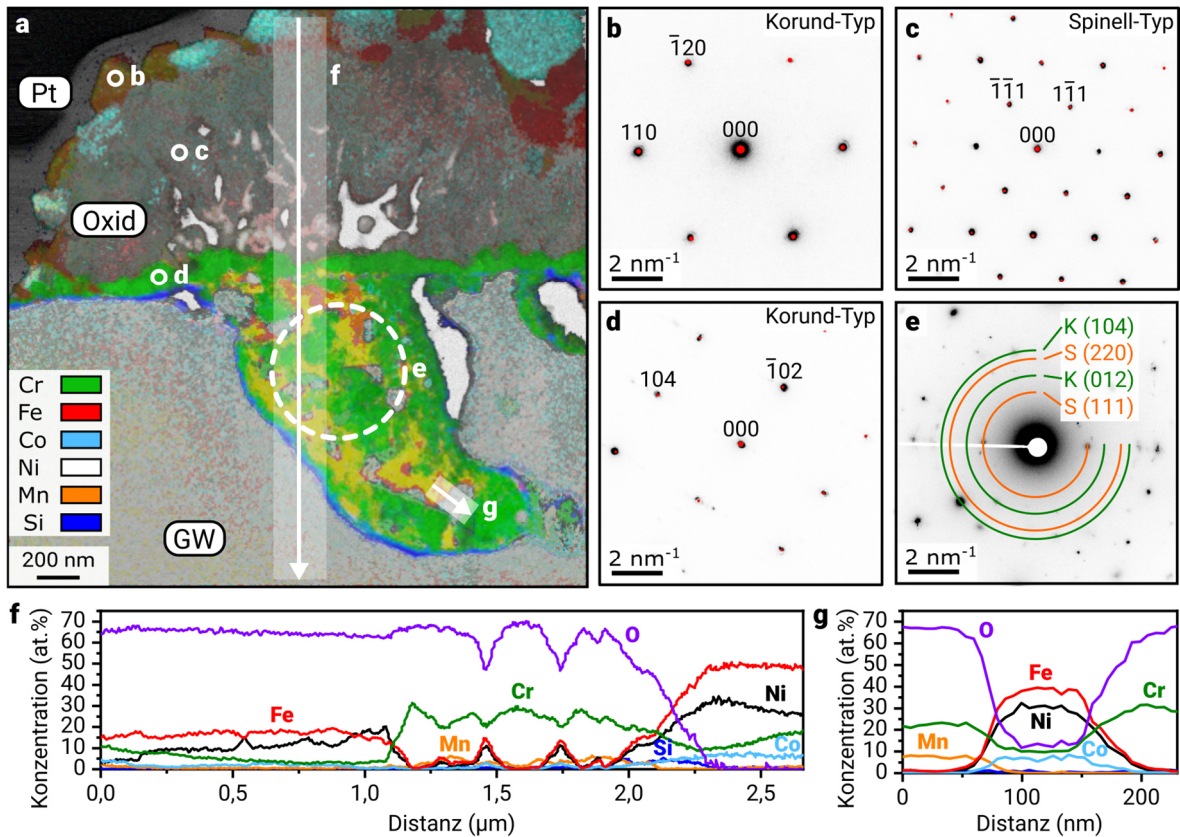


Abbildung 21: TEM-Ergebnisse einer Oxidinsel auf 7Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C [143]. a) Überlagerte Elementverteilungen (STEM-EDXS) der Oxidinsel. Die Farbskala in a) gilt als Orientierung, da die dargestellten Farben aus überlagerten Intensitäten entstehen. b) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „b“ markierten Oxidkorns in Zonenachse [001] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Fe₂O₃. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns entlang Zonenachse [011] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für NiFe₂O₄. d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns entlang Zonenachse [010] mit überlagertem simuliertem Beugungsbild (rot) für Cr₂O₃. e) SAED-Aufnahme des mit „e“ markierten Bereichs. Es treten sowohl Beugungsreflexe von Korund-Typ- (K) als auch von Spinell-Typ-Oxid (S) auf. f-g) EDXS-Konzentrationsprofile entlang der mit „f“ bzw. „g“ markierten Pfeile in a).

Die Oxidinsel auf 26Co ähnelte in der Konzentrationsverteilung denen auf 0Co und 7Co (Abbildung 22). Ein wesentlicher Unterschied war das Ausbleiben einer Fe-reichen Korund-Typ-Oxid-Lage an der Oxidoberfläche. Stattdessen bestand der gesamte nach außen gewachsene Bereich oberhalb des Cr-reichen Bands aus einem Fe/Co/Ni-reichen Spinell-Typ-Oxid. Eine Anreicherung von Ni und Mn entlang der Oxidkorn Grenzen im nach außen gewachsenen Oxid war sichtbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Bereiche mit flächig ausgeprägten Oxidinseln ebenfalls detailliert charakterisiert. Da ein mit den hier gezeigten Oxidinseln vergleichbarer Aufbau vorlag, wurde von einer separaten Darstellung abgesehen.

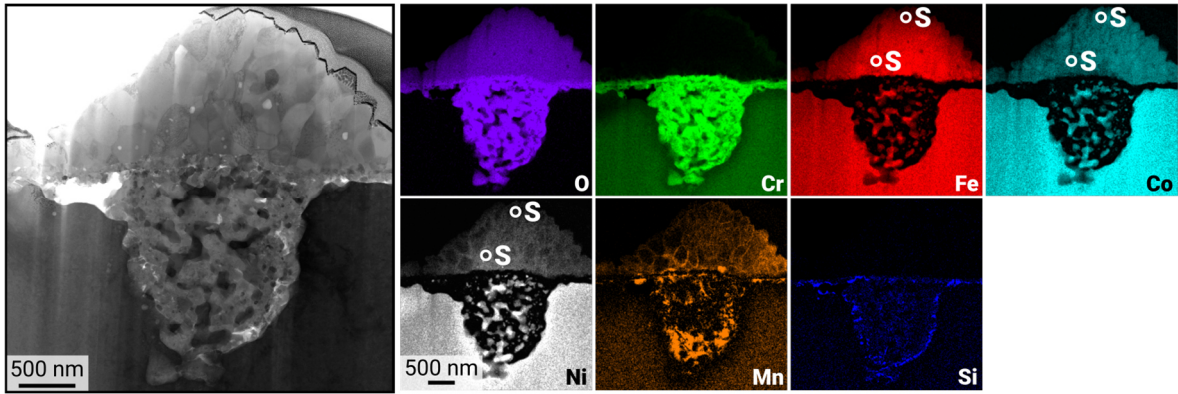


Abbildung 22: STEM-Hellfeld-Aufnahme einer Oxidinsel auf 26Co nach Oxidation für 1 h bei 800 °C sowie Elementverteilung (STEM-EDXS) der Oxidinsel. Oxidkörnchen, in denen mittels NBED Spinell-Typ-Oxid (S) nachgewiesen wurde, sind markiert [143].

4.3 Oxidationsverhalten der CCAs im Co-System bei 400 °C

Im Folgenden sind die Ergebnisse zum Oxidationsverhalten von ausgewählten Proben bei der geringeren Temperatur von 400 °C dargelegt. Diese Ergebnisse ermöglichen die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit des Oxidationsverhaltens im Co-System. Hierbei liegt der Fokus auf 26Co und 7Co, um den Einfluss der Legierungszusammensetzung zu klären und den Vergleich mit Ergebnissen von 316L zu ermöglichen. Aufgrund der geringeren Temperatur und der damit verbundenen deutlich geringeren Oxidwachstumsgeschwindigkeit sind die Oxidschichten in den frühen Oxidationsstadien besonders dünn. Daher musste unmittelbar auf hochauflösende Methoden, insbesondere GD-OES und TEM, zur Analyse der dünnen Schichten zurückgegriffen werden. Außerdem wurden einzelne Proben deutlich längeren Glühzeiten bei 400 °C ausgesetzt, um dickere Schichten zu erzeugen.

4.3.1 Oxidmorphologie und integrale Phasenidentifikation nach Oxidation bei 400 °C

Nach Oxidation von 26Co und 7Co für 1 h bei 400 °C war eine dünne, gleichmäßige Oxidoberfläche bestehend aus rundlichen Oxidkörnchen mit Ausdehnungen < 100 nm erkennbar (Abbildung 23a und d). In höherer Vergrößerung waren vereinzelte Riefen aus dem Polierprozess sichtbar. Nach Oxidation für 72 h war die Oberfläche in geringer Vergrößerung weiterhin gleichmäßig, während bei Abbildung in höherer Vergrößerung

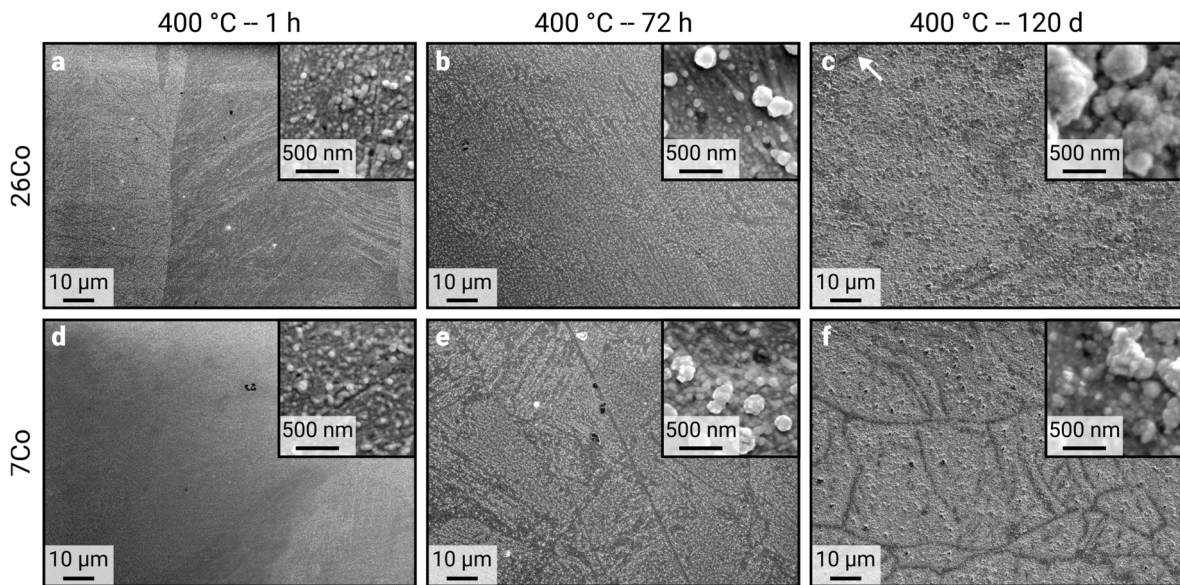


Abbildung 23: REM-SE-Aufnahmen der Oxidoberfläche von 26Co und 7Co nach Oxidation für 1 h, 72 h und 120 d bei 400 °C [8,146]. Der Pfeil in (c) markiert eine Korngrenze.

einzelne runde Oxidkörner mit Ausdehnungen bis ca. 250 nm erkennbar wurden (Abbildung 23b und e). Nach einer vergleichsweise langen Glühdauer von 120 d (2880 h) waren die Oxidoberflächen von 26Co und 7Co in geringer Vergrößerung gleichmäßig in den Kornflächen. An den Korngrenzen schien das Oxid jedoch dünner zu sein (Abbildung 23c und f). Hierbei ist zu erwähnen, dass die für 120 d geglühte 26Co-Probe vor der Oxidation bei 1200 °C für 24 h homogenisiert wurde und der Grundwerkstoff folglich deutlich größere Körner als bei der 7Co-Probe aufweist. Daher war lediglich eine Korngrenze in dem gezeigten Ausschnitt erkennbar (Abbildung 23c, Pfeil). In höherer Vergrößerung wurde deutlich, dass die runden Oxidkörner auf der Probenoberfläche nach 120 d Ausdehnungen bis ca. 500 nm erreicht haben.

Die flächige Phasenidentifikation mit GI-XRD zeigte für 26Co nach Oxidation für 1 h bei 400 °C im Vergleich zum Grundwerkstoff schwache Reflexe für die Oxidschicht, was auf deren geringe Dicke zurückgeführt wird (Abbildung 24a). Im Bereich der eindeutig zuordenbaren Reflexe der Oxidphasen war ausschließlich ein schwacher Spinell-Typ-Oxidreflex bei ca. $30,1^\circ$ erkennbar. Aus diesem Grund wurde die lokale Phasenidentifikation mittels TEM angewendet. Die für 120 d bei 400 °C oxidierten Proben wiesen dickere Oxidschichten auf, die eine flächige Phasenidentifikation mit GI-XRD begünstigten. Bei 26Co waren deutliche Spinell-Typ-Oxidreflexe und schwache Korund-Typ-Oxidreflexe erkennbar, während bei 7Co sowohl Spinell- als auch Korund-Typ-Oxidreflexe deutlich erkennbar waren (Abbildung 24b). Der qualitativ höhere Korund-Typ-Phasenanteil bei der

7Co-Legierung mit geringerem Co- und höherem Fe-Anteil wurde durch quantitative Phasenanalyse bestätigt (Abbildung 24c). Aufgrund der geringen Schichtdicken und den damit verbundenen langen Messzeiten wurden die Messungen auf den Bereich der 2θ -Winkel von 15° bis 50° konzentriert. Daher waren jedoch insgesamt weniger Reflexe vorhanden, die durch die Rietveld-Analyse berücksichtigt werden konnten. Für die hier dargestellte 26Co-120d-Messung führte dies zu einem „*Goodness of Fit*“-Wert unter 1, der auf die Möglichkeit einer Überanpassung der Messdaten hinweist, was jedoch aufgrund des Verlaufs der Anpassung unwahrscheinlich erscheint.

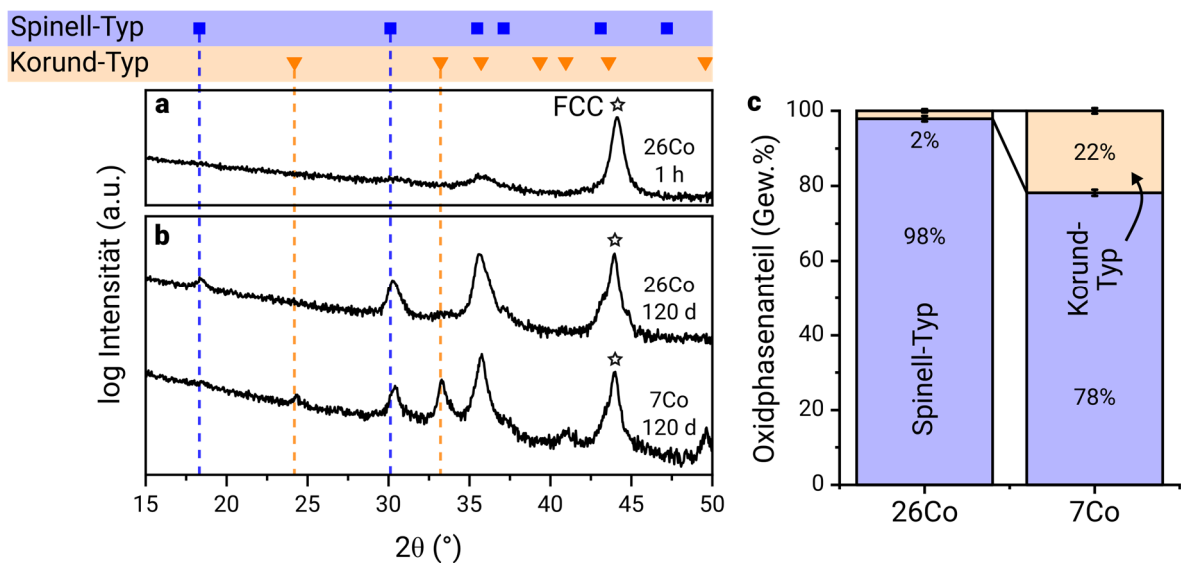


Abbildung 24: GI-XRD-Ergebnisse von 26Co und 7Co nach Oxidation bei 400°C . a), b) Diffraktogramme mit Reflexen von Spinell-Typ-Oxid und Korund-Typ-Oxid. Der FCC-Reflex des Grundwerkstoffs ist mit einem Sternsymbol markiert. Die für Reflexpositionen genutzten Referenzstrukturen sind Fe_3O_4 für Spinell-Typ-Oxid und Fe_2O_3 für Korund-Typ-Oxid. Reflexpositionen, die eine eindeutige Unterscheidung der Phasen erlauben, sind mit gestrichelten Linien markiert. c) Quantifizierte Oxidphasenanteile von Spinell-Typ- und Korund-Typ-Oxid für die 120 d oxidierten Proben mittels Rietveld-Analyse [146].

4.3.2 Flächige Charakterisierung der Oxidzusammensetzung mittels GD-OES

Oxidation bei 400°C resultierte wie zuvor beschrieben in einer vergleichsweise gleichmäßigen Morphologie und geringen Rauheit des Oxids. Daher erschien in diesen Fällen GD-OES als geeignete Methode zur flächigen Charakterisierung der Oxidzusammensetzung anhand von Konzentrationsprofilen. Nach Oxidation für 1 h bei 400°C war bei 26Co und 7Co eine zweilagige Oxidschicht erkennbar (Abbildung 25). Die innere Lage war Cr-reich, während die äußere Lage Fe, Co und Ni beinhaltete. Bei 7Co mit geringerem Co-Gehalt in der Legierung war der Co-Gehalt in der äußeren Oxidlage entsprechend ebenfalls verringert, während der Fe-Gehalt erhöht war. Die innere Oxidlage war Cr-reich, ebenso wie bei 26Co.

Si war bei beiden Legierungen an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff angereichert. Ni war wiederum direkt unterhalb des Si im Grundwerkstoff angereichert. Nach 72 h und auch nach 120 d war die Zweilagigkeit der Oxidschicht immer noch erkennbar, obwohl die Oxidschichten deutlich dicker gewachsen sind und damit die Tiefenauflösung der Methode geringer war. Die Zunahme der Oxidschichtdicke war erkennbar an den längeren Sputterzeiten zum Abtragen der Oxidschicht. Die Zweilagigkeit der Oxidschicht zeigte sich nach 120 d anhand der Cr-Anreicherung in der inneren Lage und vor allem Fe und Co (26Co) bzw. Fe (7Co) in der äußeren Lage.

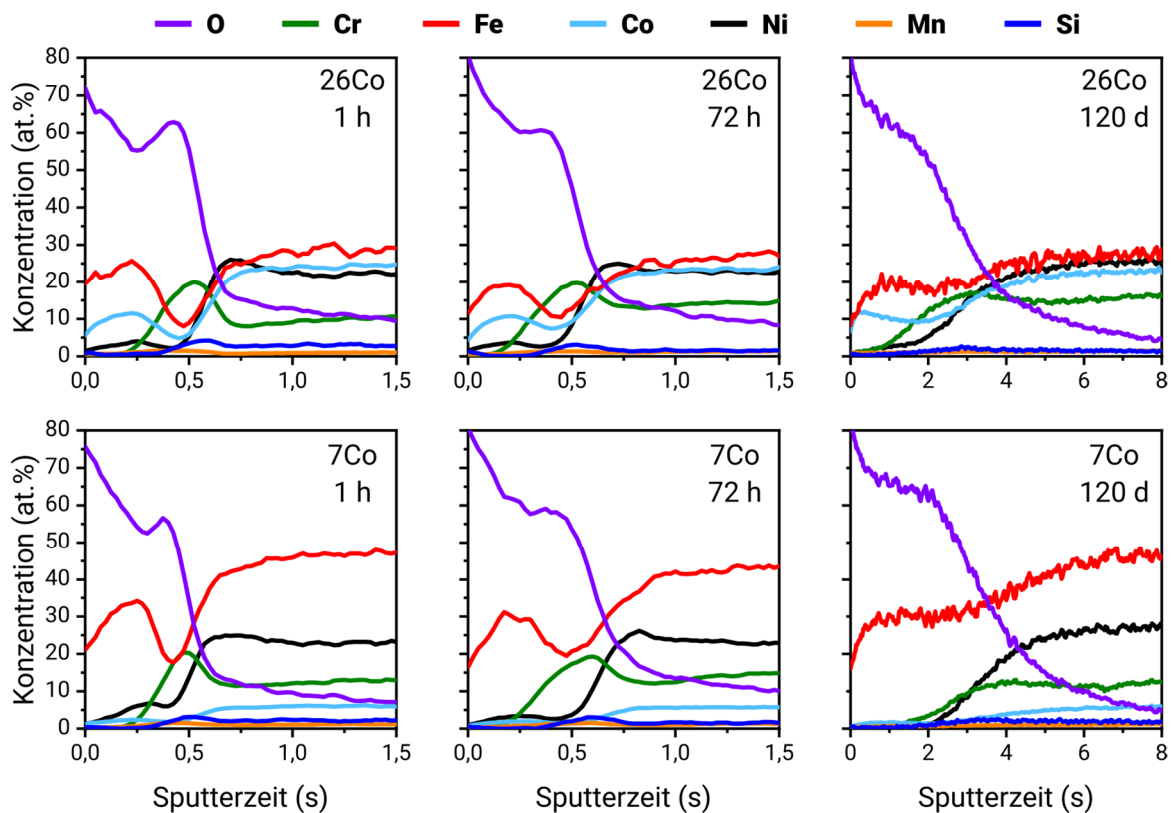


Abbildung 25: GD-OES-Konzentrationsprofile von 26Co und 7Co nach Oxidation bei 400 °C. Der Beginn der Messung (0 s, links) entspricht im Konzentrationsprofil der Oxidoberfläche, das Ende der Messung (rechts) dem Grundwerkstoff [8,147].

4.3.3 Lokale hochauflösende TEM-Charakterisierung der bei 400 °C oxidierten Proben

Die TEM-Ergebnisse von 26Co nach Oxidation für 1 h bei 400 °C zeigten ein dünnes Grundoxid ($10,9 \text{ nm} \pm 1,9 \text{ nm}$) sowie lokal Bereiche mit einer Dicke von 20 – 30 nm bei lateraler Ausdehnung von ca. 40 nm (Abbildung 26a). Die aus den GD-OES-

Konzentrationsprofilen ersichtliche Zweilagigkeit der Oxidschichten war auch in der STEM-EDXS-Elementverteilung deutlich erkennbar (Abbildung 26b und f). Während die innere Lage der Oxidschicht Cr-reich war, waren in der äußeren Lage vor allem Fe und Co sowie ein geringer Ni-Anteil vorhanden. In den lokal begrenzten dickeren Bereichen des Oxids schien insbesondere die Fe- und Co-reiche äußere Lage dicker zu sein. Die NBED-Phasenanalyse verschiedener Bereiche der Oxidschicht ergab bemerkenswerterweise drei unterschiedliche Oxidphasen: Spinell-Typ und Korund-Typ in dicker gewachsenen Bereichen sowie NaCl-Typ in einem dünnen Bereich der Oxidschicht (Abbildung 26c – e). Bei dem dickeren Bereich, in dem Korund-Typ-Oxid nachgewiesen wurde, handelte es sich um einen Fe-reichen Korund.

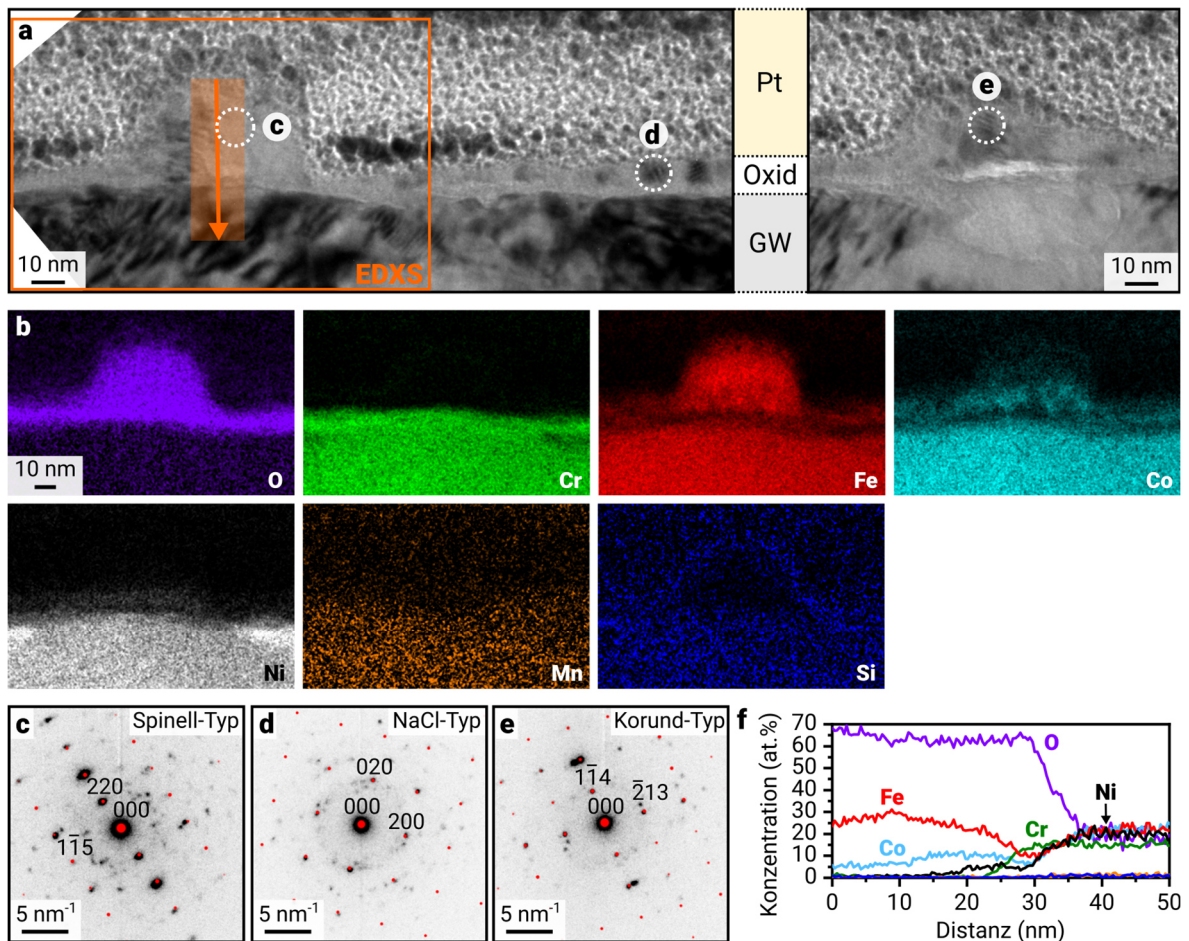


Abbildung 26: TEM-Ergebnisse des Oxids auf 26Co nach Oxidation für 1 h bei 400 °C [8,146]. a) TEM-Hellfeld-Aufnahme des Oxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs. c) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „c“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[5\bar{5}2]$ überlagert mit dem simulierten Beugungsbild (rot) für Fe_3O_4 . d) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „d“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[001]$ überlagert mit dem simulierten Beugungsbild (rot) für FeO . e) NBED-Aufnahme (schwarz) des mit „e“ markierten Oxidkorns in Zonenachse $[7\ 11\ 1]$ überlagert mit dem simulierten Beugungsbild (rot) für Fe_2O_3 . f) EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a).

Trotz der flächigen Identifikation von Spinell-Typ-Oxid als dominanter Oxidphase auf 26Co nach 1 h bei 400 °C zeigen die lokal nachgewiesenen Korund-, Spinell- und NaCl-Typ-Oxidphasen, dass sich zunächst nicht eine einzelne, thermodynamisch bevorzugte Phase bildete. Die komplexe Legierung ermöglicht anscheinend durch die Verfügbarkeit von unterschiedlichen Elementen in vergleichsweise hoher Konzentration an der Oberfläche die Bildung der unterschiedlichen Phasen.

Nach der Oxidation für 120 d bei 400 °C war auf 26Co eine inhomogene Oxidschicht erkennbar (Abbildung 27). Neben Bereichen mit einem dünnen Grundoxid (79 ± 44 nm) waren Oxidinseln mit Dicken bis ca. 600 nm erkennbar, die relativ zur ursprünglichen Werkstoffoberfläche nach außen gewachsen sind. Die STEM-EDXS-Elementverteilung zeigte eine dünne Cr-reiche Lage an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff. Der Großteil der exemplarisch genauer charakterisierten Oxidinsel war Fe- und Co-reich mit geringem Anteil von Cr und Mn. Das Oxid auf 7Co nach 120 d bei 400 °C zeigte eine ähnliche Morphologie, allerdings mit einem dickeren Grundoxid (135 ± 44 nm) und Oxidinseln mit Dicken bis ca. 350 nm (Abbildung 28a). Es war ebenfalls eine Cr-reiche innere Lage sowie eine Fe- und Co-reiche Oxidinsel vorhanden (Abbildung 28b).

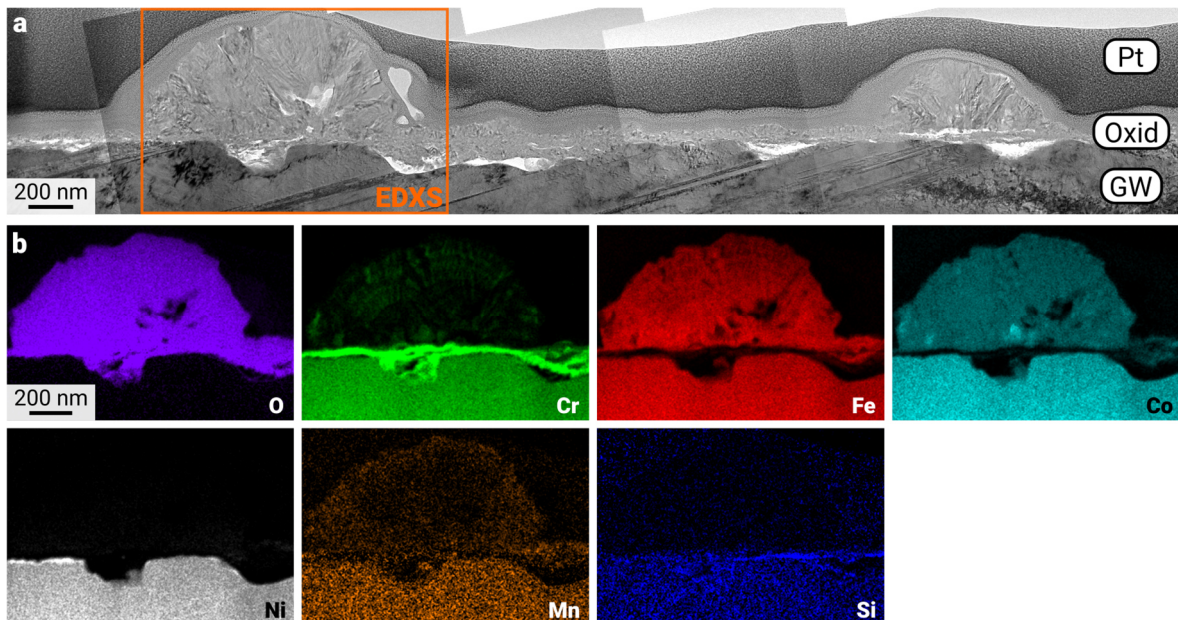


Abbildung 27: TEM-Ergebnisse des Oxids auf 26Co nach Oxidation für 120 d bei 400 °C. a) TEM-Hellfeld-Aufnahmen des Oxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs.

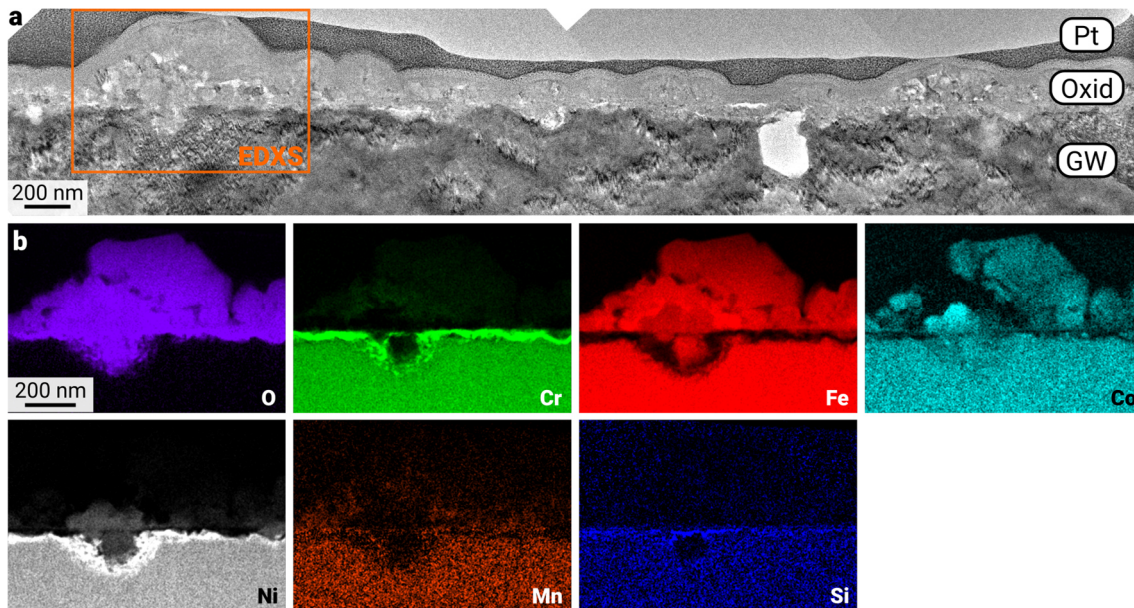


Abbildung 28: TEM-Ergebnisse des Oxids auf 7Co nach Oxidation für 120 d bei 400 °C. a) TEM-Hellfeld-Aufnahmen des Oxids. b) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs.

4.4 *In-situ* Synchrotron GI-XRD-Messungen zur Untersuchung der Oxidbildungsreihenfolge

Die Ergebnisse der Oxidation der Co-CCAs bei hoher und geringerer Temperatur haben gezeigt, dass bereits während der ersten Stunde ein komplexes Oxidationsverhalten unter Beteiligung mehrerer Oxidphasen auftritt. Unklar ist bisher geblieben, ob es eine eindeutige Reihenfolge der Oxidphasenbildung innerhalb der ersten Stunde der Oxidation gibt und inwiefern die Legierungszusammensetzung entscheidend für die erste sich bildende Oxidphase ist. Ebenso ist bisher ungeklärt, ob Phasenumwandlungen beim Aufheizen bzw. Abkühlen auftreten, wie sie beispielsweise bei der Oxidation von Fe-Mn-Legierungen kürzlich beobachtet wurden [148]. Da TEM-Untersuchungen bei diesen Fragestellungen *ex-situ* durchgeführt werden müssten, bliebe der Einsatz dieser Methode aufgrund des hohen Zeit- und Kostenaufwands auf wenige Probenzustände begrenzt. Ebenso wären die notwendigen Messzeiten bei laborbasierter GI-XRD aufgrund der geringen Dicke der Oxidschichten unrealistisch lang für *in-situ*-Untersuchung der frühen Oxidationsstadien. Um dieser experimentellen Herausforderung zu begegnen, wurden an ausgewählten Proben *in-situ* Synchrotron GI-XRD-Experimente am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg beantragt und durchgeführt. Die Phasenbildung während der ersten Stunde sowie

bei Aufheiz- und Abkühlvorgängen wurde so zugänglich. Details bezüglich des Messaufbaus und der verwendeten Messparameter sind in Kapitel 3.3 beschrieben.

4.4.1 Temperaturführung zur Oxidation während *in-situ* Synchrotron GI-XRD

Zur Klärung der formulierten Fragen wurden geeignete Temperaturverläufe für die Oxidation festgelegt. Zum einen sollte durch schnelles Aufheizen und anschließende isotherme Oxidation für 1 h bei 800 °C eine Glühung, wie sie sonst im Muffelofen durchgeführt wurde, nachgestellt werden. So konnte die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Glühdauer bestimmt und der Zustand nach 1 h bei 800 °C zur Verifikation mit dem nach konventioneller Glühung verglichen werden. Mit 100 °C/min wurde eine möglichst hohe Aufheizrate gewählt, die technisch bei der verwendeten Heizkammer über den gesamten Temperaturbereich gewährleistet werden konnte. Nach der isothermen Oxidation wurde die Probe mit einer konstanten Rate von 50 °C/min abgekühlt. Bei ca. 200 °C verringerte sich die Abkühlrate unter diesen Wert, da die Heizkammer lediglich über Druckluft gekühlt werden konnte. Aufgrund der verlangsamten Kinetik war unterhalb von 200 °C keine nennenswerte Veränderung der Probe mehr zu erwarten. Ein exemplarischer Temperaturverlauf für schnelles Aufheizen und anschließende isotherme Oxidation ist in Abbildung 29a gezeigt. Zum Verständnis des Einflusses der Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C auf die Phasenbildung wurden außerdem Proben mit geringer Heizrate aufgeheizt. Hierfür wurden die Proben zuerst mit 100 °C/min bis auf 400 °C aufgeheizt und für 10 min bei 400 °C gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit 10 °C/min bis auf 800 °C erhöht. Nach weiteren 10 min bei 800 °C wurde die Probe abgekühlt (Abbildung 29b).

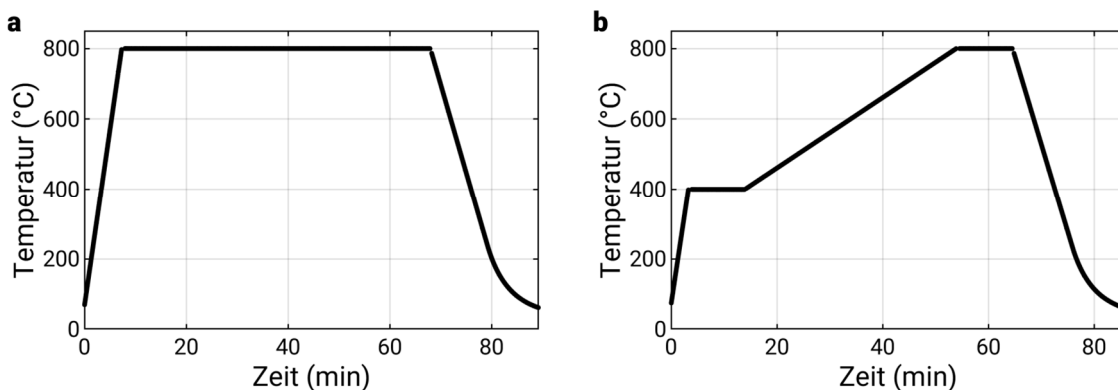


Abbildung 29: Gemessene Temperaturverläufe für die Oxidation während *in-situ* Synchrotron GI-XRD bei (a) schnellem Aufheizen (100 °C/min) und anschließender isothermer Oxidation für 1 h bei 800 °C und (b) langsamem Aufheizen (10 °C/min) von 400 °C auf 800 °C.

4.4.2 Phasenbildung bei schnellem Aufheizen und anschließender isothermer Oxidation

Die Ergebnisse der *in-situ* Synchrotron GI-XRD-Messungen bei schnellem Aufheizen und anschließender isothermer Oxidation sind exemplarisch für 26Co und 0Co in Abbildung 30 gezeigt. Reflexe von Korund-Typ-Oxid (Cr_2O_3 bzw. Fe_2O_3), Spinell-Typ-Oxid (Misch-Spinelle zwischen NiFe_2O_4 und Co_3O_4) und vom Grundwerkstoff (FCC) traten auf. Bedingt durch den Messaufbau waren auch Reflexe von der Graphitkuppel zu erkennen. Die thermische Ausdehnung bzw. Kontraktion der Probe beim Aufheizen bzw. Abkühlen ging mit einer Veränderung der Gitterparameter von Grundwerkstoff und Oxiden einher. Dies äußerte sich durch eine Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Winkeln beim Aufheizen und eine entsprechende Rückverschiebung zu höheren Winkeln beim Abkühlen, die als „Knick“ in Abbildung 30 erkennbar wird.

Zu Beginn der Experimente waren bei Raumtemperatur zunächst keine Oxidreflexe nachweisbar. Bei Erreichen von 800 °C nach Aufheizen mit 100 °C/min waren unmittelbar Reflexe von beiden Oxidphasen nachweisbar. Für 26Co waren die Spinell-Typ-Oxid-Reflexe deutlich stärker als die von Korund-Typ-Oxid (Abbildung 30a), konsistent mit den laborbasierten GI-XRD-Messungen an 26Co. Im Gegensatz zu laborbasierten Methoden erlaubte die hohe Brillanz der Synchrotronstrahlung in Verbindung mit der hohen Auflösung der Flächendetektoren jedoch eine Unterscheidung von unterschiedlich besetzten Oxiden derselben Kristallstruktur. Dies ermöglichte es beispielsweise, die Bildung von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 bereits in den frühen Oxidationsstadien zu unterscheiden. Bei 26Co trat als Korund-Typ-Oxid ausschließlich Cr_2O_3 auf, erkennbar bei $5,15^\circ$ und $7,02^\circ$. Diese Beobachtung ist konsistent mit den TEM-Ergebnissen an Grundoxid und Oxidinseln auf 26Co, bei denen kein Fe_2O_3 nachgewiesen wurde. Das Spinell-Typ-Oxid wurde in einem breiten Reflex mit zwei lokalen Maxima nachgewiesen (zwischen $6,3^\circ$ und $6,5^\circ$). Dies weist für 26Co auf Spinell-Typ-Oxide mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hin und kann beispielsweise durch das gleichzeitige Vorhandensein von Fe-reichen und Co-reichen Spinell-Typ-Oxiden erklärt werden, da insbesondere das Vorhandensein von Co im Oxid zu Reflexen bei höheren Beugungswinkeln führt. Für 0Co zeigte sich entsprechend der laborbasierten GI-XRD-Messungen ein umgekehrtes Bild mit deutlich stärkeren Korund-Typ-Reflexen. Es waren starke Fe_2O_3 - und schwache Cr_2O_3 -Reflexe erkennbar, die auf eine dünne Cr_2O_3 -Schicht und

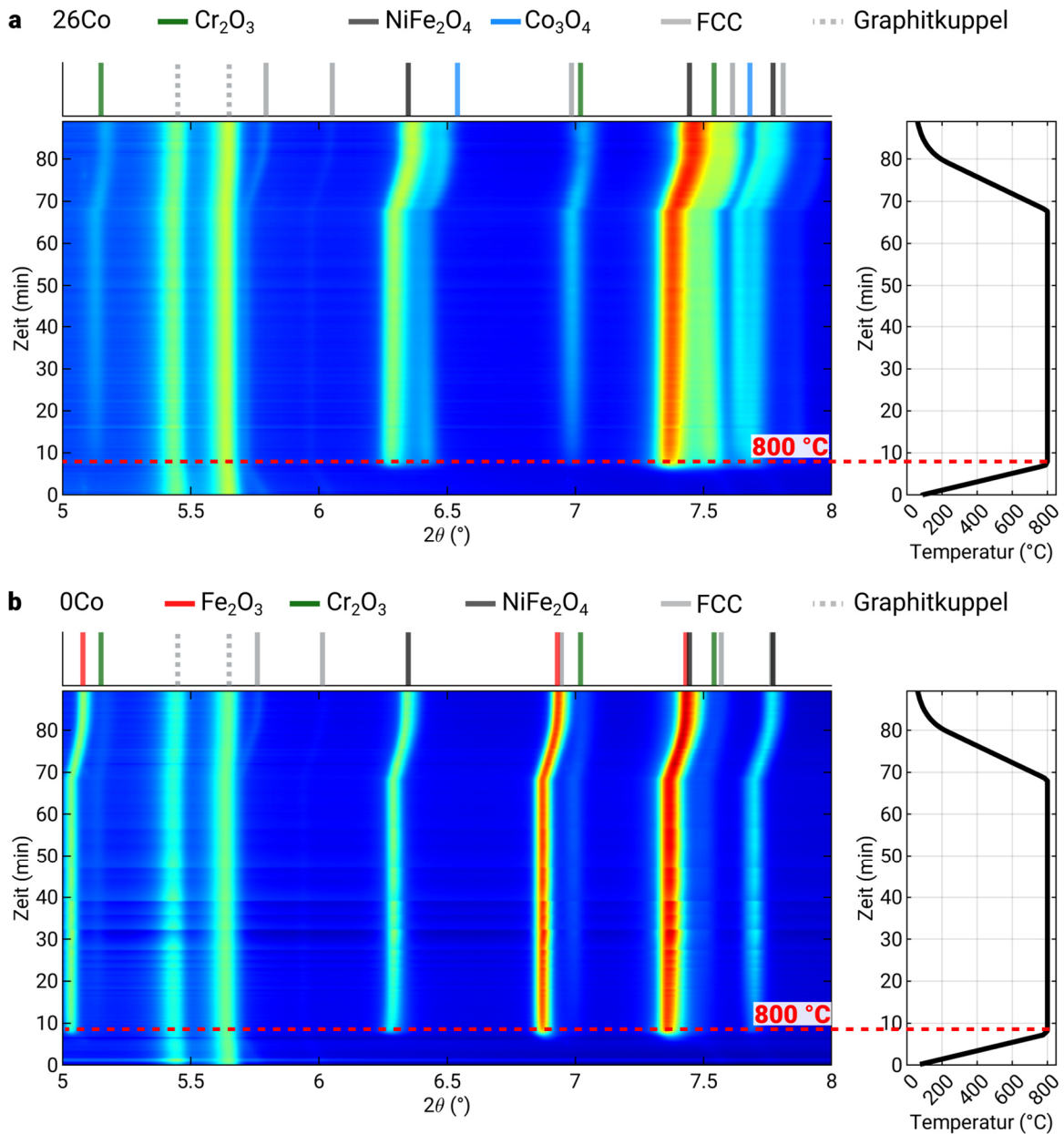


Abbildung 30: *In-situ* Synchrotron GI-XRD-Ergebnisse (38 keV) für schnelles Aufheizen (100 °C/min) und anschließende isotherme Oxidation für 1 h bei 800 °C von 26Co (a) und 0Co (b). Die Intensität ist als Falschfarbendiagramm mit logarithmischer Skalierung über den Beugungswinkel 2θ (x-Achse) und die Zeit (y-Achse) dargestellt. Blaue Regionen entsprechen einer niedrigen Intensität, während rote Regionen einer hohen Intensität entsprechen. Kurzzeitige Schwankungen der Intensität, die sich im Diagramm als horizontale Linien äußern, sind auf die kontinuierliche Anpassung der Höhe der Probe während der Messung zurückzuführen und haben auf die Interpretation der Messergebnisse keinen Einfluss. Der dargestellte Winkelbereich wurde auf kleine Beugungswinkel, bei denen die unterschiedlichen Oxidphasen gut unterscheidbar sind, beschränkt. Der gemessene Temperaturverlauf ist neben dem Falschfarbendiagramm dargestellt. Zur Zuordnung der Reflexe sind Reflexpositionen für Korund-Typ- (Fe_2O_3 / Cr_2O_3) und Spinell-Typ-Oxid (NiFe_2O_4 / Co_3O_4) markiert. Die schwachen FCC-Reflexe sind auf einen geringen Anteil der Synchrotronstrahlung mit dreifacher Photonenenergie (114 keV) zurückzuführen.

eine dickere Fe_2O_3 -Schicht hindeuten. Für Spinell-Typ-Oxid war ein Reflex erkennbar, der sich durch einen Fe-Ni-reichen Spinell erklären lässt. Nach Erreichen von 800 °C wurden

während der isothermen Oxidation die vorhandenen Reflexe stärker, es trat aber keine weitere Phasenbildung oder -umwandlung auf. Auch während des Abkühlvorgangs war keine Phasenumwandlung zu beobachten.

4.4.3 Reihenfolge der Oxidphasenbildung bei langsamem Aufheizen

Durch den langsamen Aufheizschritt zwischen 400 °C und 800 °C wurde die Oxidphasenbildung in diesem Temperaturfenster gezielt untersucht. Bei 26Co war während des Aufheizens zunächst die Bildung von Spinell-Typ-Oxid nachweisbar (Abbildung 31a). Die Temperatur, bei der die Spinell-Typ-Oxidphase anhand von einzelnen Diffraktogrammen zuerst nachweisbar war, lag bei ca. 500 °C. Erst bei einer höheren Temperatur von ca. 650 °C kamen zusätzlich Reflexe von Korund-Typ-Oxid hinzu. Bei 0Co war eine umgekehrte Reihenfolge der Oxidphasenbildung erkennbar. Zuerst waren beim Aufheizen Reflexe von Korund-Typ-Oxid ab ca. 550 °C nachweisbar (Abbildung 31b). Erst bei einer höheren Temperatur von ca. 600 °C kamen Spinell-Typ-Reflexe hinzu. Die relative Intensität von Korund-Typ- und Spinell-Typ-Reflexen sowie die Besetzung der Phasen zum Ende des Experiments war für 26Co vergleichbar mit der Messung nach schnellem Aufheizen und isothermer Oxidation. Für 0Co war, anders als nach schnellem Aufheizen und isothermer Oxidation, nur Fe_2O_3 und kein separierter Cr_2O_3 -Reflex erkennbar. Für die Legierungen 13Co und 7Co, deren Co-Gehalt zwischen 26Co und 0Co liegt, wurde jeweils zuerst die Spinell-Typ-Oxidphase ab ca. 500 °C nachgewiesen. Erst ab ca. 600 °C (13Co) bzw. 550 °C (7Co) kamen Reflexe der Korund-Typ-Oxidphase hinzu.

4.5 Thermodynamische Berechnung von Stabilitäten der Oxidphasen und Aktivitäten in der Legierung

Zur Eingrenzung von thermodynamischen Aspekten im Zusammenhang mit den experimentellen Untersuchungen wurden Berechnungen zu Stabilitäten der Oxidphasen und zu Aktivitäten von Komponenten der Legierungen durchgeführt. Im Folgenden werden zuerst die als thermodynamisch stabil berechneten Oxidphasen im Legierungssystem dargestellt. Anschließend werden die Aktivitäten einzelner Legierungselemente betrachtet, um Einflüsse der Zusammensetzung aufzudecken.

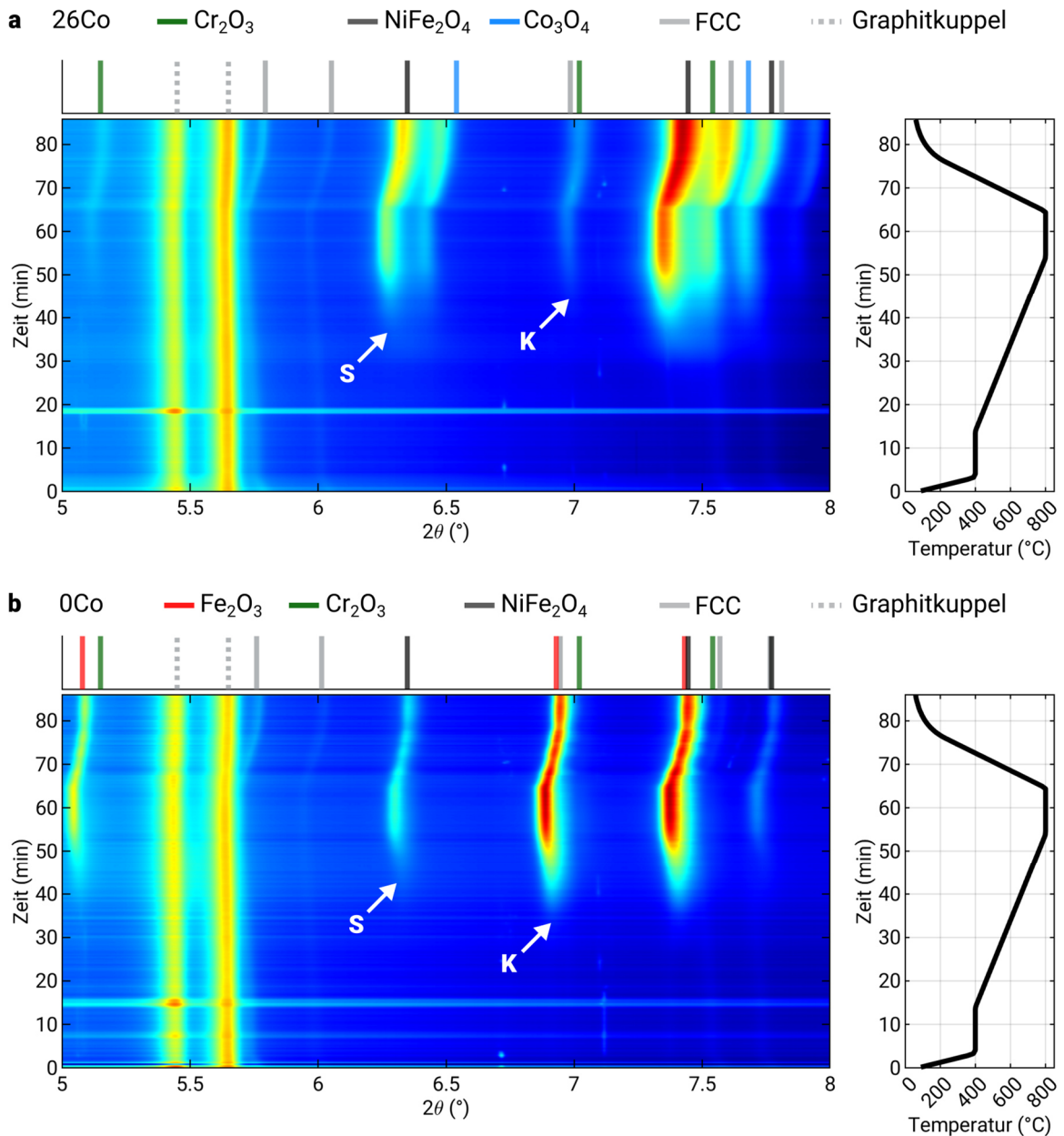


Abbildung 31: *In-situ* Synchrotron GI-XRD-Ergebnisse (38 keV) für langsames Aufheizen (10 °C/min) von 400 °C auf 800 °C von 26Co (a) und 0Co (b). Die Reflexpositionen für Korund-Typ- (Fe_2O_3 / Cr_2O_3) und Spinell-Typ-Oxid (NiFe_2O_4 / Co_3O_4) sind markiert. Während des Aufheizens ist bei 26Co zuerst Spinell-Typ-Oxid (S) nachweisbar und später auch Korund-Typ-Oxid (K). Bei 0Co ist diese Reihenfolge umgekehrt. Die schwachen FCC-Reflexe sind auf einen geringen Anteil der Synchrotronstrahlung mit dreifacher Photonenenergie (114 keV) zurückzuführen.

4.5.1 Thermodynamische Stabilität der Oxidphasen im Legierungssystem Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si

Die freie Bildungsenthalpie ΔG° für die Bildung von Oxiden aus reinen Metallen bei der Umsetzung von 1 mol O_2 kann in Abhängigkeit der Temperatur in einem Ellingham-Diagramm dargestellt werden. Für das vorliegende, komplexe System Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si

wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ellingham-Diagramm mittels FactSage für >25 mögliche Reaktionen berechnet (Abbildung 32). Hierbei wurde ΔG° sowohl für die Bildung aus den reinen Elementen als auch für Reaktionen aus bereits vorhandenen Oxidphasen berechnet. Für Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si-Legierungen war für reine Oxide die Bildung von SiO_2 thermodynamisch am günstigsten, gefolgt von MnO und Cr_2O_3 . Experimentell wurde MnO in der Literatur jedoch trotz der vergleichsweise hohen thermodynamischen Triebkraft selten nachgewiesen und es wurde diskutiert, dass die Bildung von häufig beobachtetem MnCr_2O_4 zumindest teilweise über die Reaktion von MnO mit Cr_2O_3 erfolgen kann [149,150]. Generell lag bei Bildung des Mischoxids MnCr_2O_4 aus reinen Elementen sowie aus vorhandenem Cr_2O_3 und Mn eine niedrigere freie Bildungsenthalpie als für Cr_2O_3 vor. Die reinen Oxide von Fe, Co und Ni hatten deutlich höhere freie Bildungsenthalpien, beispielsweise $-362,7 \text{ kJ/mol O}_2$ für Fe_2O_3 und $-317,5 \text{ kJ/mol O}_2$ für CoO im Vergleich zu $-572,2 \text{ kJ/mol O}_2$ für Cr_2O_3 und $-603,6 \text{ kJ/mol O}_2$ für MnCr_2O_4 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Ihre Bildung ist somit thermodynamisch weniger begünstigt.

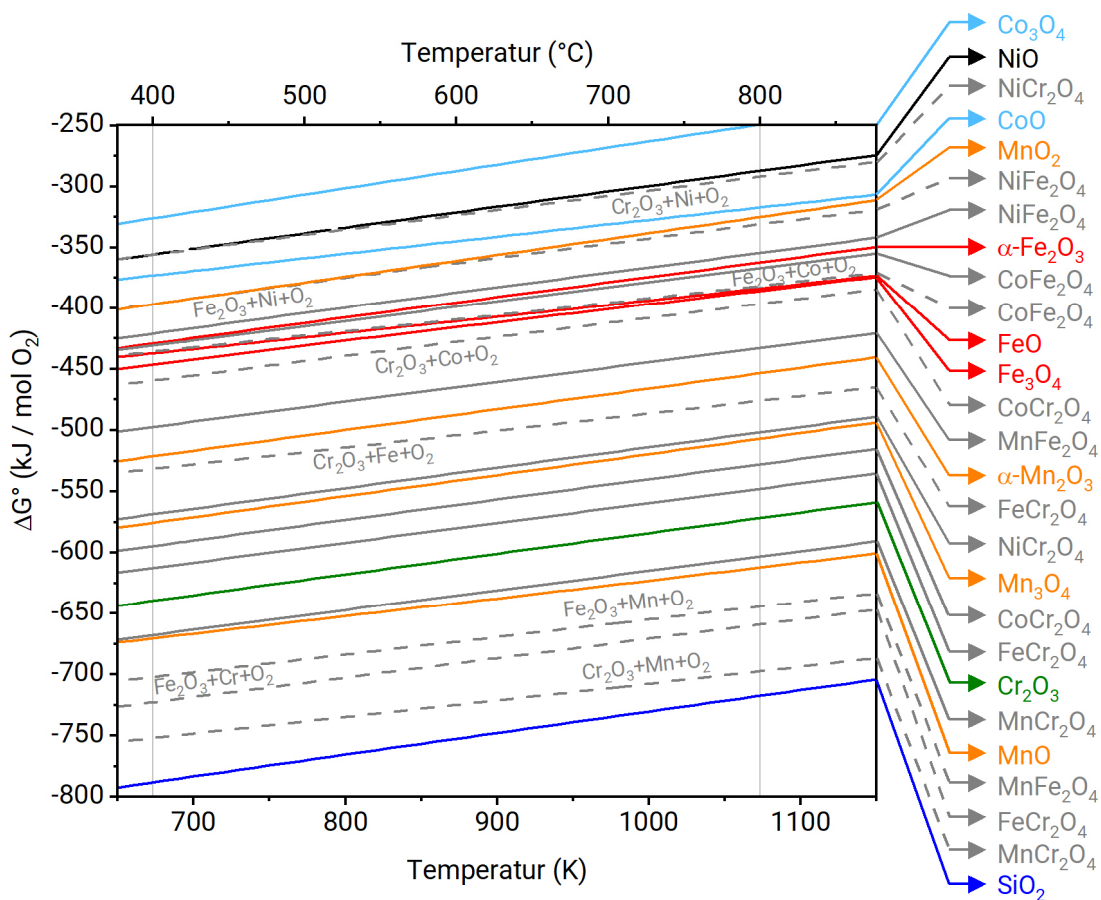


Abbildung 32: Berechnetes Ellingham-Diagramm für die Oxidation der CCAs im System Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si. Die aus den reinen Elementen gebildeten Mischoxide sind als durchgezogene graue Linien dargestellt. Mischoxide, die aus Reaktionen mit bereits vorhandenen Oxiden entstehen, sind als gestrichelte graue Linien dargestellt [8].

In einer 2023 in *Corrosion Science* veröffentlichten Arbeit wurde mit Blick auf die Verwendung von Ellingham-Diagrammen für die Oxidation von Legierungen hervorgehoben, dass sich bei Betrachtung von definierten Legierungszusammensetzungen anstatt von reinen Metallen die im Ellingham-Diagramm dargestellten thermodynamischen Stabilitäten der Oxidphasen verschieben [53]. Dies wird damit begründet, dass in einem Mischkristall für die Aktivität der einzelnen Komponenten $a_M < 1$ gilt und die so berechneten thermodynamischen Stabilitäten der Oxidphasen notwendigerweise über denen für reine Metalle liegen [53]. Die Ausprägung der Verschiebung der thermodynamischen Stabilitäten hängt von den Aktivitäten der einzelnen Legierungselemente ab, kann aber bei technischen Legierungen zur Änderung der Reihenfolge von Stabilitäten der Oxidphasen im Vergleich zum klassischen Ellingham-Diagramm führen [53]. Aus diesem Grund ist es für die thermodynamische Beurteilung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen vorteilhaft, das in Ref. [53] vorgestellte Verfahren anzuwenden. Hierfür wurden mit FactSage zunächst die temperaturabhängigen Aktivitäten der einzelnen Komponenten für die Zusammensetzungen von 26Co, 13Co, 7Co und 0Co berechnet. Anschließend wurde nach Gleichung (5) der Ausdruck $RT \ln(p_{O_2})$ berechnet, der die thermodynamische Stabilität der Oxidphasen für eine konkrete Legierungszusammensetzung beschreibt [53]. Hervorzuheben ist insbesondere, dass sich die thermodynamischen Stabilitäten der Oxidphasen zu deutlich höheren Werten verschieben, wenn die entsprechenden Elemente nur in geringer Konzentration in der Legierung enthalten sind und die Aktivitäten daher ebenfalls geringe Werte annehmen.

Die so für die Legierung 26Co berechneten thermodynamischen Stabilitäten ausgewählter Oxidphasen in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 33 dargestellt. Aufgrund der geringen Aktivität von Si und Mn in der Legierung wurden die thermodynamischen Stabilitäten von SiO_2 und MnCr_2O_4 deutlich nach oben verschoben, während die Stabilität von Cr_2O_3 nahezu unverändert blieb. Hieraus resultiert, dass die berechneten Werte für MnCr_2O_4 (-576,5 kJ/mol O_2), SiO_2 (-575,7 kJ/mol O_2) und Cr_2O_3 (-562,9 kJ/mol O_2) für 26Co bei 800 °C nah beieinander lagen. Für MnCr_2O_4 und SiO_2 wurde sogar ein Wechsel der Reihenfolge im Vergleich zu Werten für reine Metalle festgestellt (Abbildung 33). Die thermodynamischen Stabilitäten Fe-, Ni- und Co-haltiger Oxide verschoben sich jeweils zu höheren Werten, die Reihenfolge wurde dadurch aber nicht verändert.

Für die weiteren CCAs mit geringeren Co-Gehalten (0Co, 7Co, 13Co) zeigte sich ein analoges Bild. Obwohl es Unterschiede der Aktivitäten im Vergleich der unterschiedlichen

Legierungszusammensetzungen gab, hat sich gezeigt, dass die Reihenfolge der thermodynamischen Stabilitäten der Oxidphasen wie für die Legierung 26Co verläuft.

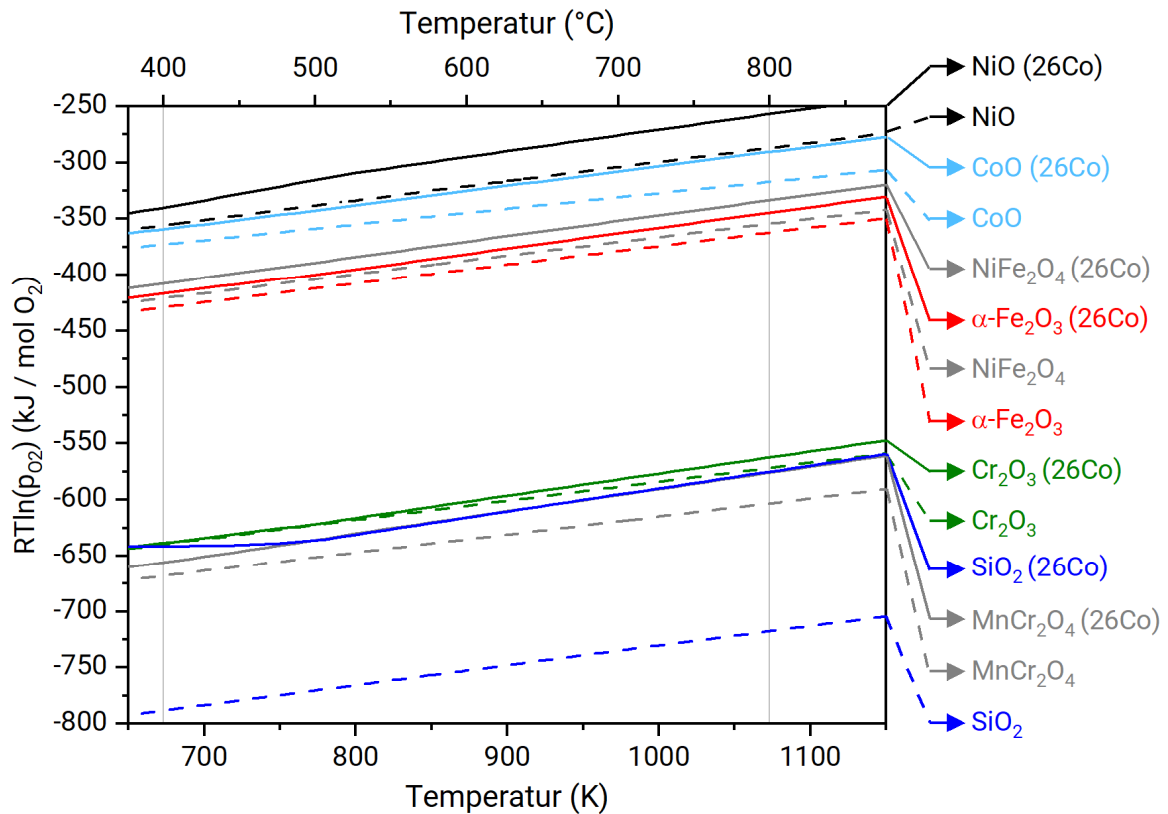


Abbildung 33: Thermodynamische Stabilität von ausgewählten Oxidphasen in Abhängigkeit der Temperatur angelehnt an das Ellingham-Diagramm für die Zusammensetzung der Legierung 26Co (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den aus reinen Metallen gebildeten Oxiden (gestrichelte Linien).

4.5.2 Berechnete Aktivitäten von Cr und Mn in der Legierung

In den frühen Stadien der Oxidation wurde in dieser Arbeit im Co-System ein Versagen der schützenden Oxidschicht beobachtet. Es kam zur Bildung von Oxidinseln, deren Ursachen gewisse Ähnlichkeiten mit denen der „breakaway oxidation“ aufzuweisen scheinen. Zum Verständnis des Versagensmechanismus der schützenden Schicht sind insbesondere die Aktivitäten einzelner Legierungselemente an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff relevant [77–79]. Die Aktivität a ist über den Aktivitätskoeffizienten γ mit der Konzentration c des Elements in der Legierung verknüpft, $a = \gamma \cdot c$. Die Aktivität an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff kann durch thermodynamische und kinetische Faktoren beeinflusst

werden. Zum einen ist die Bildung von Cr-reichem Oxid häufig mit einer Cr-Verarmung im Grundwerkstoff und damit einem Absinken der lokalen Cr-Konzentration verbunden. Wie schnell Cr aus dem Grundwerkstoff nachdiffundieren kann, hängt von Faktoren wie der Temperatur, dem Diffusionskoeffizienten sowie dem Gefüge des Grundwerkstoffs ab. Dieser Aspekt wird in der Diskussion unter Einbeziehung von Literaturdaten erörtert. Zum anderen können thermodynamische Effekte eine Rolle spielen, da sich die chemischen Potentiale der unterschiedlichen Elemente in einer Legierung gegenseitig beeinflussen und somit die Aktivität eines Elements selbst bei konstanter Konzentration von der Legierungszusammensetzung abhängt. Um dies für das betrachtete System zu beurteilen, wurde die Aktivität der für die Oxidation besonders relevanten Elemente Cr und Mn in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung berechnet.

Die berechneten Cr-Isoaktivitätslinien für den FCC-Grundwerkstoff mit 19,3 at.% Cr bei 800 °C sind in Abbildung 34 dargestellt. Für die Berechnungen wurde der Fe-Anteil entsprechend verringert, wenn der Co- bzw. Ni-Anteil erhöht wurde (vgl. Tabelle 2). Jede Linie im Diagramm markiert die Zusammensetzungen mit konstanter Cr-Aktivität. Obwohl die Cr-Konzentration im gesamten dargestellten Konzentrationsfester für Co und Ni konstant ist, war eine erhebliche Beeinflussung der Cr-Aktivität erkennbar. Während eine Erhöhung des Ni-Anteils nur eine vergleichsweise geringe Änderung der Cr-Aktivität von ca. 0,57 auf 0,58 zur Folge hatte, führte insbesondere ein erhöhter Co-Anteil zu geringerer Cr-Aktivität in der Legierung. In Bezug auf 0Co ($a_{\text{Cr}} = 0,58$) war die Cr-Aktivität für 26Co um ca. 20 % geringer ($a_{\text{Cr}} = 0,46$). Bei der Betrachtung der Mn-Aktivität im Grundwerkstoff mit 2 at.% Mn zeigte sich ein größerer Einfluss des Ni-Gehalts (Abbildung 35). Während die Mn-Aktivität durch einen erhöhten Ni-Gehalt deutlich stieg, sank sie bei konstantem Ni-Gehalt durch Erhöhung des Co-Gehalts.

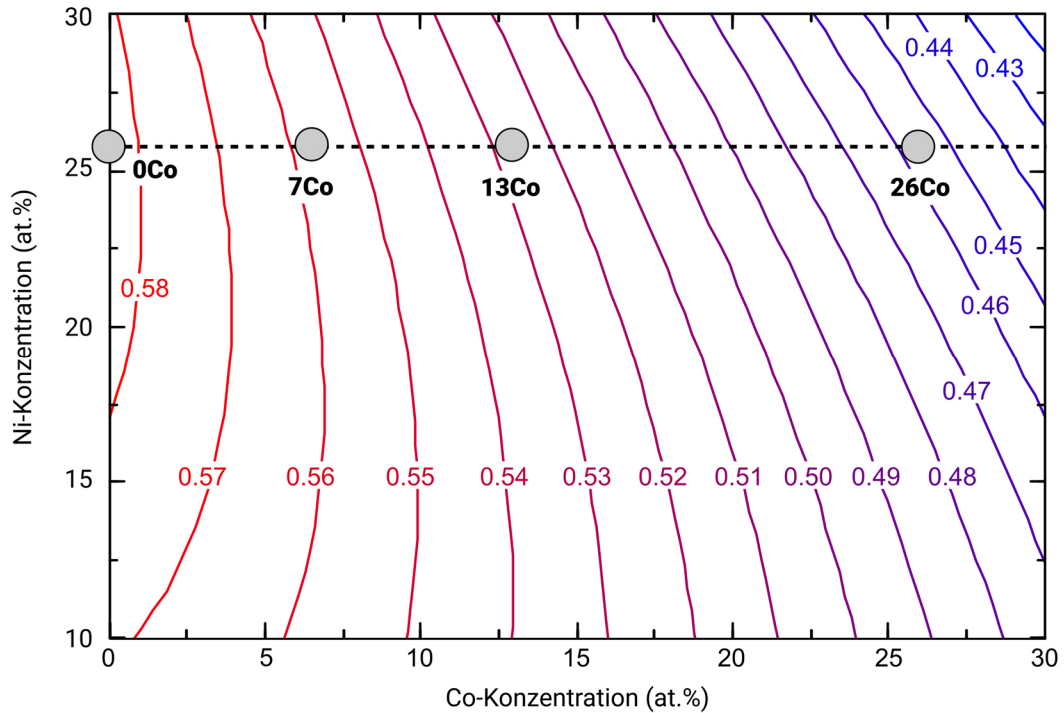


Abbildung 34: Berechnete Cr-Isoaktivitätslinien im FCC-Grundwerkstoff bei 800°C mit fester Cr-Konzentration von 19,3 at.% und Variation der Co- und Ni-Konzentrationen. Die gestrichelte Linie markiert die in den experimentell untersuchten Legierungen im Co-System vorhandene Ni-Konzentration von 25,9 at.%. Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist durch graue Kreise markiert.

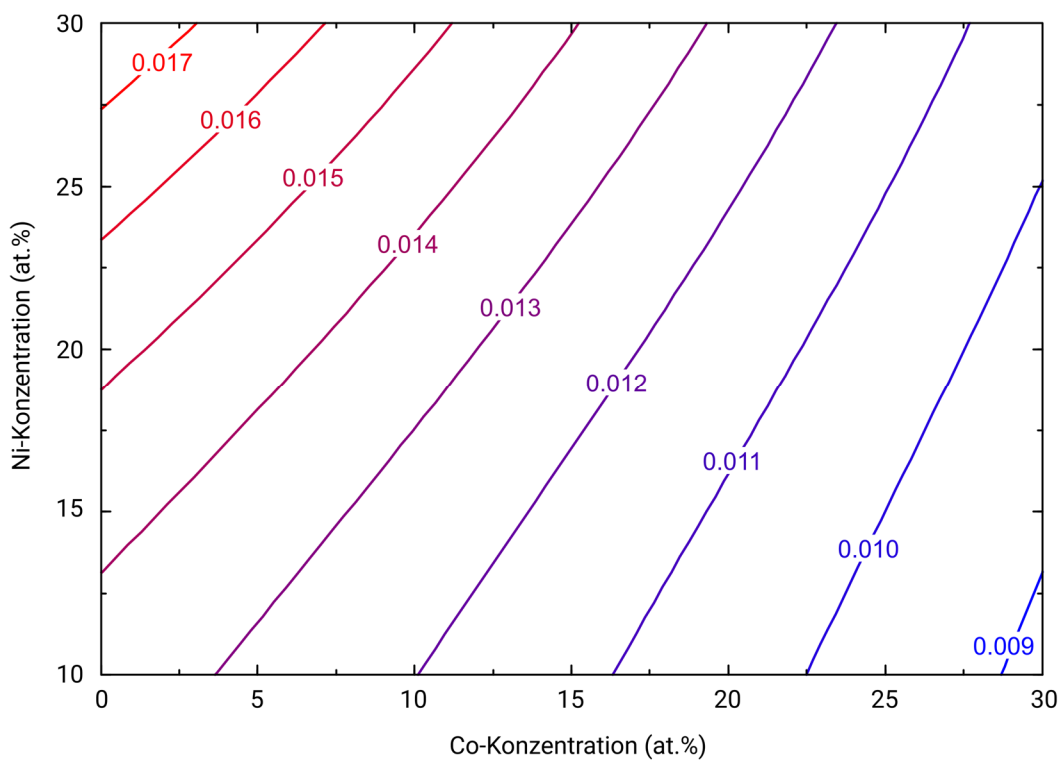


Abbildung 35: Berechnete Mn-Isoaktivitätslinien im FCC-Grundwerkstoff bei 800 °C mit fester Mn-Konzentration von 2 at.% und Variation der Co- und Ni-Konzentrationen.

5 Ergebnisse – CCAs im Cu-System

Im Folgenden werden die Ergebnisse der CCAs im Cu-System dargestellt, in dem der Fokus auf dem Zusammenspiel von Legierungszusammensetzung, Phasenbildung und Gefüge sowie Oxidationsverhalten lag. Zuerst werden dafür die Phasenbildung und das Gefüge vor der Oxidation betrachtet, anschließend folgen die frühen Oxidationsstadien der geeigneten Legierungen, die bei 800 °C untersucht wurden.

5.1 Ausgangsgefüge und Phasenbildung der Legierungen im Cu-System

Je nach Legierungszusammensetzung dominierten bei den CCAs im Cu-System unterschiedliche Gefügemerkmale den Gusszustand. Zuerst sind die Ergebnisse zu Legierungen dargestellt, bei denen mehrere Phasen sowie ein inhomogenes Gefüge auftraten. Anschließend werden die Legierungen beschrieben, bei denen ein- oder zweiphasige Gefüge im Gusszustand vorlagen.

5.1.1 Mehrphasigkeit und inhomogenes Gefüge in Ni- und Co-freier CCA

Die Gussgefüge der Ni-freien und Co-freien CCAs waren von deutlichen Inhomogenitäten geprägt (Abbildung 36a und e). Dies äußerte sich in phasenseparierten Bereichen von mehreren hundert Mikrometern Durchmesser mit einer ungleichmäßigen Verteilung der Cu-armen (dunklen) und Cu-reichen (hellen) Bereiche. Die inhomogenen Gefüge bildeten sich trotz der durch elektromagnetische Felder erzwungenen Durchmischung der Schmelze beim Halten oberhalb der Liquidustemperatur im Levitationsschmelzen. In anderen Regionen auf derselben Probe war ein Gefüge ohne großflächige Inhomogenitäten vorhanden (Abbildung 36b und f). Für die Ni-freie CCA waren drei Phasen im Gefüge erkennbar (Abbildung 36c) und konnten mit XRD identifiziert werden (Abbildung 36d). Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen wurden lokal mit EDXS gemessen und sind in Tabelle 5 aufgelistet. Das Gefüge bestand aus zwei FCC-Phasen, einer Cu-armen (FCC 1) und einer Cu-reichen (FCC 2). Außerdem wurde die Bildung einer Cr-reichen σ -Phase beobachtet. Analog dazu wurden im Gefüge der Co-freien CCA ebenfalls eine Cu-arme (FCC 1) und eine Cu-reiche (FCC 2) FCC-Phase identifiziert (Abbildung 36g und h). Zusätzlich zu den FCC-Phasen war eine Cr/Fe-reiche BCC-Phase vorhanden.

Das stark inhomogene Gefüge, teilweise in Verbindung mit dem Auftreten spröder intermetallischer Phasen, stellte ein Hindernis für die weitere thermomechanische Ver-

arbeitung sowie für mögliche Anwendungen dieser Legierungen dar. Daher wurden die Ni-freie und Co-freie CCA im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiterverarbeitet. Stattdessen wurde der Fokus auf CCAs mit ein- oder zweiphasigem Gefüge ohne große Inhomogenitäten gelegt, die für potenzielle Anwendungen vielversprechend sind.

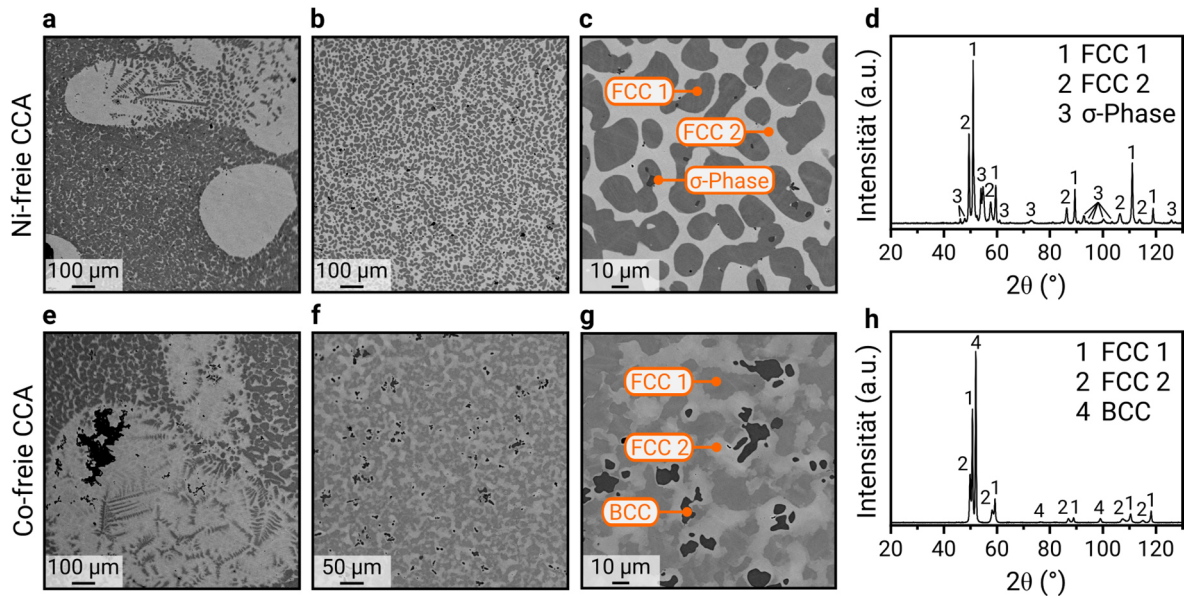


Abbildung 36: REM-RE-Aufnahmen als Beispiele des lokalen Gussgefüges der Ni-freien CCA (a-c) und der Co-freien CCA (e-g). Röntgendiffraktogramme zur Identifikation der gebildeten Phasen sind beigegefügt für die Ni-freie CCA (d) und die Co-freie CCA (h) [151].

Tabelle 5: Mittels REM-EDXS lokal gemessene Zusammensetzungen (in at.%) der nachgewiesenen Phasen im Gussgefüge der Ni-freien und Co-freien CCAs [151].

Legierung	Phase	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
Ni-freie CCA	FCC 1	27.5	22.6	4.4	25.8	19.7	0.0
	FCC 2	1.5	0.8	68.9	1.5	27.3	0.0
	σ-Phase	20.1	36.6	2.3	23.5	17.6	0.0
Co-freie CCA	FCC 1	0.0	18.4	12.0	22.4	20.1	27.1
	FCC 2	0.0	3.3	48.8	5.0	26.1	16.8
	BCC	0.0	56.4	1.3	23.7	10.6	7.9

5.1.2 Ein- und zweiphasige Gefüge der CCA-6, Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCAs

Die Gussgefüge von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCAs sind in Abbildung 37 gezeigt. Im Gegensatz zu den Ni- und Co-freien CCAs wurden hier keine großflächigen Inhomogenitäten beobachtet, sodass die Abbildungen repräsentativ für die

jeweiligen Legierungen sind. Wie in der Literatur beschrieben, war die Cu-freie (Cantor) CCA einphasig. Bemerkenswert bezüglich der Untersuchungen in dieser Arbeit ist aber, dass die Cu-freie CCA als einzige Legierung im Cu-System einphasig war und für die übrigen Legierungen jeweils dendritische und interdendritische Phasen mit variierenden Dendritenformen und -abständen auftraten. Als dendritische Phase wurde jeweils eine Cu-arme Phase gebildet, die vor allem aus Co, Cr und Fe besteht und in den REM-RE-Aufnahmen dunkel erscheint. Die interdendritische Phase war jeweils reich an Cu und Mn und erschien in den Aufnahmen hell. Ni war in beiden Phasen in vergleichbaren Gehalten vorhanden. Ähnlich wie bereits für die CCAs im Co-System dokumentiert (Abbildung 8), waren kleine, fein verteilte Oxidpartikel in den Gussgefügen als schwarze Punkte erkennbar, die vermutlich aus Sauerstoffverunreinigung der Rohmaterialien bzw. beim Schmelzprozess stammen und reich an Cr und/oder Mn waren. Da der Flächenanteil der Oxidpartikel auch bei den CCAs im Cu-System gering war ($< 0,1\%$), war für diese Arbeit kein signifikanter Einfluss der Oxidpartikel auf das Oxidationsverhalten zu erwarten.

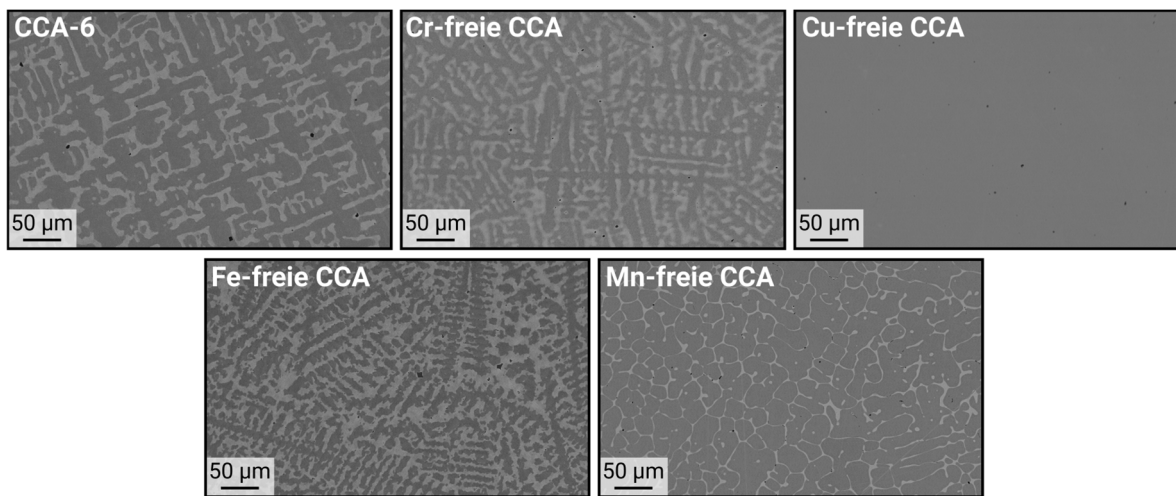


Abbildung 37: REM-RE-Aufnahmen der Gussgefüge von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCA [151]. Dunkle Bereiche sind reich an Co, Cr und Fe, helle Bereiche reich an Cu und Mn. Ni ist in beiden Bereichen in vergleichbaren Gehalten vorhanden.

Nach einer Wärmebehandlung wie beschrieben in Kapitel 3.1.1 waren diese Legierungen ausreichend duktil für Umformung bei Raumtemperatur und wurden durch Kaltwalzen zu Blechen verformt. Für die Fe-freie CCA zeigte sich eine Wärmebehandlungstemperatur von 1000 °C als notwendig, um die Bildung einer spröden, Cr-reichen Phase zu vermeiden, die die Duktilität bei Raumtemperatur drastisch herabsetzt [152,153]. Für die weiteren

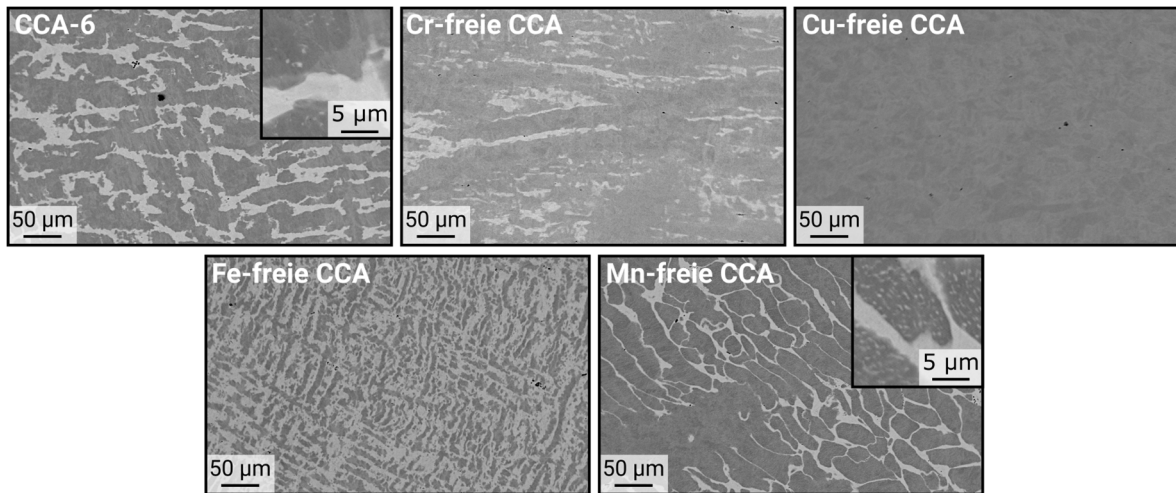


Abbildung 38: REM-RE-Aufnahmen der Gefüge von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCA nach Wärmebehandlung und Kaltwalzen. Die Walzrichtung ist in allen Aufnahmen horizontal. Die vergrößerten Bereiche zeigen Cu-reiche Ausscheidungen in CCA-6 und der Mn-freien CCA [151].

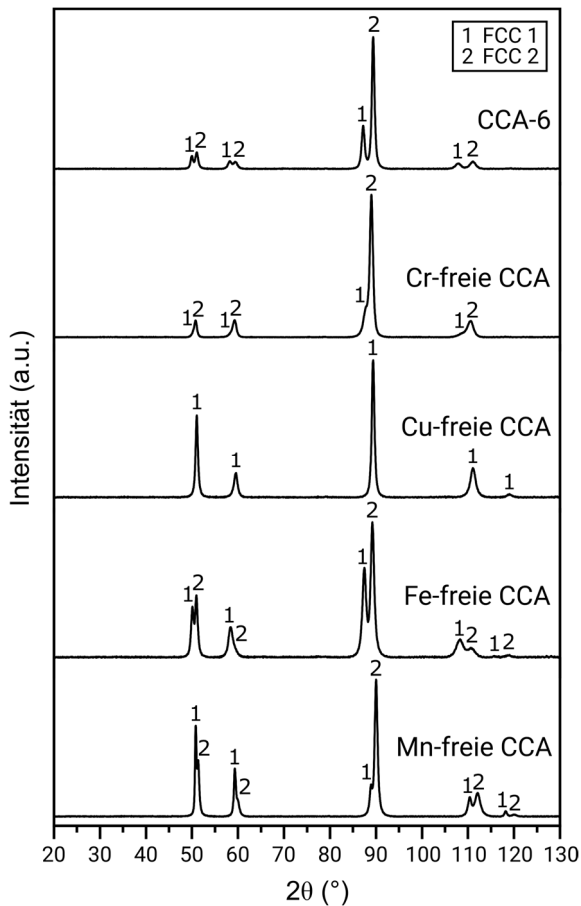


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCAs nach Wärmebehandlung und Kaltwalzen [151].

Legierungen war eine Wärmebehandlung bei 900 °C ausreichend, um die Bildung von versprödenden Phasen zu vermeiden. Die Gefügemerkmale nach Wärmebehandlung und Kaltwalzen waren entlang der Walzrichtung gestreckt (Abbildung 38, horizontal ausgerichtet). Die Cu-freie CCA blieb wie erwartet nach Wärmebehandlung und Kaltwalzen einphasig. In der Mn-freien CCA sowie zu geringerem Maße in CCA-6 wurden während der Wärmebehandlung nanoskalige, Cu-reiche Ausscheidungen innerhalb der dendritischen Phase gebildet (Abbildung 38, vergrößerte Bereiche).

Röntgendiffraktometrie der kaltgewalzten Legierungen vor der Oxidation bestätigte die Bildung von zwei FCC-Phasen (FCC 1 und FCC 2) für CCA-6, die Cr-freie, Fe-freie und Mn-freie CCA sowie eine einzelne FCC-Phase für die Cu-freie CCA (Abbildung 39). Die mit EDXS gemessenen Zusammen-

setzungen der einzelnen Phasen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Phase FCC 1 wurde der Cu-armen, dendritischen Phase zugeordnet, während FCC 2 der Cu-reichen, interdendritischen Phase entspricht.

Tabelle 6: Mittels REM-EDXS exemplarisch gemessene Zusammensetzungen (in at.%) der einzelnen Phasen von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCAs nach Wärmebehandlung und Kaltwalzen.

Legierung	Phase	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
CCA-6	FCC 1	22,3	21,9	4,4	19,5	15,1	16,7
	FCC 2	3,9	2,7	51,0	4,0	21,7	16,8
Cr-freie CCA	FCC 1	22,2	0,0	16,8	22,8	17,9	20,2
	FCC 2	9,7	0,0	45,9	10,0	18,0	16,5
Cu-freie CCA	FCC	20,4	19,9	0,0	18,6	20,5	20,7
Fe-freie CCA	FCC 1	29,4	30,0	5,3	0,0	16,0	19,3
	FCC 2	11,7	10,8	35,0	0,0	22,0	20,5
Mn-freie CCA	FCC 1	23,3	22,2	11,7	22,1	0,0	20,7
	FCC 2	2,2	1,9	87,7	2,1	0,0	6,1

5.2 Frühe Oxidationsstadien von CCA-6, Cr-freier, Cu-freier, Fe-freier und Mn-freier CCA bei 800 °C

Anschließend wurde das Oxidationsverhalten der Legierungen untersucht, bei denen Herstell- und Umformbarkeit mit Blick auf mögliche Anwendungen als geeignet eingeschätzt wurden. Der Fokus wurde auf die frühen Oxidationsstadien bei 800 °C gelegt.

5.2.1 Rasches Wachstum und Versagen der Oxidschicht bei CCA-6, Cr-freier und Fe-freier CCA

Bei CCA-6, der Cr-freien und der Fe-freien CCA, die alle sowohl Cu als auch Mn enthalten, trat nach 1 h bei 800 °C Abplatzen der Oxidschicht auf. Dies zeigte sich spätestens beim Abkühlen der Proben. Während bei CCA-6 und der Fe-freien CCA nur einzelne Bereiche des Oxids abplatzen, vor allem am Rand der Proben, trat bei der Cr-freien CCA großflächiges Abplatzen des Oxids auf (Abbildung 40a-c). In Regionen, in denen eine Oxidschicht auf CCA-6 erhalten blieb, wurde eine Dicke bis ca. 8 µm in Verbindung mit Poren im Oxid und an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff festgestellt (Abbildung 40a). XRD-Ergebnisse ergaben Reflexe, die Mn₃O₄ und Spinell-Typ-Oxid zugeordnet wurden (Abbildung 41a). Die äußere Lage der Oxidschicht war reich an Mn und Cu, was die Bildung

eines Mn-Cu-Spinell-Typ-Oxids in diesem Bereich nahelegt (Tabelle 7). Die innere Lage war reich an Mn, konsistent mit Mn_3O_4 . Unter dem Oxid war in den REM-RE-Aufnahmen ein heller Saum erkennbar, der auf eine Cu-Anreicherung hindeutet.

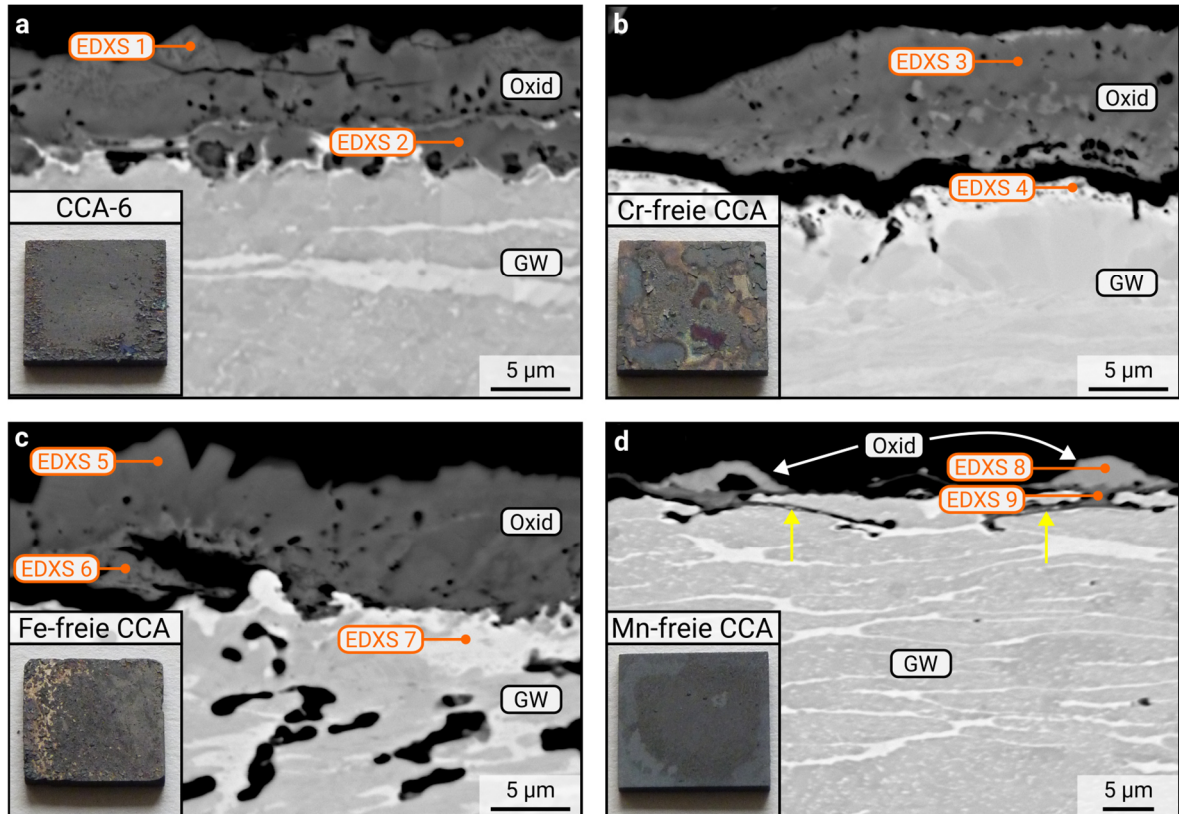


Abbildung 40: REM-RE-Aufnahmen an eingebetteten Querschliffen von CCA-6 (a), der Cr-freien CCA (b), der Fe-freien CCA (c) und der Mn-freien CCA (d) nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. Die Einbettmasse ist in den Abbildungen im oberen Bereich (schwarz). Die Oxidschichten und der Grundwerkstoff (GW) sind markiert. Die Positionen von EDXS-Analysen sind in den Aufnahmen vermerkt. Gelbe Pfeile in (d) markieren die bevorzugte Oxidation der Cu-reichen FCC-Phase. Die Einsatzbilder zeigen Fotografien der Proben nach der Oxidation. Das Abplatzen der Oxidschicht ist erkennbar [151].

Tabelle 7: Mittels REM-EDXS lokal gemessene Zusammensetzungen (in at.%) an den in Abbildung 40 markierten Positionen [151].

Legierung	EDXS-Position	O	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
CCA-6	1	52,9	0,6	0,3	8,0	1,2	35,6	1,5
	2	52,2	0,4	3,3	0,5	1,4	41,6	0,8
Cr-freie CCA	3	52,8	11,0	0,0	1,1	3,9	28,2	3,0
	4	9,1	2,9	0,0	65,0	8,0	4,6	10,4
Fe-freie CCA	5	54,4	1,0	4,1	4,5	0,0	35,0	1,0
	6	55,7	0,3	23,5	0,3	0,0	19,1	1,1
	7	0,0	8,8	5,7	64,7	0,0	2,4	18,5
Mn-freie CCA	8	43,9	1,0	0,7	52,1	0,6	0,0	1,6
	9	53,1	5,6	11,7	2,3	18,6	0,0	8,7

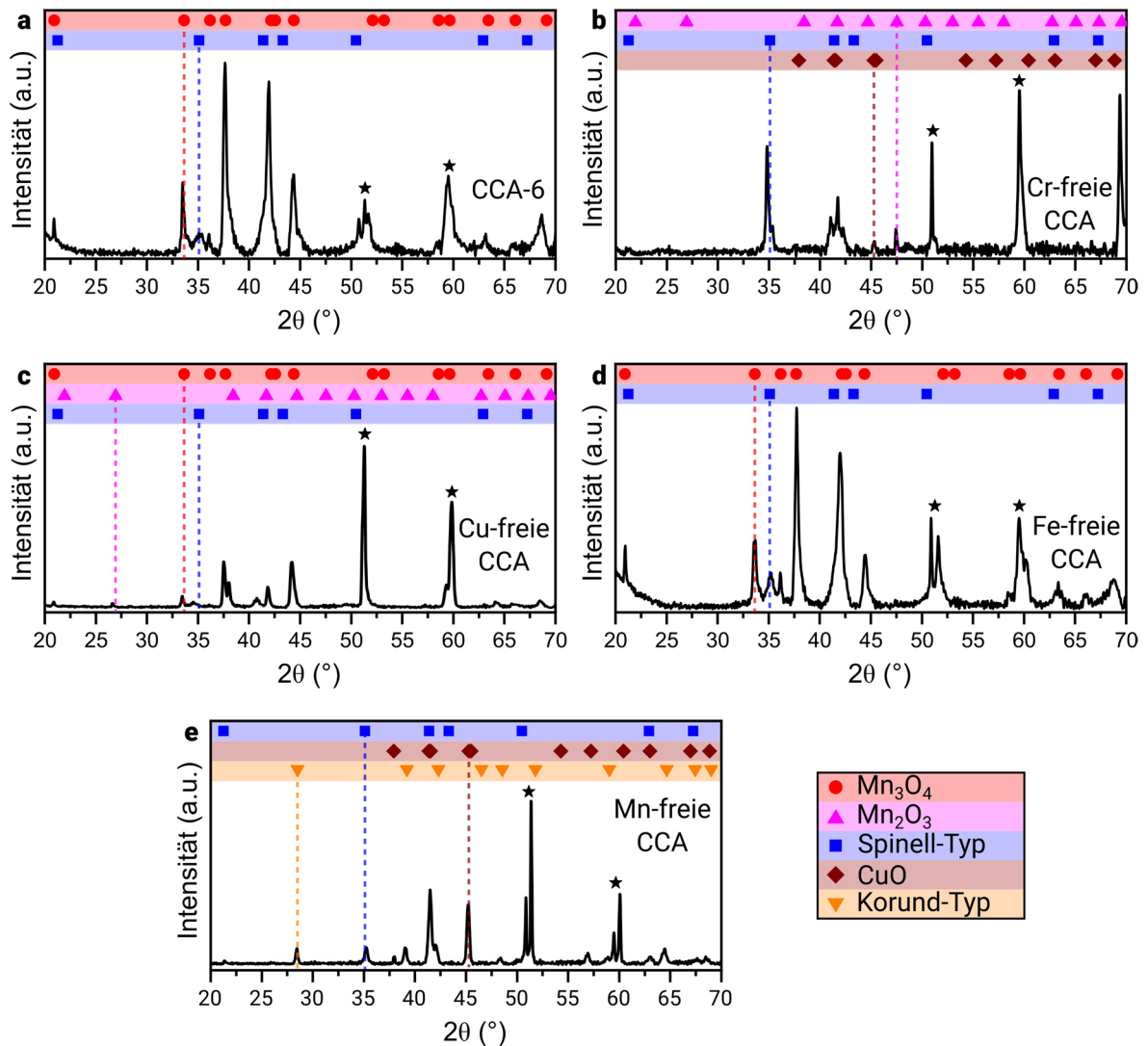


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme von CCA-6, der Cr-freien, Cu-freien, Fe-freien und Mn-freien CCA nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. Eingezeichnet wurde die Position von Reflexen für Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 für Spinell-Typ-Oxid, CuO und Cr_2O_3 für Korund-Typ-Oxid. Schwarze Sternsymbole kennzeichnen FCC-Reflexe vom Grundwerkstoff. Gestrichelte Linien markieren Reflexe, die eine eindeutige Zuordnung der Oxidphasen ermöglichen und entsprechend genutzt wurden [151].

Die Abwesenheit von Cr (Cr-freie CCA) führte zur ausgeprägtesten Oxidation in Verbindung mit Abplatzen von erheblichen Teilen der gebildeten Oxidschicht (Abbildung 40b). Im Querschliff war die Oxidschichtdicke von bis zu 10 μm sichtbar. An der Grenzfläche zur Legierung hatte sich bereits ein Spalt zwischen Oxid und Grundwerkstoff gebildet. Auch hier waren Poren im Oxid und entlang der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff erkennbar. Im Diffraktogramm waren Oxidreflexe vorhanden, die Mn_2O_3 , Spinell-Typ-Oxid und CuO zugeordnet wurden (Abbildung 41b). Die EDXS-Analyse deutete auf ein Mn- und Co-reiches Oxid hin, vermutlich ein Spinell-Typ-Oxid. Ein in den REM-RE-Aufnahmen hell erscheinender Bereich an der Oxidoberfläche wurde dem mit XRD nachgewiesenen CuO

zugeordnet. Aufgrund des Abplatzens erheblicher Teile der Oxidschicht muss in diesem Fall berücksichtigt werden, dass mittels REM-EDXS und XRD zunächst nur die verbliebenen Teile der Oxidschicht analysiert werden konnten. Der Grundwerkstoff direkt unter der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff war mit bis zu 65 at.% Cu angereichert.

Das Oxid auf der Fe-freien CCA war, ähnlich wie bei CCA-6, entlang der Probenränder teilweise abgeplatzt. Der Querschliff zeigte eine teilweise abgeplatzte Oxidschicht, bei der ein Ablösen und Wölben dieser Schicht erkennbar war (Abbildung 40c). Die verbliebene Oxidschicht hatte eine Dicke bis ca. 10 μm und wies zahlreiche Poren auf. Im Diffraktogramm waren Reflexe von Mn_3O_4 und Spinell-Typ-Oxid vorhanden. Die EDXS-Analyse zeigte ein äußeres Mn-reiches Oxid. In Verbindung mit den XRD-Ergebnissen schien hier Mn_3O_4 vorzuliegen. Das innere Oxid war Mn- und Cr-reich, passend zum Spinell-Typ-Oxid. Vergleichbar mit der Cr-reichen CCA waren auch hier eine Cu-Anreicherung bis 65 at.% im Grundwerkstoff sowie zahlreiche Poren in der Cu/Mn-reichen FCC-Phase erkennbar.

5.2.2 Bevorzugte Oxidation der Cu-reichen FCC-Phase in der Mn-freien CCA

Die Mn-freie CCA zeigte keine Anzeichen von Abplatzung der Oxidschicht nach Oxidation für 1 h bei 800 °C (Abbildung 40d). Im Diffraktogramm waren Reflexe von Spinell-Typ-Oxid, CuO und Korund-Typ-Oxid vorhanden (Abbildung 41e). Im Querschliff war eine inhomogene Oxidbildung auf der Mn-freien CCA zu erkennen. Je nachdem, ob die Cu-reiche oder Cu-arme Phase des Grundwerkstoffs in Kontakt mit der Atmosphäre war, wuchsen Oxide mit unterschiedlicher Dicke und Morphologie. Die bevorzugte Oxidation der Cu-reichen Phase hat anscheinend zu einer Oxidschicht mit bis zu ca. 5 μm Dicke mit Wachstum nach innen und außen geführt. Das nach außen gewachsene Oxid enthielt entsprechend der EDXS-Messungen vor allem Cu und O, was zum mit XRD identifizierten CuO passt. Das nach innen gewachsene Oxid (Abbildung 40d, gelbe Pfeile) war reich an Fe, Cr, Co und Ni und entspricht vermutlich einem Spinell-Typ-Oxid. Entlang des nach innen gewachsenen Oxids, das in die Cu-reiche FCC-Phase hineinwächst, waren Poren an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff vorhanden. In den Regionen dazwischen, in denen die Cu-arme FCC-Phase in Kontakt mit der Atmosphäre war, hat sich ein vergleichsweise dünnes Oxid (< 1 μm) gebildet. Das dünne Oxid wurde nicht im Detail untersucht, war aber wahrscheinlich das mit XRD nachgewiesene Korund-Typ-Oxid.

5.2.3 Gleichmäßiges Oxidschichtwachstum auf der Cu-freien (Cantor) CCA

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen CCAs im Cu-System lag bei der Cu-freien CCA (Cantor-Legierung) ein einphasiges Gefüge im Grundwerkstoff vor. Nach Oxidation für 1 h bei 800 °C wurde kein Abplatzen der Oxidschicht beobachtet (Abbildung 43e). Die XRD-Charakterisierung der oxidierten Cu-freien CCA ergab Reflexe von Mn_3O_4 , Mn_2O_3 und Spinell-Typ-Oxid (Abbildung 41c). Die Oxidschicht auf der Cu-freien CCA war gleichmäßig gewachsen mit einer Dicke von $< 1 \mu\text{m}$. Daher wurde eine hochauflösende Charakterisierung mit TEM durchgeführt. Trotz der umfangreichen Beforschung der Cantor-Legierung ist eine solche detaillierte Charakterisierung der frühen Oxidationsstadien bei 800 °C in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Die Oxidschicht bestand aus einer rund 200 nm dicken inneren Region mit kleinen, gleichachsigen Körnern sowie einer rund 600 nm dicken äußeren Region mit größeren, kolumnar gewachsenen Körnern (Abbildung 42a und Abbildung 43a). An der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff waren Poren vorhanden. Die Analyse der Elementverteilung mit STEM-EDXS bestätigte den mehrlagigen Aufbau der Oxidschicht (Abbildung 42b und c). Das äußere Oxid war Mn-reich. Mittels NBED wurde im Bereich des Mn-reichen Oxids lokal Mn_3O_4 nachgewiesen (Abbildung 43b). Obwohl mit XRD zusätzlich zu Mn_3O_4 auch Mn_2O_3 nachgewiesen wurde, konnten keine Mn_2O_3 -Bereiche in der mit TEM untersuchten Region nachgewiesen werden. Da TEM jedoch eine lokal begrenzte, hochauflösende Methode ist, steht dieses Ergebnis nicht unmittelbar im Widerspruch zu den Ergebnissen der XRD. Es wird als wahrscheinlich angesehen, dass Mn_2O_3 lediglich lokal begrenzt gebildet wurde. An der Grenzfläche vom äußeren zum inneren Oxid wurde eine Fe-Anreicherung bis $\sim 8 \text{ at.}\%$ nachgewiesen. Das innere Oxid bestand anscheinend wiederum aus zwei Lagen: Die Zwischenlage an der Grenzfläche zum Mn-reichen äußeren Oxid war Cr-reich und enthielt nur wenig Mn (bis ca. 5 at.%). Für diese Cr-reiche Lage wurden hochaufgelöste Aufnahmen mittels STEM erstellt (Abbildung 43c). Ein aus der hochauflösenden STEM-Aufnahme generiertes FFT passte zur Korund-Typ-Kristallstruktur (Abbildung 43d). Folglich wurde die Zwischenlage als Cr_2O_3 identifiziert. Dies scheint zunächst im Kontrast zu den Ergebnissen der XRD zu stehen, da keine eindeutigen Korund-Typ-Reflexe mit XRD nachgewiesen wurden. Es ist denkbar, dass dies durch den geringen Phasenanteil von Korund-Typ-Oxid verursacht wurde. Die innere Lage der Oxidschicht in Kontakt mit dem Grundwerkstoff enthielt vornehmlich Cr und Mn im Verhältnis von etwa 2:1. Dieses Ergebnis, zusammen mit der Identifikation von Spinell-Typ-Oxid mittels XRD, deutet auf die Bildung von MnCr_2O_4 an dieser Position der

Oxidschicht hin. Im Grundwerkstoff unter dem Oxid wurde abschließend eine ausgeprägte Verarmung von Mn nachgewiesen, die im Rahmen der Grenzen von EDXS bis auf nicht mehr nachweisbare Mengen an Mn abgesunken war (Abbildung 42b).

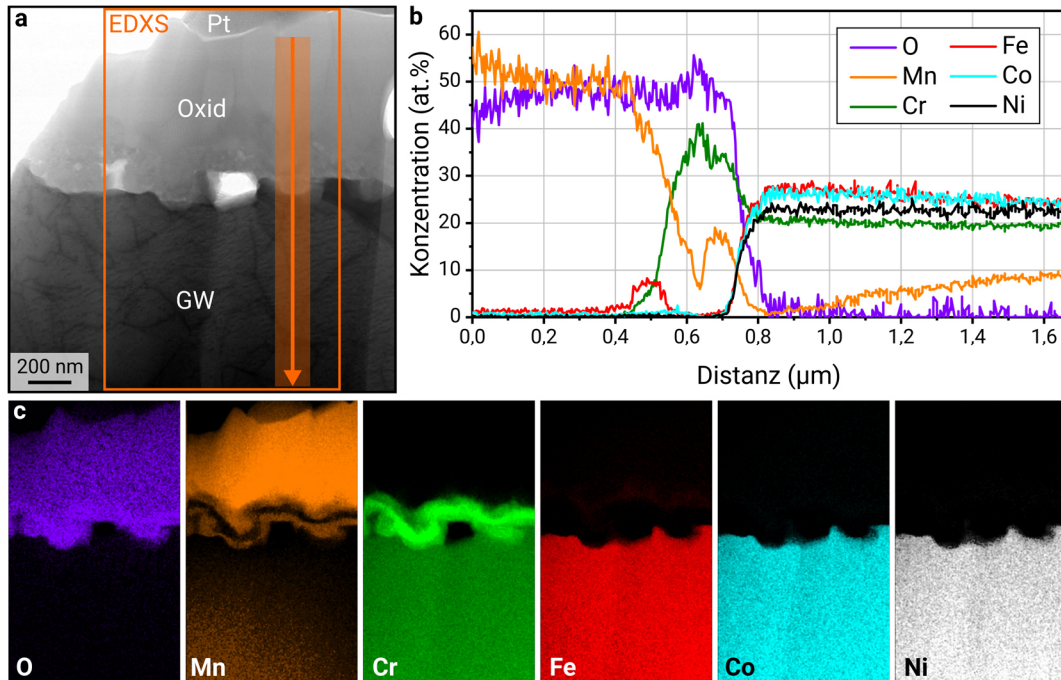


Abbildung 42: TEM-Ergebnisse der Cu-freien CCA nach Oxidation für 1 h bei 800 °C. a) STEM-Hellfeldaufnahme der Oxidschicht mit Markierungen für Grundwerkstoff (GW), Oxid und Pt-Schutzschicht. b) STEM-EDXS-Konzentrationsprofil entlang des orangefarbenen Pfeils in a). c) Elementverteilung (STEM-EDXS) des in a) markierten Bereichs [151].

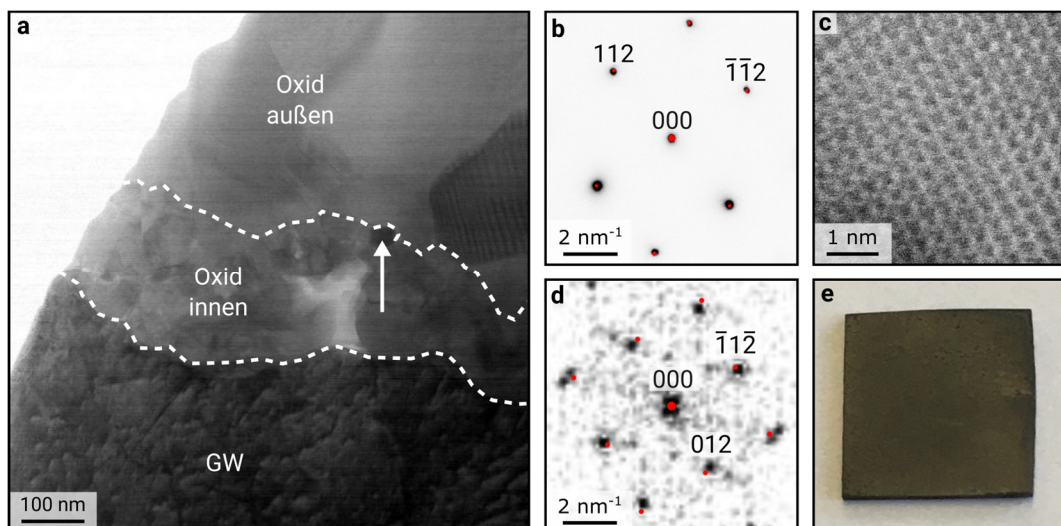


Abbildung 43: a) STEM-Hellfeldaufnahme des inneren und äußeren Oxids. b) NBED-Aufnahme (schwarz) des äußeren Mn-reichen Oxids in Zonenachse $[1\bar{1}0]$ mit simuliertem Beugungsbild (rot) für Mn_3O_4 als Überlagerung. c) Hochauflösende STEM-Hellfeldaufnahme des mit einem Pfeil in a) markierten Cr-reichen Oxidkorns. d) Aus c) generiertes FFT (schwarz) mit simuliertem Beugungsbild (rot) für Cr_2O_3 in Zonenachse $[\bar{4}21]$ als Überlagerung. e) Fotografie der Probe nach der Oxidation als Überblick [151].

6 Diskussion

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen und thermodynamischen Berechnungen werden im Folgenden Vorschläge zum Oxidationsverhalten von CCAs im Co- und Cu-System diskutiert. Hierfür wird zuerst die Oxidation von CCAs im Co-System mit einem Fokus auf den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C diskutiert. Anschließend werden die beobachteten Oxidmorphologien, Element- und Phasenverteilungen eingeordnet im Hinblick auf den etablierten Werkstoff 316L sowie weitere CCAs. Darauf folgend wird der Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten sowie die Rolle thermodynamischer und kinetischer Beiträge im Co-System soweit möglich entflochten. Nach einer Betrachtung der Mechanismen im Cu-System werden abschließend Perspektiven für die Legierungsentwicklung von oxidationsbeständigen 3d-Übergangsmetall-CCAs auf Grundlage der hier erarbeiteten Erkenntnisse diskutiert.

6.1 Gegenüberstellung der Oxidphasenbildung für Co-reiche und Co-arme CCAs im Co-System

Bereits während der frühen Oxidationsstadien bei 800 °C wurde bei den CCAs im Co-System Bildung von Grundoxid und Oxidinseln beobachtet. Da zu einem festgelegten Zeitpunkt lokal auf einer Probe beide Morphologien vorlagen, wird eine rein zeitliche Einteilung des Oxidationsverhaltens erschwert. Stattdessen werden im Folgenden die experimentellen Ergebnisse genutzt, um eine phänomenologische Einteilung der Oxidphasenbildung vorzuschlagen. Hierfür wird die Anordnung der Oxidphasen betrachtet, die mit dem Grundoxid beginnt und bei der in den Oxidinseln beobachteten Abfolge endet. Zur Diskussion des Einflusses des Co-Gehalts erfolgt die Einteilung zunächst für die Co-freie CCA (0Co) und anschließend für die CCA mit dem höchsten Co-Gehalt (26Co). Das Verhalten der CCAs mit mittleren Co-Gehalten wird entsprechend dazwischen eingeordnet. Der Fokus liegt auf den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C. Auf Basis der vorgeschlagenen Einteilung werden Fragen und Widersprüche eingehender diskutiert.

6.1.1 Vorschlag zur Unterteilung der Oxidphasenbildung in Stadien für 0Co bei 800 °C

Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse wird für die Anordnung der Oxidphasen, die die Bildung und Fortentwicklung der auf 0Co in den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C

gewachsenen Oxidschichten beschreibt, eine Unterteilung mit drei Stufen vorschlagen (Abbildung 44).

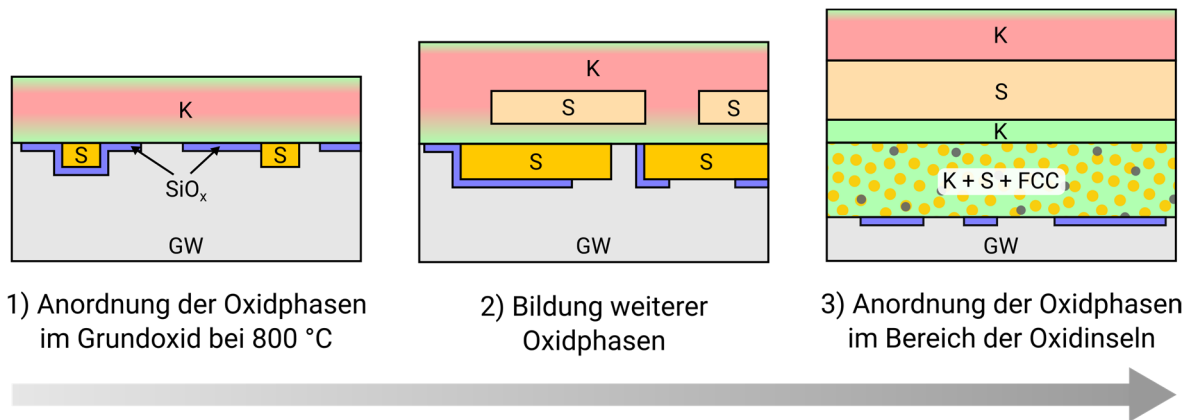


Abbildung 44: Unterteilung der Anordnung der Oxidphasen für 0Co in den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C. Die Beschriftungen kennzeichnen den Grundwerkstoff (GW) sowie die gebildeten Phasen Korund-Typ-Oxid (K), Spinell-Typ-Oxid (S), amorphes SiO_x sowie die metallischen Partikel im nach innen gewachsenen Oxid (FCC). Die Farbgebung ist angelehnt an die Darstellungen der EDXS-Elementverteilungen.

- 1) *Anordnung der Oxidphasen im Grundoxid bei 800 °C:* Beim Aufheizen bildet sich bei der Oxidation von 0Co zuerst Korund-Typ-Oxid sowie ab ca. 600 °C zusätzlich Spinell-Typ-Oxid (Abbildung 31). Beim Erreichen von 800 °C sind entsprechend beide Oxidphasen auf der Probenoberfläche vorhanden, Korund-Typ-Oxid dominiert jedoch deutlich. In Bereichen des 0Co-Grundoxids entspricht dieses Stadium einem Korund-Typ-Oxid mit Cr-Fe-Cr-Dreilagigkeit sowie vereinzelt Spinell-Typ-Oxidkristallen. Die Bildung von Spinell-Typ-Oxid erfolgt zuerst als MnCr_2O_4 -Spinell unter dem Cr-reichen Korund (Abbildung 16). Eine nicht durchgängige, amorphe SiO_x -Schicht ist an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff vorhanden.
- 2) *Bildung weiterer Oxidphasen:* Im nächsten Stadium der Oxidation bei 800 °C ist nur noch in vereinzelt Regionen ein ausschließliches Korund-Typ-Oxid vorhanden. Die amorphe, nicht durchgängige SiO_x -Schicht liegt an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff vor. MnCr_2O_4 -Spinell bildet sich großflächig angrenzend an die SiO_x -Schicht bzw. den Grundwerkstoff. In einigen Bereichen ist das Korund-Typ-Oxid nun aufgeteilt: Angrenzend an die MnCr_2O_4 -Bereiche besteht eine durchgängige Lage von Cr-reichem Korund-Typ-Oxid. Benachbart in Richtung der Oberfläche wird ein Fe/Mn/Ni-reiches Spinell-Typ-Oxid gebildet, während an der Oberfläche Fe-reiches Korund-Typ-Oxid

vorhanden ist. Bei der Entstehung des Fe/Mn/Ni-reichen Spinell-Typ-Oxids sind prinzipiell zwei Varianten denkbar: *i*) Keimbildung und Wachstum eines neuen Oxidkorns der Spinell-Struktur oberhalb des Cr-reichen Korunds oder *ii*) die Umwandlung einzelner Bereiche von Fe-reichem Korund-Typ- in Spinell-Typ-Oxid. Eine eindeutige Klärung dieser Fragestellung wird dadurch erschwert, dass bei *ex-situ* TEM-Untersuchungen die Keimbildung bzw. Umwandlung nicht selbst unmittelbar beobachtet werden kann. Für Keimbildung und Wachstum spricht aber die Beobachtung, dass der äußere Fe-reiche Korund mit einer Cr-Anreicherung an der Oberfläche auch in Bereichen des Fe/Mn/Ni-reichen Spinell-Typ-Oxids noch vorhanden ist (Abbildung 19). Hätte eine Umwandlung des Fe-reichen Korund-Typ-Oxids in Spinell-Typ-Oxid stattgefunden, wäre für diese Beobachtung erst eine erneute Keimbildung des Fe-reichen Korund-Typ-Oxids nötig.

- 3) *Anordnung der Oxidphasen im Bereich der Oxidinseln*: Im nächsten Stadium bildet sich die Anordnung der Oxidphasen heraus, wie sie im Bereich der Oxidinseln beobachtet wurde. Dies beinhaltet das Wachstum der Oxidinseln nach außen in Verbindung mit einem Oxidwachstum nach innen. Die daraus entstehende Phasenordnung wurde in Abbildung 44 zusammengefasst. An der Grenzfläche zum Grundwerkstoff bleiben die amorphen SiO_x -Bereiche weiterhin erhalten. Daran grenzt eine gemischte Region aus Cr-reichem Korund-, Mn/Cr-reichem Spinell-Typ-Oxid sowie Fe/Ni-reichen metallischen Partikeln, die sich durch Diffusion von Sauerstoff nach innen bildet. Anschließend folgt die weiterhin bestehende Lage von Cr-reichem Korund-Typ-Oxid, die nun vollständig von dem Fe-reichen Korund-Typ-Oxid separiert ist. Angrenzend bildet sich eine durchgängige Schicht aus Fe/Ni-reichem Spinell-Typ-Oxid. Das Fe/Ni-reiche Spinell-Typ-Oxid weist einen geringeren Mn-Gehalt im Vergleich zu Stadium 2) auf, was darauf zurückgeführt wird, dass der Großteil des aus dem Grundwerkstoff nachgelieferten Mn in den nach innen wachsenden MnCr_2O_4 -Bereichen eingebaut wird. Außen ist Fe-reiches Korund-Typ-Oxid mit Cr-Anreicherung an der Oxidoberfläche vorhanden. Zur Ausbildung dieser Phasenordnung ist die Diffusion von Fe, Ni und in begrenztem Maße auch von Cr vom Grundwerkstoff durch das gebildete Oxid nach außen notwendig.

6.1.2 Vorschlag zur Unterteilung der Oxidphasenbildung in Stadien für 26Co bei 800 °C

Die vorgeschlagene Unterteilung der Anordnung der Oxidphasen für 26Co (Abbildung 45) weist bezüglich Phasenbildung und -reihenfolge Gemeinsamkeiten, aber auch wesentliche Unterschiede zu der von 0Co auf.

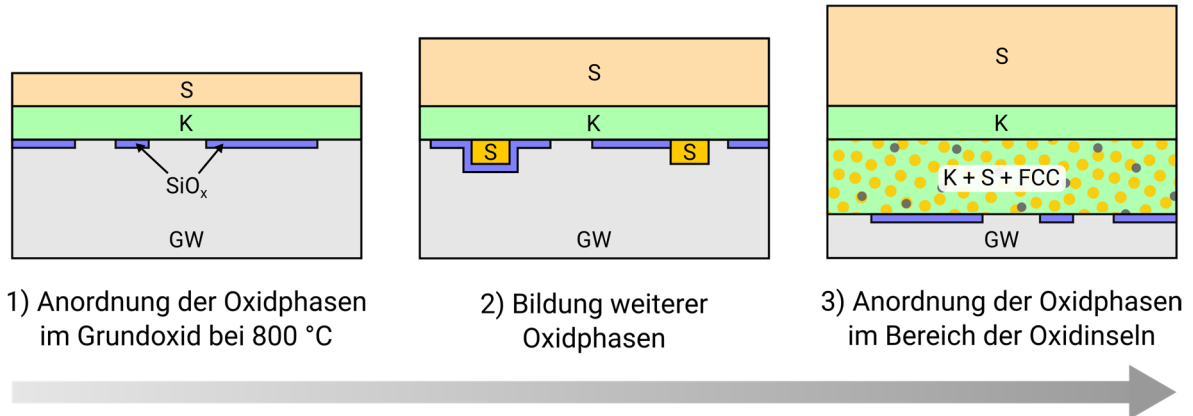


Abbildung 45: Unterteilung der Anordnung der Oxidphasen für 26Co in den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C. Die Beschriftungen kennzeichnen den Grundwerkstoff (GW) sowie die gebildeten Phasen Korund-Typ-Oxid (K), Spinell-Typ-Oxid (S), amorphes SiO_x sowie die metallischen Partikel im nach innen gewachsenen Oxid (FCC). Die Farbgebung ist angelehnt an die Darstellungen der EDXS-Elementverteilungen.

- 1) *Anordnung der Oxidphasen im Grundoxid bei 800 °C:* Im Gegensatz zu 0Co ist bei 26Co während des Aufheizens zuerst die Bildung von Spinell-Typ-Oxid zu beobachten (Abbildung 31). Erst bei Temperaturen ab ca. 650 °C ist ein signifikantes Auftreten von Korund-Typ-Oxid zu beobachten, während Spinell-Typ-Oxid die dominante Oxidphase bleibt. Im Grundoxid bei 800 °C sind dementsprechend keine Bereiche mit ausschließlicher Bildung von Korund-Typ-Oxid vorhanden. Stattdessen bildet sich unter der Fe/Co/Ni/Mn-reichen Spinell-Typ-Oxidschicht, die bereits bei geringeren Temperaturen vorhanden ist, eine Cr-reiche Korund-Typ-Oxidschicht (Abbildung 18). Diese Elementverteilung baut dabei auf der auch bei 400 °C bereits im mehrheitlichen Spinell-Typ-Oxid beobachteten Zweilagigkeit mit einer Cr-reichen inneren und einer Fe/Co/Ni-reichen äußeren Lage auf (Abbildung 26). Ähnlich wie bei 0Co bildet sich auch bei 26Co eine nicht durchgängige, amorphe SiO_x -Schicht an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff, die ebenfalls in den weiteren Stadien erhalten bleibt.
- 2) *Bildung weiterer Oxidphasen:* Im weiteren Verlauf bei 800 °C findet die Bildung von Mn/Cr-reichem Spinell-Typ-Oxid unter der Korund-Typ-Oxidlage statt (Abbildung 18).

Gleichzeitig wächst die äußere Spinell-Typ-Oxidlage weiter, insbesondere unter Einbau von Fe, Ni und Co. Im Gegensatz zu 0Co bleibt hier die Ausbildung einer Fe-reichen Korund-Typ-Oxidlage an der Oberfläche aus, vermutlich aufgrund des deutlich geringeren Fe-Gehalts im Grundwerkstoff.

- 3) *Anordnung der Oxidphasen im Bereich der Oxidinseln*: Ähnlich wie bei 0Co bilden sich im weiteren Oxidationsverlauf Oxidinseln mit einer komplexen Morphologie. Die Anordnung der gebildeten Oxidphasen ist vergleichbar mit 0Co, bestehend aus einer nach innen gewachsenen Region aus Cr-reichem Korund-, Mn/Cr-reichem Spinell-Typ-Oxid und Fe/Ni/Co-reichen metallischen Partikeln, der erhalten gebliebenen Cr-reichen Korund-Typ-Oxidlage sowie nach außen gewachsenem Fe/Co/Ni-reichem Spinell-Typ-Oxid. Die Bildung einer oberflächennahen Fe-reichen Korund-Typ-Oxidlage bleibt jedoch aus, was ein wesentlicher Unterschied zu 0Co ist.

Der Vergleich der Oxidphasenbildung für 0Co und 26Co zeigt den Einfluss des Co- bzw. Fe-Gehalts bei gleichbleibenden Gehalten an Cr, Mn und Si. Ein erhöhter Co-Gehalt begünstigt die Bildung von Spinell-Typ-Oxid gegenüber Korund-Typ-Oxid. Dies gilt bereits für vergleichsweise geringe Temperaturen und setzt sich bei 800 °C fort. Die Begünstigung von Spinell-Typ-Oxid führt zu einem weniger schützenden Oxid und einer beschleunigten Oxidationskinetik (Abbildung 10) in den frühen Oxidationsstadien. Bemerkenswert ist, dass für Co-arme und Co-reiche CCAs im Co-System bei 800 °C bereits früh eine Cr-reiche Korund-Typ-Oxidlage gebildet wird. Für 26Co wurde im Grundoxid sogar ein vergleichsweise dickes (ca. 100 bis 150 nm) und reines Cr-reiches Korund-Typ-Oxid nachgewiesen. Trotz der Schutzwirkung, die dieser Oxidphase in der Literatur meist zugeschrieben wird, wurde Wachstum von Fe-reichen Oxidinseln beobachtet. Die Bildung eines Fe-reichen Korund-Typ-Oxids an der Oberfläche von 0Co bzw. dessen Ausbleiben bei 26Co wird darauf zurückgeführt, dass der Fe-Gehalt in den Legierungen deutlich unterschiedlich ist und Co keine signifikante Löslichkeit in Korund-Typ-Oxid aufweist [154]. Da die weitere Phasenbildung sowie das Wachstum von Oxidinseln trotzdem ähnlich ablaufen, wird dem Fe-reichen Korund-Typ-Oxid lediglich eine untergeordnete Bedeutung in Bezug auf das Oxidationsverhalten beigemessen.

6.2 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Phänomenologie gewachsener Oxidschichten auf CCAs im Co-System mit 316L und weiteren komplexen Legierungen

Im Folgenden werden Morphologie, Element- und Phasenverteilung der im Co-System gebildeten Oxidschichten eingeordnet im Vergleich zu dem etablierten Werkstoff 316L sowie weiteren komplexen Legierungen. Diese Einordnung soll eine Eingrenzung und Bewertung möglicher Einflussgrößen zugänglich machen.

6.2.1 Vergleich von Morphologie, Element- und Phasenverteilung in den frühen Oxidationsstadien mit 316L

Die Oxidationsbeständigkeit einer Legierung wird häufig mit der Bildung einer dünnen, geschlossenen und gut anhaftenden Oxidschicht verknüpft, die den Werkstoff vor weiterer Oxidation schützt. Bei lokal beschleunigtem Oxidschichtwachstum ist hingegen die Entstehung einer inhomogenen Oxidmorphologie wahrscheinlich, was in der Regel zur Bildung von lokal deutlich dickerem Oxid führt. Die Bildung solcher Bereiche begünstigt das Abplatzen der Oxidschicht und setzt die Oxidationsbeständigkeit der Legierung herab [77,140]. In den frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System bei 800 °C bestimmt die Bildung einer inhomogenen Oxidmorphologie in Verbindung mit lokal beschleunigtem Wachstum das Oxidationsverhalten. Dies führt zur Bildung der Oxidinseln mit weitaus größerer Dicke als das Grundoxid. Bei der Oxidation von 316L im gewalzten Zustand wurde nach Oxidation für 1 h bei 800 °C die Bildung einer Oxidschicht mit einer Dicke von lediglich $112 \text{ nm} \pm 39 \text{ nm}$ ohne Anzeichen von Oxidinseln festgestellt [46]. Erst nach Wärmebehandlung für 6 h setzt Oxidinselbildung ein (vgl. Abbildung 11) – die Oxidationskinetik in den frühen Stadien ist folglich für 316L langsamer als für die CCAs im Co-System, was sich auch in der geringeren Massenzunahme abbildet (Abbildung 10). Die gemessene Dicke des Grundoxids für 0Co, 7Co und 26Co ist ca. 1,5- bis 2,2-mal dicker als das Grundoxid auf 316L.

In den frühen Oxidationsstadien bei 800 °C wurde bei allen CCAs im Co-System sowie bei 316L sowohl Korund- als auch Spinell-Typ-Oxid nachgewiesen (Abbildung 15). Diese Gemeinsamkeit steht jedoch in erheblichem Kontrast zu den experimentell nachgewiesenen Phasenanteilen mit Dominanz von Spinell-Typ-Oxid bei den Co-haltigen CCAs und Korund-Typ-Oxid bei 0Co und 316L. Offensichtlich ist in den untersuchten Fällen die Korrelation der dominierenden Oxidphase mit dem Oxidationsverhalten. Unter Einbe-

ziehung der Literatur wird auch die kausale Verknüpfung als plausibel angesehen. Während Cr-reiche Korund-Typ-Oxide auf Cr-haltigen Legierungen als schützend beobachtet wurden [49,103,155], führte die Bildung von Mn- und Fe-reichem Spinell-Typ- sowie Fe-reichem Korund-Typ-Oxid auch in anderen Legierungssystemen häufig zu Oxidschichten mit geringerer Schutzwirkung und einer folglich höheren Massenzunahme [78,91,156]. Das deutlich dickere Grundoxid auf den CCAs im Co-System im Vergleich zu 316L wird in dieser Arbeit darauf zurückgeführt, dass für die CCAs bereits nach 1 h bei 800 °C auch ein nennenswerter Anteil Spinell-Typ-Oxid im Grundoxid vorhanden ist (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 18). Für 316L wurde zwar auch ein geringer Phasenanteil von 2 Gew.% Spinell-Typ-Oxid flächenhaft mit GI-XRD nachgewiesen (Abbildung 15), der Großteil des Grundoxids ist jedoch ausschließlich Korund-Typ-Oxid [46]. Die Bildung von mehrheitlichem Spinell-Typ-Oxid geht auch mit dem vermehrten Einbau anderer Elemente wie Mn, Co und Ni in die Oxidschicht einher, die in Korund-Typ-Oxid nicht (Ni, Co) bzw. nur in weitaus geringerem Maße (Mn) eingebaut werden [154,157,158].

Die Bildung einer inhomogenen Oxidmorphologie in Verbindung mit lokal deutlich dickerem Oxid bereits bei der geringeren Temperatur von 400 °C, wie sie für die CCAs im Co-System auftrat, wurde für 316L nicht beobachtet [120]. Bei 400 °C fand für 316L die ausschließliche Bildung von Korund-Typ-Oxid statt, auch für lange Glühdauern bis 120 d [47]. Das Oxid weist eine Zweilagigkeit auf, bei der die innere Lage Cr-reich und die äußere Lage Fe-reich ist [47]. In den Co-haltigen CCAs hingegen tritt bereits bei 400 °C maßgeblich Spinell-Typ-Oxid in Verbindung mit Fe-reichen Oxidinseln auf.

316L zeigt also in den frühen Oxidationsstadien im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C eine deutlich höhere Oxidationsbeständigkeit als die CCAs im Co-System bei gleichbleibenden Anteilen der Elemente Cr, Mn und Si. Dies steht im Kontrast mit einer in der Literatur vermuteten verbesserten Oxidationsbeständigkeit in komplexen Legierungen mit erhöhter Konfigurationsentropie. Vielmehr wird deutlich, dass auch hier, ähnlich wie bei der postulierten verlangsamten Diffusion in komplexen Legierungen, die konkrete Legierungszusammensetzung anstatt lediglich der erhöhten Legierungskomplexität für die Eigenschaften ausschlaggebend ist.

Es sind allerdings auch deutliche Unterschiede zwischen den beiden Co-freien Legierungen 316L und 0Co erkennbar, die mit einer beschleunigten Spinell-Typ-Oxidbildung sowie einer höheren Massenzunahme bei 0Co einhergehen. Als möglicher Faktor wird hier der höhere Ni-Gehalt in 0Co betrachtet, der bei ca. 26 at.% Ni gegenüber 11 at.% Ni in 316L liegt. Ni

ist in den frühen Oxidationsstadien von 316L nicht Bestandteil der Oxidschicht [46,47]. Dies wird unterstützt durch Ergebnisse in der Literatur, in denen eine geringe Löslichkeit von Ni in $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ Korund-Typ-Oxid, aber eine hohe Löslichkeit bis hin zur Bildung von $\text{Ni}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ in Spinell-Typ-Oxid beschrieben wurde [157]. Folglich ist es plausibel, dass ein hoher Ni-Gehalt in der Legierung die Bildung von Spinell-Typ- gegenüber Korund-Typ-Oxid begünstigt. In der Literatur ist ein komplexes Bild für das Oxidationsverhalten von Fe-Cr-Ni dokumentiert, bei dem der Einfluss von Ni von der genauen Zusammensetzung, der Temperatur und der Oxidationsatmosphäre abhängt [72,159].

6.2.2 Einordnung der Oxidphasenbildung in den frühen Oxidationsstadien bezüglich anderer komplexer Legierungen

Bezüglich komplexer 3d-Übergangsmetall-Legierungen existiert umfangreiche Literatur, die den aktuellen Forschungsstand dokumentiert. Im Hinblick auf Fragestellungen der frühen Oxidationsstadien ist dies jedoch bisher auf wenige Zusammensetzungen und Oxidationsatmosphären begrenzt. Es ergibt sich ein Bild, aus dem sich trotz der begrenzten Literatur Beiträge für die vorliegende Diskussion herausarbeiten lassen.

Eine grundlegende Beobachtung bezüglich Mn-reicher Legierungen wie CoCrFeMnNi oder Fe-14Mn-4Si-10Cr-5Ni ist bereits in den frühen Stadien die Bildung Mn-reicher Oxide wie Mn_2O_3 und Mn_3O_4 als äußere Lage sowie MnCr_2O_4 bzw. Cr_2O_3 als innere Lage [90,160,161]. Dies führt bereits früh zur Bildung von vergleichsweise dicken Oxidschichten, was mit der raschen Diffusion und hohen Sauerstoffaffinität von Mn in Verbindung gebracht wird [90,160,161]. Im Kontrast dazu stehen Beobachtungen für die Mn-freie Legierung CoCrFeNi, bei der nach Oxidation für 30 min bei 800 °C in 0,5 atm O_2 eine Oxidschichtdicke von ca. 175 nm beschrieben wurde, bestehend aus einer zweilagigen Oxidschicht mit innerer Cr-reicher Korund- und äußerer Fe/Co/Ni-reicher Spinell-Typ-Lage [44]. Bemerkenswert ist, dass hierbei trotz einer Zusammensetzung, die der 26Co-Legierung aus der vorliegenden Arbeit ähnelt, eine Bildung von Oxidinseln ausbleibt [44]. Mögliche Gründe dafür sind der höhere Cr-Gehalt (25 at.% in CoCrFeNi und 19 at.% in 26Co) sowie die Abwesenheit von Mn in CoCrFeNi.

Einzelne Untersuchungen führen die Bildung von Oxidinseln und oberflächlichen „*surface pits*“ während früher Oxidationsstadien auf schwefelhaltige Einschlüsse oder intermetallische Phasen im Grundwerkstoff zurück. Dies wurde etwa bei der Oxidation von Fe-14Mn-4Si-10Cr-5Ni, zum Teil mit geringer Beimengung von Ce, für 1 h bei 800 °C als

Ursache vorgeschlagen [160]. In der vorliegenden Arbeit deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Oxidinseln auf den Co-CCAs weder durch schwefelhaltige Einschlüsse noch durch intermetallische Phasen hervorgerufen wurden. XRD- und REM-Untersuchungen vor und nach der Oxidation zeigten stets einen einphasigen, kubisch flächenzentrierten Werkstoff ohne Bildung intermetallischer Phasen. Vereinzelt Oxidpartikel, die im Gussgefüge einiger der erschmolzenen CCAs gefunden wurden (vgl. Kapitel 4.1), nahmen nur einen geringen Oberflächenanteil von ca. 0,1 % ein, während die Oxidinselbildung auf der gesamten Oberfläche beobachtet wurde. In den lokalen TEM-Untersuchungen des beginnenden Inselwachstums wurden ebenfalls keine Einschlüsse oder intermetallische Phasen in unmittelbarer Nähe der Oxidinseln beobachtet, weshalb sie als Ursache für die Oxidinselbildung der CCAs im Co-System unwahrscheinlich sind.

6.3 Einfluss thermodynamischer und kinetischer Beiträge auf die frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System

Im Folgenden werden thermodynamische und kinetische Beiträge zum Oxidationsverhalten der CCAs im Co-System erörtert. Hierfür werden zuerst die gebildeten Oxidphasen mit der in Kapitel 4.5.1 berechneten Reihenfolge im thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Anschließend werden kinetische Beiträge betrachtet, die insbesondere in den frühen Oxidationsstadien überwiegen können.

6.3.1 Vergleichende Diskussion der berechneten thermodynamischen Oxidstabilitäten mit experimentellen Ergebnissen

Bei der Oxidation an Luft bei 800 °C bildet sich auf den CCAs im Co-System wie in Kapitel 6.1 dargestellt eine charakteristische Oxidanordnung aus. Am Beispiel von 7Co beginnt die Anordnung mit amorphem SiO_x an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff bis hin zu einem Fe/Cr-reichen Korund-Typ-Oxid an der Oxidoberfläche (Abbildung 46a). Diese Anordnung wurde für die anderen CCAs im Co-System analog beobachtet, lediglich bei 26Co war die äußerste Fe-reiche Korund-Typ-Oxidlage nicht vorhanden.

Mithilfe von Gleichung (5) und unter Berücksichtigung der Aktivitäten in der Legierung wurde der für die Legierungszusammensetzung spezifische Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck für die relevanten Oxide für 800 °C berechnet (Abbildung 46b). Im Experiment besteht offensichtlich ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks bzw. der Sauerstoffaktivität, sodass die höchste Sauerstoffaktivität an der Oxidoberfläche vorliegt und in Richtung des

Grundwerkstoffs abnimmt. Oxide, die bei einer geringeren Sauerstoffaktivität stabil sind, würden aus thermodynamischer Perspektive folglich weiter innen auftreten.

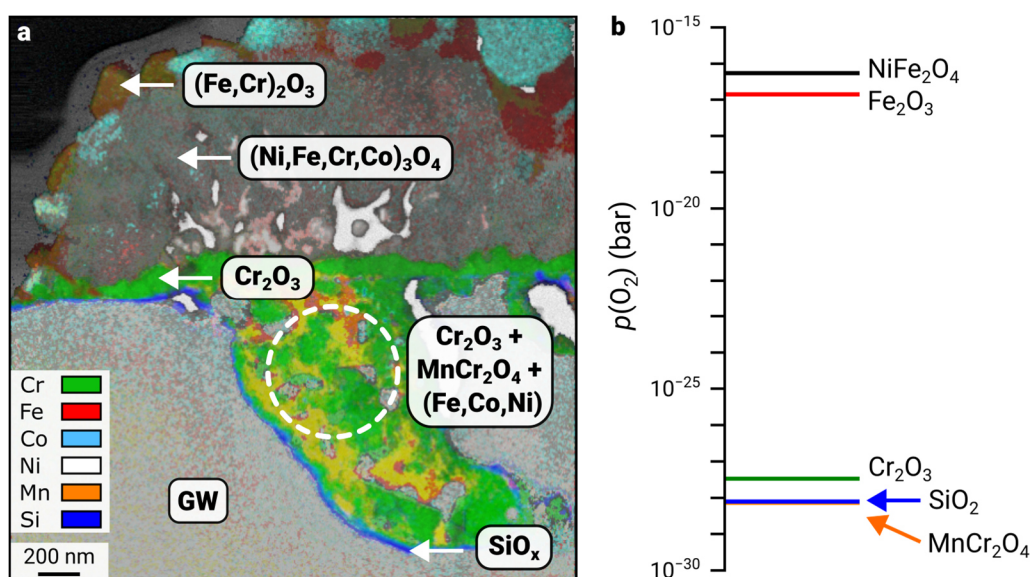


Abbildung 46: Gegenüberstellung der experimentell nachgewiesenen Reihenfolge der gebildeten Oxidphasen am Beispiel von 7Co (a) mit den für die Legierungszusammensetzung berechneten Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücken der relevanten Oxide für 800 °C (b). Die Farbskala in (a) gilt als Orientierung, da die dargestellten Farben aus überlagerten Intensitäten entstehen.

Wesentliche Teile der berechneten Reihenfolge der Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke sind konsistent mit der experimentell nachgewiesenen Reihenfolge der gebildeten Oxidphasen. Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und SiO_2 besitzen die mit Abstand geringsten Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke im Bereich von 10^{-27} bis 10^{-29} bar, wobei die Werte für SiO_2 und MnCr_2O_4 für die gegebene Zusammensetzung nahezu identisch sind. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Einbeziehung einer amorphen anstatt einer kristallinen SiO_2 -Phase in den thermodynamischen Berechnungen keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Oxidstabilitäten hatte. Die Bildung der SiO_x -Schicht unterhalb von MnCr_2O_4 trotz der vergleichbaren Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke ist möglicherweise auf Aspekte der Keimbildung zurückzuführen, da SiO_x stets amorph beobachtet wurde und somit keine Bildung einer kristallinen Phase erfolgen muss. Notwendige Energiebeiträge bzw. Barrieren zur Keimbildung von SiO_x sollten daher geringer sein als für MnCr_2O_4 . Die Bildung von Cr_2O_3 und MnCr_2O_4 findet im nach innen gewachsenen Bereich nicht als zusammenhängende Lagen, sondern diskontinuierlich statt, konsistent mit den ähnlichen Sauerstoffpartialdrücken der beiden Phasen, die entsprechend eine klarere Abfolge der Oxidphasen nicht begünstigen. Die Beobachtung von metallischen, Fe/Co/Ni-reichen Bereichen in dieser

Region ist ebenfalls konsistent mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen, da Fe-, Co- und Ni-Oxide Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke besitzen, die ca. 10 Größenordnungen höher sind (Abbildung 46b). Entsprechend werden Fe-reiche Spinell-Typ- und Korund-Typ-Oxide oberhalb der Cr_2O_3 -Lage gebildet, da nahe der Oxidoberfläche höhere Sauerstoffpartialdrücke vorliegen, die die Bildung von Fe-reichen Oxiden ermöglichen. Die Fe/Co/Ni-reichen Bereiche sind folglich nicht neu gebildet durch Reduktion bestehender Oxide, sondern verbleiben im metallischen Zustand, nachdem die reaktiveren Elemente wie Cr und Mn oxidiert wurden.

Auf eine Limitation der dargelegten Herangehensweise soll an dieser Stelle verwiesen werden: Die experimentell beobachteten Oxide sind nicht reines Fe_2O_3 bzw. NiFe_2O_4 , sondern besitzen nennenswerte Gehalte weiterer Elemente. So ist es beispielsweise plausibel, dass der Gehalt von Co und Cr die Stabilität des Spinell-Typ-Oxids zu geringeren Partialdrücken verschiebt, die mit der Bildung weiter innen verglichen mit Fe-reichem Korund-Typ-Oxid konsistent sind. Zusätzlich zu thermodynamischen Aspekten ist insbesondere bei frühen Stadien der Oxidation auch mit wesentlichen Beiträgen kinetischer Aspekte zu rechnen [53], die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

6.3.2 Einfluss kinetischer Effekte auf das Oxidationsverhalten

In den frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System treten Elementverteilungen mit steilen Konzentrationsgradienten auf, die über längere Zeiträume stabil bleiben und für die eine thermodynamische Stabilisierung nicht zu existieren scheint. Folglich ist dem Einfluss kinetischer Aspekte hier erhebliche Bedeutung zuzumessen. Konkrete Beispiele sind die Zweilagigkeit nach Oxidation bei 400 °C mit einer Cr-reichen inneren Lage und einer Fe/Co/Ni-reichen äußeren Lage in einzelnen Spinell-Typ-Oxidkörnern auf einer Distanz von 10 nm bis 30 nm. Zum anderen treten im Grundoxid von 0Co und 7Co nach Oxidation bei 800 °C Korund-Typ-Oxidkörner auf, die eine Cr-Fe-Cr-Dreilagigkeit mit steilen Konzentrationsgradienten über vergleichbar kurze Distanzen aufweisen. Beide Phänomene ähneln den zuvor bei 316L beschriebenen Beobachtungen an Oxidschichten mit einem Aufbau, dessen Bildung auf „*kinetic trapping*“ zurückgeführt wird [46,47]. Das Auftreten steiler Konzentrationsgradienten in einem Oxidkorn, die sich trotz der hohen Temperaturen und kurzen Distanzen von wenigen Nanometern nicht ausgleichen, ist also nicht auf den Werkstoff 316L begrenzt, sondern von umfassenderer Bedeutung. Dies verdeutlicht erneut, dass die Nutzung hochauflösender Charakterisierungsmethoden sowie die getrennte

Bestimmung von kristallographischer Phase und Elementverteilung mit hoher örtlicher Auflösung entscheidend für die tiefgreifende Erforschung von frühen Oxidationsstadien ist. Bezüglich der Oxidinselbildung bei 800 °C sowie der Unterschiede zwischen den Werkstoffen verschiedener Zusammensetzungen wird hier ebenfalls eine kinetische Betrachtung als notwendig betrachtet. Für einen Oxidationsmechanismus mit Versagen einer schützenden Cr-reichen Oxidschicht und anschließender Bildung von Fe-reichen Oxidinseln werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert und der Begriff „*Breakaway*-Oxidation“ wurde geprägt [77,78]. Bemerkenswerterweise kann eine solche „*Breakaway*“-Oxidation je nach Werkstoff, Temperatur und Atmosphäre auf Zeitskalen von wenigen Sekunden [62] bis hin zu vielen Stunden [79] stattfinden. In der Literatur wird der Begriff „*Breakaway*“ meist mit einer deutlichen Beschleunigung der Oxidationskinetik in Verbindung gebracht [77,79]. In der vorliegenden Arbeit findet die Bildung der Oxidinseln jedoch so rasch statt, dass die durchgeführten Messungen zur Bestimmung der Massenzunahme und damit der Oxidationskinetik in den frühen Stadien (Abbildung 10) keinen beschleunigten Verlauf erkennen lassen, sondern die Oxidinselbildung in der allgemeinen Massenzunahme aufgeht. Dennoch findet ein Versagen einer zunächst schützenden Cr-reichen Oxidschicht und Bildung Fe-reicher Oxide statt, weshalb eine Diskussion der Versagensmechanismen als gerechtfertigt angesehen wird.

Ein entscheidender Faktor, ob bzw. wie schnell Versagen einer schützenden Cr-reichen Oxidschicht auftritt, ist die Nachlieferung von Cr durch Diffusion aus dem Grundwerkstoff. Aufgrund der selektiven Oxidation von Cr verarmt der Grundwerkstoff an der Grenzfläche zum Oxid an Cr. Lokal ändert sich dadurch die Cr-Aktivität. Fällt in der Folge die Cr-Aktivität unter eine kritische Grenze, findet die Bildung Fe-reicher Spinell-Typ-Oxide statt, wodurch die Oxidation lokal beschleunigt wird [78]. In der Literatur werden mehrere Versagensmechanismen diskutiert, die zur „*Breakaway*“-Oxidation führen können [77]. Zum einen kann die Cr-Aktivität durch Cr-Verarmung so stark absinken, dass die Bildung Fe-reicher Spinell-Typ-Oxide an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff thermodynamisch ermöglicht wird („*intrinsic chemical failure*“) [77]. Zum anderen kann die Entstehung von Rissen bzw. das Abplatzen des Oxids dazu führen, dass der Cr-verarmte Grundwerkstoff mit der Atmosphäre in Kontakt kommt und daraufhin Spinell-Typ-Oxide gebildet werden („*mechanically induced chemical failure*“) [77]. Abplatzen der Oxidschicht oder die Entstehung von Rissen wurde bei den CCAs im Co-System weder mit konventionellen Methoden noch mit TEM beobachtet. Allerdings wurde in der vorliegenden Arbeit bei

einigen untersuchten Proben nach Oxidation bei 800 °C eine erhebliche Cr-Verarmung an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff aufgezeigt (z. B. für 7Co in Abbildung 21), während die Verarmung bei anderen Proben weniger ausgeprägt ist. Dies deutet auf das Vorliegen eines Mechanismus hin, der zumindest angelehnt an die Definition der „*Breakaway*“-Oxidation einzuordnen ist. Diese Interpretation wird ebenfalls gestützt durch die Beobachtung, dass die Oxidinselbildung bevorzugt in Kornflächen beginnt. Entlang von Korngrenzen ist der Transport von Cr aus dem Grundwerkstoff begünstigt und zumindest anfangs wurde entlang der Korngrenzen ein dünneres Oxid beobachtet (Abbildung 11).

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Cr im Grundwerkstoff wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, unter anderem durch die Kristallstruktur des Werkstoffs, die Legierungszusammensetzung sowie durch vorhandene Gitterdefekte [162]. Alle CCAs im Co-System sowie 316L sind kubisch flächenzentrierte Werkstoffe, für die der Diffusionskoeffizient von Cr isotrop ist und mehrere Größenordnungen unter dem in kubisch raumzentrierten Fe-Basis-Werkstoffen liegt [163,164]. Für CCAs wurde von Yeh *et al.* zudem die Hypothese aufgestellt, dass die Diffusion gegenüber konventionellen Legierungen verlangsamt sei [17,30]. In Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit von CCAs wurde diese postulierte verlangsamte Diffusion als positiver [165] bzw. als negativer [70] Einfluss diskutiert. Seitdem wird die Ausprägung einer möglicherweise verlangsamt Diffusion in CCAs kontrovers diskutiert. Diffusionsuntersuchungen haben gezeigt, dass vielmehr die spezifische Zusammensetzung im Gegensatz zur Legierungskomplexität bzw. zur Anzahl der Legierungselemente ausschlaggebend für die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit ist [34–38]. Dies verdeutlicht, dass der Einfluss des Co-, Fe- und Ni-Gehalts auf die Cr-Diffusion im betrachteten System zur Beurteilung der Oxidationsbeständigkeit von Bedeutung ist.

Da die Oxidinselbildung bei 800 °C in der vorliegenden Arbeit stets in den Kornflächen beginnt, sollte vorrangig die Volumendiffusion von Cr bedeutsam sein. Folglich wird hier der Volumendiffusionskoeffizient von Cr betrachtet. Für FCC Co- und Ni-Basis-Legierungen ist bekannt, dass die Diffusion von Cr in Co-Basis-Legierungen langsamer verläuft [166,167]. In einem direkten Vergleich von CoCrFeNi (eine Zusammensetzung ähnlich wie 26Co, allerdings mit höherem Cr-Gehalt und ohne Mn und Si) mit Fe-15Cr-20Ni (eine Zusammensetzung näher an 0Co) zeigen Vaidya *et al.*, dass die Cr-Diffusion in den beiden Legierungen sehr ähnlich ist [35]. Werden zusätzlich zu CoCrFeNi noch weitere Literatur-

daten zur Cr-Diffusion in kubisch flächenzentrierten Cr-Ni-Stählen berücksichtigt, ergibt sich ein komplexeres Bild (Abbildung 47).

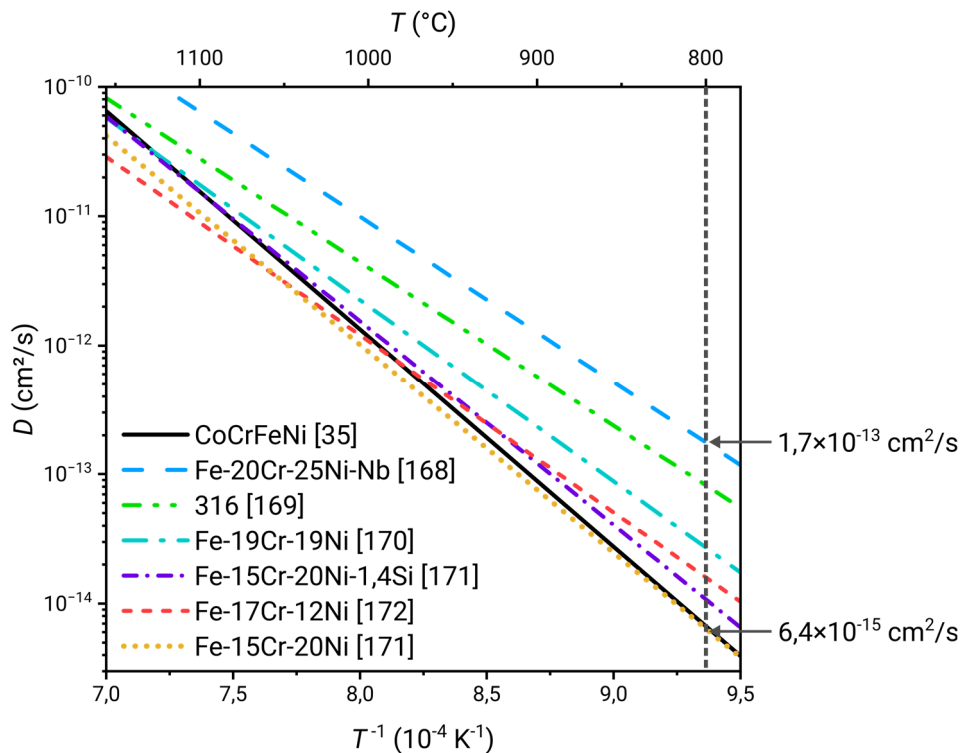


Abbildung 47: Diffusionskoeffizient der Volumendiffusion von Cr in kubisch flächenzentrierten CCAs und Cr-Ni-Stählen [35,168–172]. Die Spanne der Literaturwerte reicht bei 800 °C über ca. 1,5 Größenordnungen.

Betrachtet man die Volumendiffusion von Cr in diesen Werkstoffen bei 800 °C, werden je nach konkreter Legierungszusammensetzung und verwendeter Untersuchungsmethode Unterschiede im Diffusionskoeffizienten von bis zu 1,5 Größenordnungen berichtet (Abbildung 47). Es wird ebenfalls deutlich, dass bereits kleine Beimengungen, beispielsweise von 1,4 Gew.% Si in Fe-15Cr-20Ni, einen signifikanten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten von Cr haben können [171]. Bezüglich des Ni-Gehalts lässt sich in den Legierungen mit Ni-Gehalten zwischen 12 und 25 Gew.% aus den verfügbaren Ergebnissen kein klarer Trend für den Cr-Diffusionskoeffizienten ableiten. Der Vergleich von CoCrFeNi mit Co-freien Fe-Cr-Ni-Legierungen verdeutlicht jedoch auch, dass die Cr-Diffusion in der CCA zwar *nicht notwendigerweise langsamer* abläuft als bei ternären Legierungen, Cr aber mit Sicherheit *nicht schneller* diffundiert als in den Fe-Cr-Ni-Legierungen. Im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten von 26Co und 0Co ist es also plausibel, dass ein höherer Co-Gehalt durch eine möglicherweise langsamere Diffusion von Cr zusätzlich zur Cr-

Verarmung und damit zum früheren Versagen der Cr-reichen Korund-Typ-Oxidschicht beiträgt.

6.4 Gefüge und Phasenbildung sowie Oxidationsverhalten der CCAs im Cu-System

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Gefüges und der Phasenbildung sowie der frühen Oxidationsstadien der CCAs im Cu-System diskutiert. Hierbei liegt der Fokus darauf, wie die Legierungszusammensetzung Gefüge und Phasenbildung beeinflusst und wie sich Cu-reiche bzw. Cu-arme Phasen auf das Oxidationsverhalten der CCAs auswirken. Zunächst wird das inhomogene Gefüge der Ni-freien und Co-freien CCAs betrachtet und im Kontext mit Ergebnissen thermodynamischer Berechnungen diskutiert. Anschließend werden die entscheidenden Einflüsse auf die frühen Oxidationsstadien der weiteren CCAs im Cu-System erörtert.

6.4.1 Flüssigphasenentmischung und Phasenbildung der Ni-freien und Co-freien CCAs

Das inhomogene Gefüge mit großflächig separierten Cu-reichen und Cu-armen Bereichen, wie es für die Ni-freie und Co-freie CCA im Gusszustand beobachtet wurde (Abbildung 36), ist typisch für das Auftreten von Flüssigphasenentmischung bei Legierungen im Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni-System [111,173,174]. Als Ursache für die Entmischung der Schmelze wird eine hohe positive Mischungsenthalpie und eine niedrige Mischungsentropie in Cu-haltigen Legierungen angesehen [111,173]. Die Gefügeaufnahmen in dieser Arbeit zeigen, dass die Cu-arme Schmelze offenbar zuerst erstarrt. In die angrenzenden Bereiche der Cu-reichen Schmelze wachsen die Dendriten der Cu-armen Phase bei fortschreitender Erstarrung hinein [173]. Um genauer zu untersuchen, wie die Legierungszusammensetzung die Gefügebildung unter Beteiligung von Flüssigphasenentmischung in den CCAs beeinflusst, wurden begleitende thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Eine mittels FactSage berechnete Liquidusprojektion erlaubt es, die beim Erstarren entstehende Primärphase bzw. das Auftreten von Flüssigphasenentmischung abzuschätzen. Für die Ni-freie CCA wird eine stabile Mischungslücke in der Cu-reichen Region der quasiternären Liquidusprojektion vorhergesagt (Abbildung 48a). Die Legierungszusammensetzung ($\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}$) liegt innerhalb der Mischungslücke (LIQ #2), konsistent mit der experimentell beobachteten

Flüssigphasenentmischung und dem daraus resultierenden inhomogenen Gefüge. Bemerkenswert ist, dass durch Reduktion des Cu-Gehalts um ca. 4 at.% oder Hinzugeben von ca. 5 at.% Ni in der Legierung Flüssigphasenentmischung vermutlich vermieden werden kann. Für die Ni-freie Legierung ist in der Literatur das Auftreten von Flüssigphasenentmischung [173] oder dendritischer Erstarrung mit einer „*granular dendritic phase*“ [175] beschrieben. Die für die Ni-freie CCA in der Literatur identifizierten Phasen FCC 1, FCC 2 und σ -Phase stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit identifizierten Phasen überein [25,173,175].

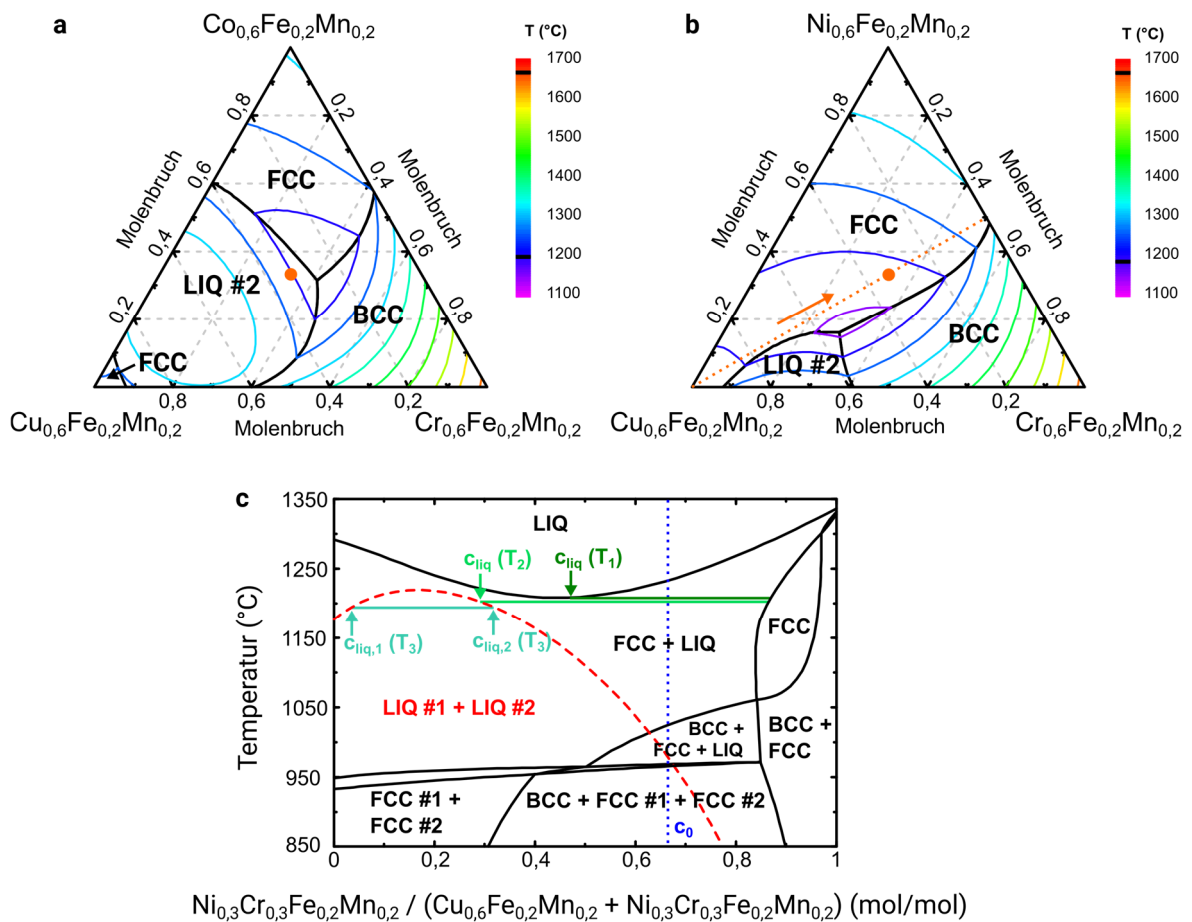


Abbildung 48: Berechnete Liquidusprojektionen mit Primärphase bzw. Flüssigphasenentmischung für die Ni-freie CCA (a) und die Co-freie CCA (b). Der orangefarbene Punkt markiert die jeweilige Legierungszusammensetzung. In dem Schnitt entlang der gestrichelten orangefarbenen Linie in (b) ist das Gleichgewichtsphasendiagramm (schwarz) zusammen mit der metastabilen Verlängerung der Mischungslücke der Schmelze (rot) für die Co-freie CCA dargestellt (c).

Für die Co-freie CCA wird zwar eine Mischungslücke in der Liquidusprojektion vorhergesagt, die Legierungszusammensetzung in dieser Arbeit befindet sich aber nicht in diesem Phasengebiet (Abbildung 48b). Im thermodynamischen Gleichgewicht wird anhand

der Daten also keine Flüssigphasenentmischung vorhergesagt. Eine Annäherung zur experimentell beobachteten Entmischung ergibt sich durch Einbeziehung metastabiler Mischungslücken. So kann ein Erstarrungspfad vorgeschlagen werden, der das beobachtete Gefüge und die berechnete Liquidusprojektion konsistent vereint. Abbildung 48c zeigt einen Schnitt entlang der gestrichelten orangefarbenen Linie in Abbildung 48b, in dem das Gleichgewichtsphasendiagramm (schwarz) und die metastabile Verlängerung der Mischungslücke der Schmelze (rot, Phasengebiet LIQ #1 + LIQ #2) eingezeichnet ist. Beim Abkühlen der Schmelze mit Konzentration c_0 erstarrt zuerst eine Cu-arme FCC-Primärphase. Beim Wachstum der Primärphase wird die Schmelze mit Cu angereichert und erreicht ein lokales Minimum der Liquidustemperatur. Nach Erreichen des lokalen Minimums (T_1) ist lediglich etwa die Hälfte des Materials erstarrt. Die restliche Schmelze wird weiter mit Cu angereichert und erreicht bereits bei geringfügigem Unterschreiten von T_1 auf T_2 die metastabile Verlängerung der Mischungslücke der Schmelze, was anschließend zu Flüssigphasenentmischung führt (T_3). Im weiteren Verlauf erstarrt eine BCC-Phase sowie eine Cu-reiche FCC-Phase, was mit den experimentellen Beobachtungen der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. Im Gegensatz zur Ni-freien CCA ist für die Co-freie CCA kein Auftreten von Flüssigphasenentmischung in der Literatur dokumentiert [112,175,176]. Stattdessen wurde für diese Legierung bisher dendritische Erstarrung beobachtet [112,175,176].

6.4.2 Inhomogene Oxidbildung in Cu-haltigen CCAs und Abplatzung des Oxids

Die für CCA-6, die Cr-freie, Fe-freie und Mn-freie CCA beobachteten Gefüge im Gusszustand zeigen weitgehend Übereinstimmung zu in der Literatur dokumentierten Gefügen [41,42,177,178]. Für die Einordnung, wie sich die Phasen und Gefüge auf das Oxidationsverhalten der CCAs auswirken, werden im Folgenden die Cu-haltigen CCAs getrennt betrachtet nach Mn-haltig und Mn-frei.

Die erste Gruppe umfasst mit CCA-6, der Cr-freien und Fe-freien CCA solche Legierungen, die Cu und Mn enthalten und bei denen sich eine Cu/Mn-reiche FCC-Phase bildet. Bei allen Legierungen dieser Gruppe wurde starke Oxidation in Verbindung mit Abplatzen der Oxidschicht beobachtet. Die Bildung von dicken, Mn-reichen Oxiden in Verbindung mit der Bildung von Kirkendall-Poren in der Cu/Mn-reichen FCC-Phase sind Anzeichen für selektive Oxidation von Mn in Verbindung mit einer starken Diffusion von Mn aus der Cu/Mn-reichen FCC-Phase nach außen. Da Cu in diesem Fall in vergleichsweise begrenztem Maße oxidiert wird, kann ein Teil des zurückbleibenden Cu in der Cu-armen FCC-Phase

gelöst werden. Da die Löslichkeit für Cu aber in der Cu-armen Phase ebenfalls begrenzt ist (die mit FactSage berechnete Löslichkeit von Cu in CoCrFeNi beträgt ca. 3 at.% bei 800 °C), reichert sich Cu zusätzlich nahe der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff an (Abbildung 40). Das Vorliegen von Cu und Mn in der Legierung sowie das dadurch entstehende Gefüge unter Beteiligung einer Cu/Mn-reichen FCC-Phase sind folglich verantwortlich für die beobachtete Verringerung der Oxidationsbeständigkeit der Legierungen. Daher muss für diese Legierungen, trotz guter Verarbeitbarkeit bzw. vorteilhafter mechanischer Eigenschaften, ein Einsatz bei erhöhten Temperaturen als ausgesprochen kritisch betrachtet werden. Auch erscheint eine grundlegende Verbesserung des Oxidationsverhaltens durch Änderung der Legierungszusammensetzung um einige at.% nicht realistisch.

Im Gegensatz zu den Mn-haltigen Legierungen wurde in der Mn-freien CCA kein Abplatzen des Oxids beobachtet. Die beobachtete Oxidmorphologie war trotzdem inhomogen, was als ein Resultat des unterschiedlichen Oxidationsverhaltens der Cu-armen und Cu-reichen FCC-Phasen während der frühen Oxidationsstadien angesehen wird. Hervorzuheben ist, dass hier ohne die Gegenwart von Mn die Oxidation wesentlich langsamer abläuft. Auf der Cu-armen FCC-Phase wurde eine dünne Oxidschicht beobachtet und die Bildung von Cr_2O_3 in den frühen Oxidationsstadien ist hier plausibel. Bei vergleichbaren Legierungszusammensetzungen wie CoCrFeNi ist die Bildung von Cr_2O_3 in den frühen Oxidationsstadien in der Literatur dokumentiert [44,75]. Korund-Typ-Oxid wurde mit XRD auf der Probenoberfläche nachgewiesen (Abbildung 41). Die beobachtete Morphologie in Bereichen der Cu-reichen FCC-Phase, bei der CuO nach außen wächst und ein Fe/Cr/Co/Ni-reiches Spinell-Typ-Oxid nach innen, wird durch vergleichsweise rasche Diffusion der Legierungselemente in der Cu-reichen FCC-Phase bestimmt [76]. Eine Berechnung der freien Bildungsenthalpien mit FactSage für 800 °C zeigt, dass CuO mit $-120,7 \text{ kJ/mol O}_2$ eine deutlich höhere freie Bildungsenthalpie hat als $(\text{Fe,Cr,Co,Ni})_3\text{O}_4$ Spinell-Typ-Oxide. Beispielsweise ergibt sich für FeCr_2O_4 $-548,2 \text{ kJ/mol O}_2$. Damit ist plausibel, dass CuO an der Oberfläche gebildet wird, wo die Verfügbarkeit von Sauerstoff am größten und damit die Sauerstoffaktivität am höchsten ist. Das Spinell-Typ-Oxid wird darunter gebildet, da es bei entsprechend geringeren Sauerstoffaktivitäten trotzdem stabil ist. Durch bisherige Studien wurde die bevorzugte Oxidation der Cu-reichen FCC-Phase in der Mn-freien CCA (CoCrCuFeNi) für einen großen Temperaturbereich nachgewiesen [75,76,97,108]. Die Oxidation bei 800 °C führt zu einer äußeren CuO-Lage und darunter liegenden Lagen von Fe/Co/Cr-reichem Spinell-Typ-Oxid sowie Cr_2O_3 , ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit beobachtet

[75,76,97]. Ein Widerspruch ergibt sich in der Literatur im Hinblick auf die Oxidmorphologie. Während in einigen Arbeiten bei 800 °C inhomogene Oxidbildung mit dickerem Oxid in Bereichen der Cu-reichen FCC-Phase dokumentiert ist [76,97], beobachten andere Autoren eine kontinuierliche Oxidschicht von relativ gleichmäßiger Dicke [75].

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen deutlich, dass in den frühen Oxidationsstadien in den Regionen der Cu-armen FCC-Phase die Möglichkeit zur Bildung eines dünnen, schützenden Oxids besteht. Der hohe Cu-Gehalt der Legierung, der die Bildung einer zweiten FCC-Phase hervorruft, verhindert jedoch, dass dieses schützende Oxid die Legierungsoberfläche vollständig bedeckt. Abschließend ist zu konstatieren, dass die Vermeidung von Mn eine klare Verbesserung des Oxidationsverhaltens in den frühen Stadien im Vergleich zu Cu- und Mn-haltigen Legierungen wie CCA-6 mit sich bringt. Als geringere, aber dennoch nennenswerte Schwachstelle ist die Cu-reiche Phase zu verstehen, da diese zur Bildung deutlich dickerer Oxide führt, die bei längerer Oxidationsdauer Gefahr laufen, abzuplatzen.

6.4.3 Oxidschichtbildung auf der Cu-freien CCA in den frühen Stadien

Auf der einphasigen Cu-freien CCA wurde nach 1 h bei 800 °C die Bildung einer Oxidschicht mit homogener Dicke im Bereich von 1 µm beobachtet. Da die Oxidschicht im Wesentlichen Mn und Cr enthält, sind die Oxidstabilitäten im Mn-Cr-O-System von Bedeutung. Die beobachtete Reihenfolge der Oxidbildung ist konsistent mit den mit FactSage berechneten freien Bildungsenthalpien bei 800 °C (-507,3 kJ/mol O₂ für Mn₃O₄, -572,2 kJ/mol O₂ für Cr₂O₃, -603,6 kJ/mol O₂ für MnCr₂O₄). Bei 800 °C sind im Mn-Cr-O-System an Luft Mn₂O₃, Spinell-Typ-Oxide und Cr₂O₃ thermodynamisch stabil [179]. Diese Phasen wurden in der vorliegenden Arbeit alle auf der Oberfläche der Cu-freien CCA nachgewiesen. Zusätzlich wurde die Bildung von Mn₃O₄ bei 800 °C mit XRD und NBED nachgewiesen, obwohl es erst bei Temperaturen oberhalb von 880 °C thermodynamisch stabil sein sollte [179]. In bisherigen Studien, die das Oxidationsverhalten der Cu-freien CCA untersucht haben, wurde Mn₂O₃ bei 800 °C und Mn₃O₄ bei 900 °C nachgewiesen [73,90,92]. In einzelnen Studien wurde die Bildung von Mn₃O₄ aber auch bereits bei 800 °C beobachtet, so beispielsweise bei der Oxidation in 2 % O₂ [180]. Da in den meisten Studien allerdings deutlich längere Oxidationsdauern im Bereich von 24 h bis 100 h betrachtet wurden, erscheint es plausibel, dass die Bildung von Mn₃O₄ lediglich in den

frühen Oxidationsstadien stattfindet und später eine Umwandlung von Mn_3O_4 in Mn_2O_3 abläuft, hin zum thermodynamischen Gleichgewicht.

Die Cr_2O_3 -Lage, die sich unter dem Mn-reichen Oxid bildet, ist offensichtlich nicht ausreichend, um die Diffusion von Mn nach außen zu unterbinden. Mn weist eine ausreichend hohe Löslichkeit und Mobilität in Cr-reichem Korund-Typ-Oxid auf [47]. Die erhebliche Verarmung von Mn bis zu praktisch 0 at.% an der Grenzfläche Oxid/Grundwerkstoff legt nahe, dass in den frühen Oxidationsstadien die Diffusion von Mn aus dem Grundwerkstoff die Oxidationsrate bestimmt. Für längere Oxidationsdauern von 24 h bis 100 h bei 800 °C wurde die Diffusion von Mn durch das Mn-reiche Oxid als geschwindigkeitsbestimmender Prozess beschrieben [73,92]. Es ist daher plausibel, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Prozess im Verlauf der Oxidation aufgrund der wachsenden Oxidschichtdicke von der Diffusion von Mn durch den Grundwerkstoff hin zur Diffusion von Mn durch das Oxid verschiebt.

Obwohl die einphasige Cu-freie CCA von den untersuchten CCAs im Cu-System das dünnste Oxid aufweist, wurde trotzdem die Bildung von Mn-reichem Oxid in Verbindung mit Poren beobachtet. Langfristig ist also die Bildung eines wenig schützenden Oxids zu befürchten, wodurch der Einsatz bei erhöhten Temperaturen für lange Dauern in Frage gestellt werden muss.

6.5 Perspektiven für die Legierungsentwicklung von 3d-Übergangsmetall-CCAs für Hochtemperaturanwendungen

Wie im Stand des Wissens dargestellt, sind 3d-Übergangsmetall-CCAs aufgrund ihrer vorteilhaften mechanischen Eigenschaften vielversprechende Kandidaten für Anwendungen bis ca. 800 °C. Hochfeste bzw. kriechbeständige 3d-Übergangsmetall-CCAs müssen jedoch zusätzlich ausreichende Oxidationsbeständigkeit aufweisen, damit ihre mechanischen Eigenschaften genutzt werden können. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bieten folgende Orientierung zu Perspektiven und Grenzen bezüglich der Weiterentwicklung benannter Legierungen:

Vorteilhaft ist, dass für 3d-Übergangsmetall-CCAs eine Vielfalt an Zusammensetzungen mit vielversprechenden mechanischen Eigenschaften besteht, die beispielsweise Co-Gehalte von 0 bis 45 at.% [12,21,113,114] und Cu-Gehalte von 0 bis 20 at.% [41,42] beinhalten. Dies erlaubt es, die Oxidationsbeständigkeit bei der Legierungsentwicklung durch gezielte Einstellung der Zusammensetzung zu berücksichtigen, ohne die mechanischen Eigen-

schaften zu sehr zu beeinträchtigen. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass bereits 7 at.% Co dazu führen, dass bei mittleren Temperaturen bis 500 °C Spinell-Typ-Oxid vor Korund-Typ-Oxid gebildet wurde sowie Spinell-Typ-Oxid als dominante Oxidphase vorlag, wodurch die Oxidationsbeständigkeit herabgesetzt wurde. Dieser Trend setzt sich bei 800 °C fort, indem ein höherer Co-Gehalt die Bildung von Spinell-Typ-Oxid begünstigt und die Kinetik der Oxidation beschleunigt. Für Hochtemperaturanwendungen müsste der Co-Gehalt also entsprechend gering angesetzt werden bzw. der Cr-Gehalt weiter erhöht werden, wie es beispielsweise mit 25 at.% in CoCrFeNi der Fall ist. Durch Verringerung des Co-Gehalts nähert sich die Zusammensetzung der Legierungen der Zusammensetzung von nichtrostenden austenitischen Stählen an, die als etablierte Werkstoffe in korrosiven Umgebungen eingesetzt werden. Die Flexibilisierung der Zusammensetzung, wie sie durch den CCA-Ansatz ermöglicht wird, kann hier als Chance genutzt werden. Aufbauend auf dem umfangreichen Wissen zu austenitischen Stählen und in Verbindung mit einem durch thermodynamische Rechnungen geleiteten Legierungsdesign, das beispielsweise die Veränderung der Cr-Aktivität durch den Co-Gehalt berücksichtigt, kann durch Reduktion des Co-Gehalts in 3d-Übergangsmetall-CCAs ein Optimum mit Bezug auf mechanische Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit gefunden werden.

Für viele der CCAs in der Literatur werden hohe Mn-Gehalte im Bereich von 20 bis 45 at.% verwendet, um durch Aktivierung von Verformungsmechanismen wie TWIP/TRIP oder Nanozwillingsbildung die mechanischen Eigenschaften zu optimieren [12,15]. Mit Blick auf die Oxidationsbeständigkeit sorgen bereits 8 bis 20 at.% Mn in CCAs für die Bildung von kaum oder nicht schützenden, Mn-reichen Oxiden [73,160,181], was durch die Mn-reichen Legierungen in der vorliegenden Arbeit untermauert wurde. Bemerkenswerterweise haben bereits 2 at.% Mn, wie sie in den CCAs im Co-System sowie in 316L vorhanden sind, einen wesentlichen Einfluss auf das Oxidationsverhalten. Dies ist daran erkennbar, dass bei allen untersuchten Proben die ersten Spinell-Typ-Oxidkörner Mn-reich sind und dies wird zusätzlich durch die thermodynamischen Rechnungen bekräftigt. Trotzdem können Legierungen mit bis zu 2 at.% Mn schützendes Korund-Typ-Oxid bilden, wie es beispielsweise bei 316L der Fall ist. Mit Blick auf mechanische Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit ist also ein geringer Mn-Anteil möglich, dieser sollte aber nach aktueller Sicht wenige Atomprozent nicht überschreiten.

Die Untersuchung der CCAs im Cu-System hat gezeigt, dass insbesondere die Kombination von hohen Cu- und Mn-Anteilen zu einer Oxidation führt, die einen Hochtemperatureinsatz nicht erlaubt. Jedoch bleibt auch in der Mn-freien Legierung der als kritisch zu betrachtende hohe Cu-Anteil, der zu einer Cu-reichen Zweitphase führt, die bevorzugt oxidiert wird. Eine mögliche Perspektive ist die Reduzierung des Cu-Anteils in einen Bereich von ca. 3 at.%. Somit würde die Bildung einer großflächigen Cu-reichen Zweitphase vermieden werden, die die Oxidationsbeständigkeit herabsetzt. Gleichzeitig würde die Möglichkeit der Bildung nanoskaliger Cu-reicher Ausscheidungen durch geeignete Wärmebehandlung und damit die Optimierung mechanischer Eigenschaften erhalten bleiben.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zum Einfluss von Legierungszusammensetzung und -komplexität auf frühe Oxidationsstadien von 3d-Übergangsmetall-CCAs zu leisten. Hierfür wurden insgesamt 11 verschiedene Legierungen aus den zwei grundlegenden Modellsystemen Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si (Co-System) und Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni (Cu-System) erfolgreich hergestellt, thermomechanisch verarbeitet, oxidiert und detailliert untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Konzentration von Co in der Legierung beeinflusste die frühen Oxidationsstadien der CCAs im Co-System entscheidend. Ein erhöhter Co- und damit geringerer Fe-Anteil führte zu einer höheren Massenzunahme bei 800 °C. Die entstehende Oxidmorphologie war inhomogen, bestehend aus dünnem Grundoxid und lokal gebildeten, dicken Oxidinseln, die mit erhöhtem Co-Gehalt vermehrt auftraten. Die Verknüpfung mit quantitativer Phasenanalyse zeigte, dass beschleunigte Oxidation und verstärkte Oxidinselbildung mit einem höheren Anteil Spinell-Typ-Oxid und geringerem Anteil Korund-Typ-Oxid einhergingen. Die hochauflösende Charakterisierung mittels TEM offenbarte eine komplexe Morphologie der gebildeten Oxidschichten. Oxidphasen und ihre Elementverteilung in Bereichen des Grundoxids und der Oxidinseln wurden detailliert aufgeklärt. Experimente bei geringeren Temperaturen zeigten, dass bereits bei 400 °C ein erhöhter Co-Gehalt zu einem höheren Spinell-Typ-Oxidanteil und der Bildung einer inhomogenen Oxidmorphologie führte.

In der Literatur wurde über einen positiven Einfluss von erhöhter Legierungskomplexität bzw. Konfigurationsentropie auf die Oxidationsbeständigkeit immer wieder spekuliert. Diese These wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals für ein System mit gleichbleibenden Anteilen der bevorzugt oxidbildenden Elemente Cr, Mn und Si überprüft und mit dem etablierten Werkstoff 316L verglichen. Die Oxidationsbeständigkeit der Co-haltigen Legierungen war trotz ihrer erhöhten Komplexität geringer als für Co-arme Legierungen und 316L, die eine geringere Konfigurationsentropie besitzen. Der Einfluss einzelner Elemente wie Co und Cu, nicht die Legierungskomplexität, zeigte sich als entscheidender Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit in den untersuchten Legierungssystemen.

In-situ Synchrotron GI-XRD-Untersuchungen erlaubten die Aufklärung der Reihenfolge der ersten nachweisbaren Oxidphasen. Für Co-arme Legierungen war Korund-Typ-Oxid die erste nachweisbare Oxidphase, während für Co-reiche Legierungen Spinell-Typ-Oxid zuerst nachweisbar war. Unterhalb von 600 °C wurde im Rahmen der Synchrotron-Experimente

ein Regime identifiziert, bei dem für Co-arme Legierungen ausschließlich Korund-Typ-Oxidbildung nachgewiesen wurde.

Thermodynamische Berechnungen anhand der CALPHAD-Methode ermöglichten den Abgleich experimenteller Ergebnisse mit Vorhersagen im thermodynamischen Gleichgewicht. Für CCAs im Co-System wurde eine Reduzierung der Cr-Aktivität mit steigendem Co-Gehalt bei gleichbleibendem Cr-Gehalt vorhergesagt, die erwartbar zur verstärkten Oxidinselnbildung bei Co-reichen Legierungen beiträgt. Nach einer kürzlich vorgestellten Methode wurden thermodynamische Stabilitäten von Oxidphasen für die definierten Legierungszusammensetzungen der CCAs im Co-System berechnet. Die experimentell beobachtete Anordnung der Oxidphasen in Bereichen der Oxidinseln zeigte grundsätzlich eine gute Übereinstimmung mit den thermodynamischen Berechnungen. Gleichzeitig wurden kinetische Effekte in den frühen Oxidationsstadien beobachtet, die sich unter anderem in Form des Auftretens einzelner Korund-Typ-Oxidkörner im Grundoxid mit einer Cr-Fe-Cr-Dreilagigkeit äußerten, die auf eine kinetische Hemmung des Konzentrationsausgleichs durch Diffusion hindeuteten.

Die Legierungszusammensetzung der CCAs im Cu-System hatte einen bestimmenden Einfluss auf Phasenbildung und Gefüge, der sich auf das Oxidationsverhalten übertrug. In einzelnen Cu-haltigen CCAs wurde ein großflächig inhomogenes Gefüge beobachtet, das anhand von begleitenden thermodynamischen Rechnungen auf Flüssigphasenentmischung zurückgeführt wurde und eine weitere Verarbeitung dieser Legierungen verhinderte. Cu-haltige Legierungen bildeten eine Cu-reiche Zweitphase, die insbesondere in Kombination mit Mn die Oxidationsbeständigkeit herabsetzte.

Das CCA-Konzept eröffnet weitreichende Möglichkeiten zur Legierungsentwicklung für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen. Bei vergleichbaren mechanischen Eigenschaften erscheint eine Reduzierung des Co-Anteils vorteilhaft für die Oxidationsbeständigkeit. Ein hoher Mn-Anteil, der häufig ausschlaggebend für attraktive mechanische Eigenschaften ist, führte zu einer geringen Oxidationsbeständigkeit. Jedoch hat die Oxidation der Co-freien Legierungen in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass bei einem geringen Mn-Gehalt bis ca. 2 at.% die Bildung eines schützenden Korund-Typ-Oxids möglich ist. Zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit in Cu-haltigen CCAs sollte der Cu-Gehalt reduziert werden, sodass die Bildung einer großflächig ausgebildeten Cu-reichen Zweitphase vermieden wird.

8 Literaturverzeichnis

- [1] NACE International, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, 2016.
- [2] M. Iannuzzi, G.S. Frankel, The carbon footprint of steel corrosion, *Npj Mater Degrad.* 6 (2022) 1–4.
- [3] J.H. Perepezko, The Hotter the Engine, the Better, *Science.* 326 (2009) 1068–1069.
- [4] R. Bender, D. Féron, D. Mills, S. Ritter, R. Bäßler, D. Bettge, I. De Graeve, A. Dugstad, S. Grassini, T. Hack, M. Halama, E.-H. Han, T. Harder, G. Hinds, J. Kittel, R. Krieg, C. Leygraf, L. Martinelli, A. Mol, D. Neff, J.-O. Nilsson, I. Odnevall, S. Paterson, S. Paul, T. Prošek, M. Raupach, R.I. Revilla, F. Ropital, H. Schweigart, E. Szala, H. Terryn, J. Tidblad, S. Virtanen, P. Volovitch, D. Watkinson, M. Wilms, G. Winning, M. Zheludkevich, Corrosion challenges towards a sustainable society, *Materials and Corrosion.* 73 (2022) 1730–1751.
- [5] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie, High-entropy alloys, *Nat Rev Mater.* 4 (2019) 515–534.
- [6] S. Praveen, H.S. Kim, High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An Overview, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1700645.
- [7] B. Gleeson, Still plenty to explore, *Nature Mater.* 17 (2018) 574–576.
- [8] J. Apell, Entropieeffekt bei der Oxidation von Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si-Legierungen im Zusammenhang mit thermomechanischer Behandlung, Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2019.
- [9] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Advanced Engineering Materials.* 6 (2004) 299–303.
- [10] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng., A.* 375–377 (2004) 213–218.
- [11] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater.* 188 (2020) 435–474.
- [12] Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off, *Nature.* 534 (2016) 227–230.
- [13] H.M. Daoud, A.M. Manzoni, N. Wanderka, U. Glatzel, High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy), *JOM.* 67 (2015) 2271–2277.
- [14] W. Jiang, S. Yuan, Y. Cao, Y. Zhang, Y. Zhao, Mechanical properties and deformation mechanisms of a Ni₂Co₁Fe₁V_{0.5}Mo_{0.2} medium-entropy alloy at elevated temperatures, *Acta Materialia.* 213 (2021) 116982.
- [15] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science.* 345 (2014) 1153–1158.
- [16] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K.V.S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E.P. George, R.O. Ritchie, Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures, *Nat Commun.* 7 (2016) 1–8.
- [17] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Annales de Chimie Science Des Matériaux.* 31 (2006) 633–648.
- [18] M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Springer International Publishing, 2016.

- [19] B. Ren, Z.X. Liu, B. Cai, M.X. Wang, L. Shi, Aging behavior of a CuCr₂Fe₂NiMn high-entropy alloy, *Materials & Design*. 33 (2012) 121–126.
- [20] Y.-T. Chen, Y.-J. Chang, H. Murakami, S. Gorsse, A.-C. Yeh, Designing high entropy superalloys for elevated temperature application, *Scripta Materialia*. 187 (2020) 177–182.
- [21] D. Wei, X. Li, J. Jiang, W. Heng, Y. Koizumi, W.-M. Choi, B.-J. Lee, H.S. Kim, H. Kato, A. Chiba, Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys, *Scripta Materialia*. 165 (2019) 39–43.
- [22] Y. Lu, Y. Dong, S. Guo, L. Jiang, H. Kang, T. Wang, B. Wen, Z. Wang, J. Jie, Z. Cao, H. Ruan, T. Li, A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys, *Sci Rep*. 4 (2014) 1–5.
- [23] M. Wang, Y. Lu, T. Wang, C. Zhang, Z. Cao, T. Li, P.K. Liaw, A novel bulk eutectic high-entropy alloy with outstanding as-cast specific yield strengths at elevated temperatures, *Scripta Materialia*. 204 (2021) 114132.
- [24] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater*. 122 (2017) 448–511.
- [25] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Mater*. 61 (2013) 2628–2638.
- [26] H.-W. Luan, Y. Shao, J.-F. Li, W.-L. Mao, Z.-D. Han, C. Shao, K.-F. Yao, Phase stabilities of high entropy alloys, *Scripta Materialia*. 179 (2020) 40–44.
- [27] E.J. Pickering, R. Muñoz-Moreno, H.J. Stone, N.G. Jones, Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi, *Scripta Materialia*. 113 (2016) 106–109.
- [28] F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George, Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures, *Acta Mater*. 112 (2016) 40–52.
- [29] D. Ma, B. Grabowski, F. Körmann, J. Neugebauer, D. Raabe, Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one, *Acta Materialia*. 100 (2015) 90–97.
- [30] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, *Acta Materialia*. 61 (2013) 4887–4897.
- [31] J. Dąbrowa, W. Kucza, G. Cieślak, T. Kulik, M. Danielewski, J.-W. Yeh, Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: Experimental studies and numerical simulations, *Journal of Alloys and Compounds*. 674 (2016) 455–462.
- [32] A. Roy, J. Munshi, G. Balasubramanian, Low energy atomic traps sluggardize the diffusion in compositionally complex refractory alloys, *Intermetallics*. 131 (2021) 107106.
- [33] B. Xu, J. Zhang, S. Ma, Y. Xiong, S. Huang, J.J. Kai, S. Zhao, Revealing the crucial role of rough energy landscape on self-diffusion in high-entropy alloys based on machine learning and kinetic Monte Carlo, *Acta Materialia*. 234 (2022) 118051.
- [34] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, S.V. Divinski, Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 688 (2016) 994–1001.
- [35] M. Vaidya, K.G. Pradeep, B.S. Murty, G. Wilde, S.V. Divinski, Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys, *Acta Materialia*. 146 (2018) 211–224.

- [36] J. Dąbrowa, M. Zajusz, W. Kucza, G. Cieślak, K. Berent, T. Czeppe, T. Kulik, M. Danielewski, Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 783 (2019) 193–207.
- [37] S. Sen, X. Zhang, L. Rogal, G. Wilde, B. Grabowski, S.V. Divinski, ‘Anti-sluggish’ Ti diffusion in HCP high-entropy alloys: Chemical complexity vs. lattice distortions, *Scripta Materialia*. 224 (2023) 115117.
- [38] J. Zhang, C. Gadelmeier, S. Sen, R. Wang, X. Zhang, Y. Zhong, U. Glatzel, B. Grabowski, G. Wilde, S.V. Divinski, Zr diffusion in BCC refractory high entropy alloys: A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior, *Acta Materialia*. 233 (2022) 117970.
- [39] N. Birbilis, S. Choudhary, J.R. Scully, M.L. Taheri, A perspective on corrosion of multi-principal element alloys, *Npj Materials Degradation*. 5 (2021) 1–8.
- [40] B. Cantor, Multicomponent high-entropy Cantor alloys, *Progress in Materials Science*. 120 (2021) 100754.
- [41] A. Verma, P. Tarate, A.C. Abhyankar, M.R. Mohape, D.S. Gowtam, V.P. Deshmukh, T. Shanmugasundaram, High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu, *Scr. Mater.* 161 (2019) 28–31.
- [42] X. Xian, L. Lin, Z. Zhong, C. Zhang, C. Chen, K. Song, J. Cheng, Y. Wu, Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCu_x high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng., A*. 713 (2018) 134–140.
- [43] K. Laha, J. Kyono, N. Shinya, An advanced creep cavitation resistance Cu-containing 18Cr–12Ni–Nb austenitic stainless steel, *Scripta Materialia*. 56 (2007) 915–918.
- [44] X.-X. Yu, M.A. Taylor, J.H. Perepezko, L.D. Marks, Competition between thermodynamics, kinetics and growth mode in the early-stage oxidation of an equimolar CoCrFeNi alloy, *Acta Mater.* 196 (2020) 651–659.
- [45] E.J. Kautz, S.V. Lambeets, D.E. Perea, A.Y. Gerard, J. Han, J.R. Scully, J.E. Saal, D.K. Schreiber, Element redistributions during early stages of oxidation in a Ni₃₈Cr₂₂Fe₂₀Mn₁₀Co₁₀ multi-principal element alloy, *Scripta Materialia*. 194 (2021) 113609.
- [46] R. Wonneberger, M. Seyring, K. Freiberg, A. Carlsson, J. Rensberg, B. Abendroth, H. Stöcker, M. Rettenmayr, A. Undisz, Oxidation of stainless steel 316L – Oxide grains with pronounced inhomogeneous composition, *Corros. Sci.* 149 (2019) 178–184.
- [47] R. Wonneberger, S. Lippmann, B. Abendroth, A. Carlsson, M. Seyring, M. Rettenmayr, A. Undisz, Bridging the gap between high temperature and low temperature oxidation of 316 L, *Corros. Sci.* 175 (2020) 108884.
- [48] H.J. Maier, T. Niendorf, R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 6th ed., Springer Vieweg Wiesbaden, 2019.
- [49] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2nd ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2016.
- [50] J.F. Fan, G.C. Yang, Y.H. Zhou, Y.H. Wei, B.S. Xu, Selective Oxidation and the Third-Element Effect on the Oxidation of Mg-Y Alloys at High Temperatures, *Metall Mater Trans A*. 40 (2009) 2184–2189.
- [51] Y. Niu, S. Wang, F. Gao, Z.G. Zhang, F. Gesmundo, The nature of the third-element effect in the oxidation of Fe–xCr–3at.% Al alloys in 1atm O₂ at 1000°C, *Corrosion Science*. 50 (2008) 345–356.
- [52] M. Esmaily, Y. Qiu, S. Bigdeli, M.B. Venkataraman, A. Allanore, N. Birbilis, High-temperature oxidation behaviour of Al_x FeCrCoNi and AlTiVCr compositionally complex alloys, *Npj Materials Degradation*. 4 (2020) 1–10.

- [53] E. Epifano, D. Monceau, Ellingham diagram: A new look at an old tool, *Corrosion Science*. 217 (2023) 111113.
- [54] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, Springer Science & Business Media, 1973.
- [55] M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the Co-O system, *JPE*. 24 (2003) 212–227.
- [56] M. Kowalski, P.J. Spencer, Thermodynamic reevaluation of the Cr-O, Fe-O and Ni-O systems: Remodelling of the liquid, BCC and FCC phases, *Calphad*. 19 (1995) 229–243.
- [57] A.Z. Hed, D.S. Tannhauser, Contribution to the Mn-O Phase Diagram at High Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 314–318.
- [58] M.T. Clavaguera-Mora, J.L. Touron, J. Rodríguez-Viejo, N. Clavaguera, Thermodynamic description of the Cu–O system, *Journal of Alloys and Compounds*. 377 (2004) 8–16.
- [59] T. Grygar, P. Bezduka, J. Dedecek, E. Petrovsky, O. Schneeweiss, Fe₂O₃-Cr₂O₃ system revised, *Ceramics - Silikáty*. 47 (2003) 32–39.
- [60] S. Kuboon, Y.H. Hu, Study of NiO–CoO and Co₃O₄–Ni₃O₄ Solid Solutions in Multiphase Ni–Co–O Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2015–2020.
- [61] G.C. Allen, M. Paul, Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, AS. 49 (1995) 451–458.
- [62] I. Saeki, Y. Sugiyama, S. Hayashi, A. Yamauchi, T. Doi, Y. Nishiyama, S. Kyo, S. Suzuki, M. Sato, S. Fujimoto, In situ X-ray diffraction of surface oxide on type 430 stainless steel in breakaway condition using synchrotron radiation, *Corrosion Science*. 55 (2012) 219–225.
- [63] C. Stephan-Scherb, K. Nützmann, A. Kranzmann, M. Klaus, C. Genzel, Real time observation of high temperature oxidation and sulfidation of Fe-Cr model alloys, *Materials and Corrosion*. 69 (2018) 678–689.
- [64] X. Yu, A. Gulec, Q. Sherman, K.L. Cwalina, J.R. Scully, J.H. Perepezko, P.W. Voorhees, L.D. Marks, Nonequilibrium Solute Capture in Passivating Oxide Films, *Phys. Rev. Lett.* 121 (2018) 145701.
- [65] X.-X. Yu, J.H. Perepezko, L.D. Marks, Crystallographic anisotropy of nonequilibrium solute capture, *Acta Materialia*. 198 (2020) 223–229.
- [66] R. Wonneberger, G. Kirste, M. Seyring, M. Hafermann, C. Ronning, M. Schaal, F. Otto, T. Fritz, A. Undisz, Early oxidation stages of austenitic stainless steel monitored using Mn as tracer, *Corrosion Science*. 223 (2023) 111434.
- [67] K.N. Sasidhar, S.R. Meka, Room temperature oxide-film formation by oxygen dissolution induced surface directed spinodal decomposition in stainless steel, *Corrosion Science*. (2020) 108433.
- [68] L. Ma, B. Lynch, F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Nanoscale early oxidation mechanisms of model FeCrNi austenitic stainless steel surfaces at room temperature, *Corrosion Science*. 190 (2021) 109653.
- [69] L. Ma, F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Origin of nanoscale heterogeneity in the surface oxide film protecting stainless steel against corrosion, *Npj Mater Degrad.* 3 (2019) 1–9.
- [70] G.R. Holcomb, J. Tylczak, C. Carney, Oxidation of CoCrFeMnNi High Entropy Alloys, *JOM*. 67 (2015) 2326–2339.
- [71] V. Parry, A. Col, C. Pascal, Beneficial effect of cold-working on high temperature oxidation resistance of austenitic stainless steel, *Corrosion Science*. 160 (2019) 108149.

- [72] R. Peraldi, B.A. Pint, Effect of Cr and Ni Contents on the Oxidation Behavior of Ferritic and Austenitic Model Alloys in Air with Water Vapor, *Oxidation of Metals*. 61 (2004) 463–483.
- [73] G. Laplanche, U.F. Volkert, G. Eggeler, E.P. George, Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy, *Oxid Met.* 85 (2016) 629–645.
- [74] Y.-K. Kim, Y.-A. Joo, H.S. Kim, K.-A. Lee, High temperature oxidation behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy, *Intermetallics*. 98 (2018) 45–53.
- [75] W. Kai, W.L. Jang, R.T. Huang, C.C. Lee, H.H. Hsieh, C.F. Du, Air Oxidation of FeCoNi-Base Equi-Molar Alloys at 800–1000°C, *Oxid Met.* 63 (2005) 169–192.
- [76] M. Li, H. Zhang, Y. Zeng, J. Liu, A perspective on investigating transition metal high-entropy alloys for high-temperature applications, *Acta Mater.* 240 (2022) 118313.
- [77] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel, *Oxidation of Metals*. 52 (1999) 379–402.
- [78] T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young, Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide, *Corrosion Science*. 64 (2012) 222–233.
- [79] T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young, Kinetics of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide, *Corrosion Science*. 77 (2013) 246–256.
- [80] A. Col, V. Parry, C. Pascal, Oxidation of a Fe–18Cr–8Ni austenitic stainless steel at 850°C in O₂: Microstructure evolution during breakaway oxidation, *Corrosion Science*. 114 (2017) 17–27.
- [81] M. Vilémová, H. Hadraba, Z. Weiss, F. Lukáč, Š. Csáki, Z. Chlup, J. Matějček, T. Chráska, Phase, Composition and Structure Changes of CoCrNi-Based Concentrated Alloys Resulting from High Temperature Oxidation, *Materials*. 13 (2020) 2276.
- [82] F. McKay, T. Ismael, A. Robinson, O. Kizilkaya, P.T. Sprunger, P.A. Derosa, Surface oxidation mechanism of CoCrFeNi high entropy alloy, *Surface Science*. 723 (2022) 122124.
- [83] Y. Zhang, H. Wu, X. Yu, D. Tang, Role of Cr in the high-temperature oxidation behavior of Cr_xMnFeNi high-entropy alloys at 800 °C in air, *Corrosion Science*. 200 (2022) 110211.
- [84] F. Ye, Z. Jiao, Y. Yang, Effect of medium temperature precipitation phase and Mn element diffusion mechanism on high temperature oxidation process of repair and remanufacture CoCrFeMnNi high-entropy alloy cladding, *Materials Research Express*. 6 (2019) 056521.
- [85] Y. Wang, M. Zhang, J. Jin, P. Gong, X. Wang, Oxidation behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy after plastic deformation, *Corrosion Science*. 163 (2020) 108285.
- [86] M. Vilémová, K. Illková, Š. Csáki, F. Lukáč, H. Hadraba, J. Matějček, Z. Chlup, J. Klečka, Thermal and Oxidation Behavior of CoCrFeMnNi Alloy with and Without Yttrium Oxide Particle Dispersion, *J. of Materi Eng and Perform.* 28 (2019) 5850–5859.
- [87] M.P. Agustianingrum, F.H. Latief, N. Park, U. Lee, Thermal oxidation characteristics of Fe_x(CoCrMnNi)_{100-x} medium and high-entropy alloys, *Intermetallics*. 120 (2020) 106757.
- [88] W. Kai, C.C. Li, F.P. Cheng, K.P. Chu, R.T. Huang, L.W. Tsay, J.J. Kai, The oxidation behavior of an equimolar FeCoNiCrMn high-entropy alloy at 950°C in various oxygen-containing atmospheres, *Corrosion Science*. 108 (2016) 209–214.

- [89] D. Huang, J. Lu, Y. Zhuang, C. Tian, Y. Li, The role of Nb on the high temperature oxidation behavior of CoCrFeMnNbxNi high-entropy alloys, *Corrosion Science*. (2019) 108088.
- [90] W. Kai, C.C. Li, F.P. Cheng, K.P. Chu, R.T. Huang, L.W. Tsay, J.J. Kai, Air-oxidation of FeCoNiCr-based quinary high-entropy alloys at 700–900°C, *Corros. Sci.* 121 (2017) 116–125.
- [91] A.L. Marasco, D.J. Young, The oxidation of Iron-Chromium-Manganese alloys at 900°C, *Oxid Met.* 36 (1991) 157–174.
- [92] N.K. Adomako, J.H. Kim, Y.T. Hyun, High-temperature oxidation behaviour of low-entropy alloy to medium- and high-entropy alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133 (2018) 13–26.
- [93] R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, *Oxid Met.* 37 (1992) 81–93.
- [94] R.K. Wild, High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure, *Corrosion Science*. 17 (1977) 87–104.
- [95] M.P. Agustianingrum, U. Lee, N. Park, High-temperature Oxidation Behaviour of CoCrNi Medium-entropy Alloy, *Corrosion Science*. (2020) 108755.
- [96] W. Kai, F.P. Cheng, C.Y. Liao, C.C. Li, R.T. Huang, J.J. Kai, The oxidation behavior of the quinary FeCoNiCrSix high-entropy alloys, *Materials Chemistry and Physics*. 210 (2018) 362–369.
- [97] M.-L. Bürckner, L. Mengis, E.M.H. White, M.C. Galetz, Influence of copper and aluminum substitution on high-temperature oxidation of the FeCoCrNiMn “Cantor” alloy, *Mater. Corros.* 74 (2023) 79–90.
- [98] A. Erdogan, K.M. Doleker, S. Zeytin, Effect of Al and Ti on High-Temperature Oxidation Behavior of CoCrFeNi-Based High-Entropy Alloys, *JOM*. 71 (2019) 3499–3510.
- [99] J. Lu, Y. Chen, H. Zhang, L. Li, L. Fu, X. Zhao, F. Guo, P. Xiao, Effect of Al content on the oxidation behavior of Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Corrosion Science*. (2020) 108691.
- [100] J. Zhu, S. Lu, Y. Jin, L. Xu, X. Xu, C. Yin, Y. Jia, High-Temperature Oxidation Behaviours of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy at 1073–1273 K, *Oxid Met.* 94 (2020) 265–281.
- [101] T.M. Butler, M.L. Weaver, Influence of Annealing on the Microstructures and Oxidation Behaviors of Al₁₈(CoCrFeNi)₉₂, Al₁₅(CoCrFeNi)₈₅, and Al₃₀(CoCrFeNi)₇₀ High-Entropy Alloys, *Metals*. 6 (2016) 222.
- [102] J. Lu, H. Zhang, L. Li, A. Huang, X. Liu, Y. Chen, X. Zhang, F. Guo, X. Zhao, Y-Hf co-doped Al_{1.1}CoCr_{0.8}FeNi high-entropy alloy with excellent oxidation resistance and nanostructure stability at 1200°C, *Scripta Materialia*. 203 (2021) 114105.
- [103] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales, *Oxid Met.* 44 (1995) 113–145.
- [104] L. Liu, C. Fan, H. Sun, F. Chen, J. Guo, T. Huang, Research Progress of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels: A Review, *Materials*. 15 (2022) 3515.
- [105] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel, *Oxid Met.* 19 (1983) 1–18.
- [106] J.Y. He, W.H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, Z.P. Lu, Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system, *Acta Materialia*. 62 (2014) 105–113.
- [107] T. Yang, S. Xia, S. Liu, C. Wang, S. Liu, Y. Zhang, J. Xue, S. Yan, Y. Wang, Effects of AL addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 648 (2015) 15–22.

- [108] M. Huang, J. Jiang, Y. Wang, Y. Liu, Y. Zhang, High temperature and short-term oxidation behavior of CoCrCu_{1.2}FeNi high entropy alloy in solid and semi-solid state, *Corros. Sci.* 193 (2021) 109897.
- [109] J.-H. Kim, D.-I. Kim, J.-H. Shim, K.-W. Yi, Investigation into the high temperature oxidation of Cu-bearing austenitic stainless steel using simultaneous electron backscatter diffraction-energy dispersive spectroscopy analysis, *Corrosion Science*. 77 (2013) 397–402.
- [110] J.-H. Kim, B.K. Kim, D.-I. Kim, P.-P. Choi, D. Raabe, K.-W. Yi, The role of grain boundaries in the initial oxidation behavior of austenitic stainless steel containing alloyed Cu at 700°C for advanced thermal power plant applications, *Corrosion Science*. 96 (2015) 52–66.
- [111] N. Derimow, R. Abbaschian, Liquid Phase Separation in High-Entropy Alloys—A Review, *Entropy*. 20 (2018) 890.
- [112] A. Shabani, M.R. Toroghinejad, A. Shafyei, R.E. Logé, Microstructure and Mechanical Properties of a Multiphase FeCrCuMnNi High-Entropy Alloy, *J. of Materi Eng and Perform.* 28 (2019) 2388–2398.
- [113] B.B. Bian, N. Guo, H.J. Yang, R.P. Guo, L. Yang, Y.C. Wu, J.W. Qiao, A novel cobalt-free FeMnCrNi medium-entropy alloy with exceptional yield strength and ductility at cryogenic temperature, *Journal of Alloys and Compounds*. 827 (2020) 153981.
- [114] Y. Yin, Q. Tan, Y. Zhao, Q. Sun, Z. Shi, M. Bermingham, W. Zhuang, H. Huang, M.-X. Zhang, A cost-effective Fe-rich compositionally complicated alloy with superior high-temperature oxidation resistance, *Corrosion Science*. 180 (2021) 109190.
- [115] J. Zhang, B. Ren, R. Zhao, Z. Liu, B. Cai, G. Zhang, Effect of Co on the microstructure and oxidation behavior of CoxCrCuFeMnNi high entropy alloy powders, *Micron*. 142 (2021) 102995.
- [116] L. Wang, D. Mercier, S. Zanna, A. Seyeux, M. Laurent-Brocq, L. Perriere, I. Guillot, P. Marcus, Study of the surface oxides and corrosion behaviour of an equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by XPS and ToF-SIMS, *Corrosion Science*. (2020) 108507.
- [117] A. Larsson, G. D'Acunto, M. Vorobyova, G. Abbondanza, U. Lienert, Z. Hegedüs, A. Preobrajenski, L.R. Merte, J. Eidhagen, A. Delblanc, J. Pan, E. Lundgren, Thickness and composition of native oxides and near-surface regions of Ni superalloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 895 (2022) 162657.
- [118] D. Ramachandran, R. Egoavil, A. Crabbe, T. Hauffman, A. Abakumov, J. Verbeeck, I. Vandendael, H. Terryn, D. Schryvers, TEM and AES investigations of the natural surface nano-oxide layer of an AISI 316L stainless steel microfibre, *Journal of Microscopy*. 264 (2016) 207–214.
- [119] K.N. Sasidhar, H. Khanchandani, S. Zhang, A.K. da Silva, C. Scheu, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, Understanding the protective ability of the native oxide on an Fe-13 at% Cr alloy at the atomic scale: A combined atom probe and electron microscopy study, *Corrosion Science*. 211 (2023) 110848.
- [120] R. Wonneberger, Frühe Stadien der Oxidation des nichtrostenden Austenits 316L - zur Bildung mehrlagiger Oxidschichten, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2021.
- [121] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 3rd ed., Springer Spektrum, Wiesbaden, 2019.
- [122] W. Wisniewski, C. Genevois, E. Veron, M. Allix, Experimental evidence concerning the significant information depth of X-ray diffraction (XRD) in the Bragg-Brentano configuration, *Powder Diffraction*. (2023) 1–6.

- [123] A.M. de Sousa Malafaia, L. Latu-Romain, Y. Wouters, Initial stages of FeMnSiCrNi shape memory stainless steels oxidation mechanism at 800 °C, *Corrosion Science*. (2021) 109255.
- [124] M.-C. Demizieux, C. Desgranges, L. Martinelli, J. Favergeon, K. Ginestar, Morphology and Buckling of the Oxide Scale after Fe–9Cr Steel Oxidation in Water Vapor Environment, *Oxid Met.* 91 (2019) 191–212.
- [125] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M.C. Lafont, D. Monceau, Iron Oxidation at Low Temperature (260–500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor, *Oxid Met.* 73 (2010) 139–162.
- [126] K.E. Freiberg, M. Seyring, R. Wonneberger, M. Rettenmayr, A. Undisz, Phase formation in the Ni-enriched zone below the surface oxide on NiTi, *Intermetallics*. 154 (2023) 107817.
- [127] M. Seyring, X. Song, M. Rettenmayr, Advance in Orientation Microscopy: Quantitative Analysis of Nanocrystalline Structures, *ACS Nano*. 5 (2011) 2580–2586.
- [128] K.E. Freiberg, R. Hanke, M. Rettenmayr, A. Undisz, Surface Preserving Targeted Preparation using Focused Ion Beam Demonstrated by the Example of Oxide layers on Ni-Ti Alloys, *PM*. 53 (2016) 193–205.
- [129] A. Undisz, R. Hanke, K.E. Freiberg, V. Hoffmann, M. Rettenmayr, The effect of heating rate on the surface chemistry of NiTi, *Acta Biomaterialia*. 10 (2014) 4919–4923.
- [130] V. Asokan, J. Eklund, S. Bigdeli, T. Jonsson, The influence of Si on the primary protection of lean FeCrAl model alloys in O₂ and O₂+H₂O at 600 °C—A microstructural investigation, *Corrosion Science*. 179 (2021) 109155.
- [131] L. Wang, A. Seyeux, P. Marcus, Thermal stability of the passive film formed on 316L stainless steel surface studied by ToF-SIMS, *Corrosion Science*. 165 (2020) 108395.
- [132] C. Stephan-Scherb, J. Lehmusto, F. Falk, O. Sobol, B.A. Pint, Comprehensive insights into competitive oxidation/sulfidation reactions on binary ferritic alloys at high temperatures, *Corrosion Science*. 203 (2022) 110236.
- [133] E.J. Kautz, D.K. Schreiber, A. Devaraj, B. Gwalani, Mechanistic insights into selective oxidation and corrosion of multi-principal element alloys from high resolution and in situ microscopy, *Materialia*. 18 (2021) 101148.
- [134] N. Mortazavi, C. Geers, M. Esmaily, V. Babic, M. Sattari, K. Lindgren, P. Malmberg, B. Jönsson, M. Halvarsson, J.E. Svensson, I. Panas, L.G. Johansson, Interplay of water and reactive elements in oxidation of alumina-forming alloys, *Nature Mater.* 17 (2018) 610–617.
- [135] B. Song, Y. Yang, M. Rabbani, T.T. Yang, K. He, X. Hu, Y. Yuan, P. Ghildiyal, V.P. Dravid, M.R. Zachariah, W.A. Saidi, Y. Liu, R. Shahbazian-Yassar, In Situ Oxidation Studies of High-Entropy Alloy Nanoparticles, *ACS Nano*. 14 (2020) 15131–15143.
- [136] S. Hayashi, D. Kudo, R. Nagashima, H. Utsumi, Effect of Cu on oxidation behaviour of FCC Fe-Ni-Cr-Al and Ni-Cr-Al based alloys, *Corrosion Science*. 163 (2020) 108273.
- [137] S. Hayashi, Y. Yamanouchi, K. Hayashi, Y. Hidaka, M. Sato, Stress measurement in the iron oxide scale formed on pure Fe during isothermal transformation by in situ high-temperature X-ray diffraction, *Corrosion Science*. 187 (2021) 109482.
- [138] S. Hayashi, I. Saeki, Y. Nishiyama, T. Doi, S. Kyo, M. Segawa, In Situ Measurement of the Phase Transformation Behavior of Al₂O₃ Scale during High-Temperature Oxidation using Synchrotron Radiation, *Materials Science Forum*. 696 (2011) 63–69.
- [139] D. Mey, H. Engelhardt, M. Rettenmayr, High-Temperature Resistant and Gas-Tight Coatings for Long-Term Heat Treatments using the Example of α -Cu-Al-Zn, *Pract. Metallogr.* 56 (2019) 655–668.

- [140] J.-H. Kim, D.-I. Kim, S. Suwas, E. Fleury, K.-W. Yi, Grain-Size Effects on the High-Temperature Oxidation of Modified 304 Austenitic Stainless Steel, *Oxid Met.* 79 (2013) 239–247.
- [141] D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac, S. Rehme, Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features, *J Appl Cryst.* 52 (2019) 918–925.
- [142] S. Gates-Rector, T. Blanton, The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, *Powder Diffraction.* 34 (2019) 352–360.
- [143] J. Apell, R. Wonneberger, H. Stöcker, P. Meye, K. Freiberg, M. Seyring, S. Lippmann, A. Undisz, Effect of Co vs. Fe content on early stages of oxidation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloys at 800 °C, *Corrosion Science.* (2023) 111594.
- [144] S. Gražulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures, *J Appl Cryst.* 42 (2009) 726–729.
- [145] C.W. Bale, E. Béglise, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases — recent developments, *Calphad.* 33 (2009) 295–311.
- [146] A. Gali, E.P. George, Tensile properties of high- and medium-entropy alloys, *Intermetallics.* 39 (2013) 74–78.
- [147] J. Apell, R. Wonneberger, M. Seyring, H. Stöcker, M. Rettenmayr, A. Undisz, Early oxidation stages of a Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloy with Cr, Mn, and Si contents matching those of 316L stainless steel, *Corros. Sci.* 190 (2021) 109642.
- [148] S. Aghaeian, W.G. Sloof, J.M.C. Mol, A.J. Böttger, Initial High-Temperature Oxidation Behavior of Fe–Mn Binaries in Air: The Kinetics and Mechanism of Oxidation, *Oxid Met.* 98 (2022) 217–237.
- [149] I. Saeki, T. Saito, R. Furuichi, H. Konno, T. Nakamura, K. Mabuchi, M. Itoh, Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273 K, *Corrosion Science.* 40 (1998) 1295–1302.
- [150] I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, T. Nakamura, K. Mabuchi, M. Itoh, The effect of the oxidation atmosphere on the initial oxidation of type 430 stainless steel at 1273 K, *Corrosion Science.* 40 (1998) 191–200.
- [151] J. Apell, R. Wonneberger, M. Pügner, T. Lampke, S. Lippmann, A. Undisz, Microstructure and Early-Stage Oxidation Behavior of Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni High-Entropy Alloys, *JOM.* 75 (2023) 5439–5450.
- [152] K. Guruvidyathri, B.S. Murty, J.W. Yeh, K.C. Hari Kumar, Gibbs energy-composition plots as a tool for high-entropy alloy design, *J. Alloys Compd.* 768 (2018) 358–367.
- [153] N. Derimow, T. Clark, C. Roach, S. Mathaudhu, R. Abbaschian, Processing pathway effects in CoCrCuNi+X (Fe, Mn) high-entropy alloys, *Philos. Mag.* 99 (2019) 1899–1913.
- [154] W.-W. Zhang, M. Chen, Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system, *Calphad.* 41 (2013) 76–88.
- [155] D. Caplan, M. Cohen, Scaling of Fe-26Cr Alloys at 870°–1200°C, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 471.
- [156] F.H. Stott, F.I. Wei, C.A. Enahoro, The influence of manganese on the High-temperature oxidation of iron-chromium alloys, *Materials and Corrosion.* 40 (1989) 198–205.

- [157] L. Kjellqvist, M. Selleby, B. Sundman, Thermodynamic modelling of the Cr–Fe–Ni–O system, *Calphad*. 32 (2008) 577–592.
- [158] L. Kjellqvist, M. Selleby, Thermodynamic Assessment of the Fe–Mn–O System, *J. Phase Equilib. Diffus.* 31 (2010) 113–134.
- [159] D. Rensch, B. Veal, K. Natesan, M. Grimsditch, Transient oxidation in Fe–Cr–Ni alloys: A Raman-scattering study, *Oxid Met.* 46 (1996) 365–381.
- [160] R. Silva, D.J. Young, C.B.M. Junior, G.S. Vacchi, C.A.T. Alberto, A.M. de S. Malafaia, C. Pascal, C.A.D. Rovere, Role of cerium addition in enhancing the oxidation resistance of austenitic Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory stainless steels at 800 °C: Microstructure and oxidation mechanism, *Corrosion Science*. 209 (2022) 110788.
- [161] Y.J. Li, A. Kostka, A. Savan, A. Ludwig, Atomic-scale investigation of fast oxidation kinetics of nanocrystalline CrMnFeCoNi thin films, *Journal of Alloys and Compounds*. 766 (2018) 1080–1085.
- [162] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 4th ed., Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2014.
- [163] T. Heumann, H. Böhmer, Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in Eisen–Chrom–Legierungen, *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen*. 31 (1960) 749–754.
- [164] A.W. Bowen, G.M. Leak, Solute diffusion in alpha- and gamma-iron, *Metall Mater Trans B*. 1 (1970) 1695–1700.
- [165] T.M. Butler, M.L. Weaver, Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 674 (2016) 229–244.
- [166] S.B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki, S. Saji, Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni–Co, Ni–Cr and Ni–Ti systems, *J Mater Sci Lett*. 11 (1992) 1333–1337.
- [167] S. Neumeier, H.U. Rehman, J. Neuner, C.H. Zenk, S. Michel, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz, M. Göken, Diffusion of solutes in fcc Cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo, *Acta Materialia*. 106 (2016) 304–312.
- [168] A.F. Smith, G.B. Gibbs, Volume and Grain-Boundary Diffusion in 20 Cr/25 Ni/Nb Stainless Steel, *Metal Science Journal*. 3 (1969) 93–94.
- [169] A.F. Smith, The Diffusion of Chromium in Type 316 Stainless Steel, *Metal Science*. 9 (1975) 375–378.
- [170] B. Million, J. Růžičková, J. Vřeštál, Diffusion in Fe–Ni–Cr alloys with an F.C.C. lattice, *Materials Science and Engineering*. 72 (1985) 85–100.
- [171] S.J. Rothman, L.J. Nowicki, G.E. Murch, Self-diffusion in austenitic Fe–Cr–Ni alloys, *J. Phys. F: Met. Phys.* 10 (1980) 383.
- [172] R.A. Perkins, R.A. Padgett, N.K. Tunali, Tracer diffusion of ⁵⁹Fe and ⁵¹Cr in Fe–17 Wt Pct Cr–12 Wt Pct Ni austenitic alloy, *Metall Trans*. 4 (1973) 2535–2540.
- [173] N. Derimow, R. Abbaschian, Solidification microstructures and calculated mixing enthalpies in CoCrCu containing alloys, *Mater. Today Commun.* 15 (2018) 1–10.
- [174] R. Katsube, L. Luo, K. Nakano, T. Narumi, H. Yasuda, Solidification sequence of CrMnFeCoCu dual-FCC multicomponent alloy, *Scripta Materialia*. 231 (2023) 115459.
- [175] S.M. Oh, S.I. Hong, Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 120–125.

- [176] B. Ren, Z.X. Liu, D.M. Li, L. Shi, B. Cai, M.X. Wang, Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 148–153.
- [177] A. Takeuchi, T. Wada, Y. Zhang, MnFeNiCuPt and MnFeNiCuCo high-entropy alloys designed based on L10 structure in Pettifor map for binary compounds, *Intermetallics*. 82 (2017) 107–115.
- [178] G. Qin, R. Chen, P. K. Liaw, Y. Gao, L. Wang, Y. Su, H. Ding, J. Guo, X. Li, An as-cast high-entropy alloy with remarkable mechanical properties strengthened by nanometer precipitates, *Nanoscale*. 12 (2020) 3965–3976.
- [179] I.-H. Jung, Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Mn–Cr–O system for the oxidation of SOFC interconnect, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 765–777.
- [180] C. Stephan-Scherb, W. Schulz, M. Schneider, S. Karafiludis, G. Laplanche, High-Temperature Oxidation in Dry and Humid Atmospheres of the Equiatomic CrMnFeCoNi and CrCoNi High- and Medium-Entropy Alloys, *Oxid Met.* 95 (2021) 105–133.
- [181] R. Silva, C. Arana, A.M. de Sousa Malafaia, A.A. Mendes Filho, C. Pascal, J. Otubo, V.L. Sordi, C.A.D. Rovere, Microstructure and surface oxidation behavior of an austenitic Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co shape memory stainless steel at 800 °C in air, *Corrosion Science*. 158 (2019) 108103.

9 Anhang

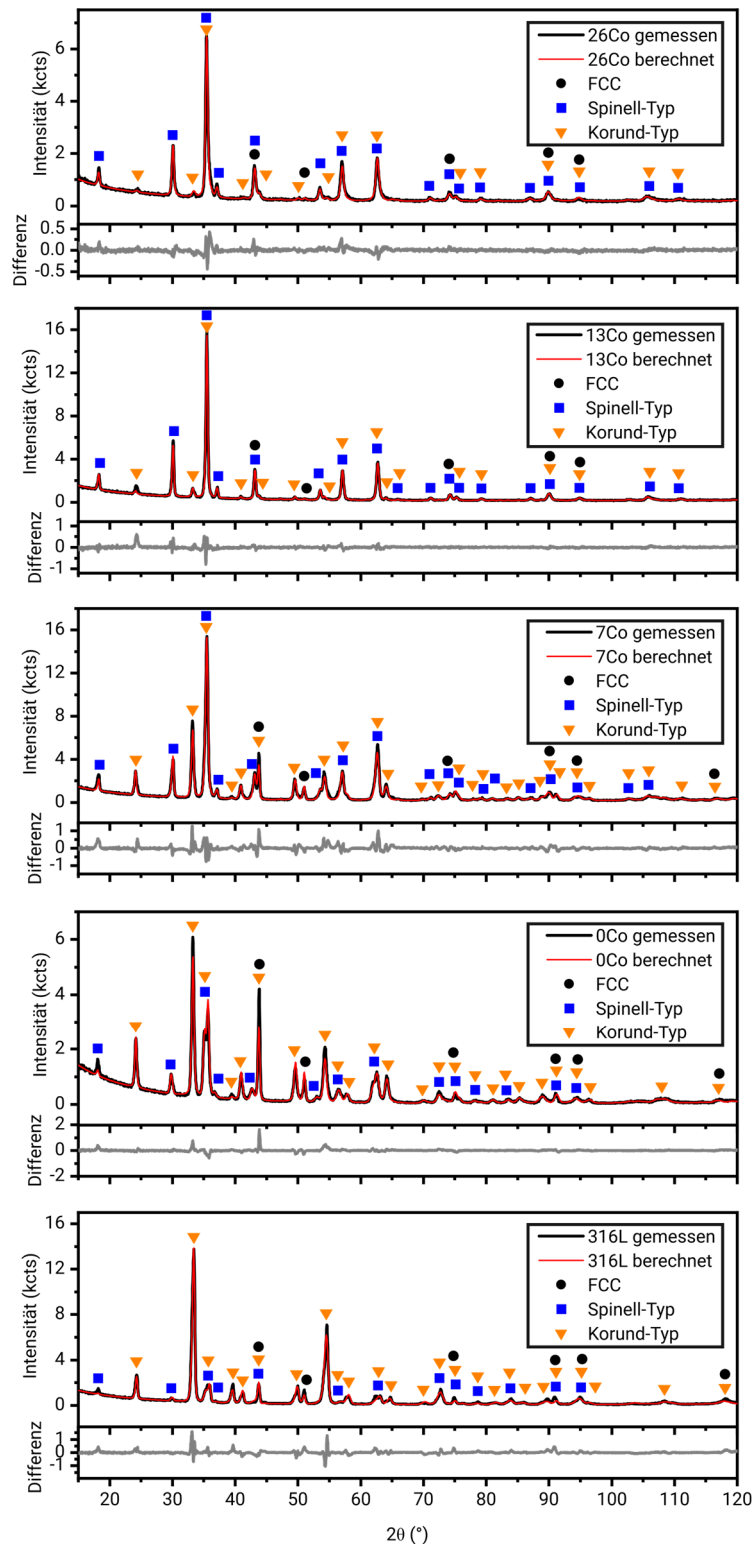


Abbildung 49: Gemessene GI-XRD Intensitäten der CCAs im Co-System sowie von 316L nach Oxidation für 1 h bei 800 °C (schwarz) und mit Rietveld-Verfeinerung berechnete Intensitäten (rot). Die Differenz zwischen gemessener und berechneter Intensität ist jeweils darunter dargestellt. Reflexe, die dem FCC Grundwerkstoff, Spinell-Typ- und Korund-Typ-Oxid zugeordnet werden, sind eingezeichnet [143].

Tabelle 8: Mit Rietveld-Verfeinerung erhaltene Parameter für die CCAs im Co-System sowie 316L nach Oxidation für 1 h bei 800 °C, einschließlich der R -Werte, Phasenanteile, Kristallitgrößen L_{Vol-IB} und Mikrodehnung ϵ_0 der enthaltenen Phasen [143]. Die genutzten Kristallstrukturen sind Fe₃O₄ (ICSD 50567) für Spinell-Typ-Oxid, α -Fe₂O₃ (ICSD 64599) für Korund-Typ-Oxid und γ -Fe (ICSD 53803) für FCC.

Parameter	26Co	13Co	7Co	0Co	316L
R_{exp} (%)	5.13	4.46	3.80	5.20	4.53
R_{wp} (%)	8.86	8.23	12.45	14.13	16.71
R_p (%)	6.69	5.78	9.29	10.15	11.88
GOF	1.73	1.84	3.28	2.72	3.69
Anteil Spinell (Gew.%)	92.0(4)	88.2(5)	50.7(4)	18.8(4)	2.2(4)
Anteil Korund (Gew.%)	5.6(3)	10.8(5)	43.0(4)	70.3(4)	95.8(7)
Anteil FCC (Gew.%)	2.4(2)	1.0(2)	6.3(2)	10.9(2)	2.0(3)
L_{Vol-IB} Spinell (nm)	40(5)	42(4)		40(7)	
L_{Vol-IB} Korund (nm)	16(1)	20(1)	74(13)	47(4)	
L_{Vol-IB} FCC (nm)	14(5)	25(5)	120(40)	79(14)	100(200)
ϵ_0 Spinell (%)		0.091(9)	0.160(9)	0.293(9)	0.336(33)
ϵ_0 Korund (%)			0.149(13)	0.185(10)	0.212(5)
ϵ_0 FCC (%)			0.082(9)	0.128(6)	0.101(16)

Wissenschaftliche Veröffentlichungen, Fachvorträge und Poster

Publikationsliste

J.J. Abel*, **J. Apell***, F. Wiesner, J. Reinhard, M. Wünsche, N. Felde, G. Schmidl, J. Plentz, G.G. Paulus, S. Lippmann, S. Fuchs, Non-destructive depth reconstruction of Al-Al₂Cu layer structure with nanometer resolution using extreme ultraviolet coherence tomography, *Materials Characterization*. 211 (2024) 113894.

* Gleichwertiger Beitrag

J. Apell, R. Wonneberger, H. Stöcker, P. Meye, K. Freiberg, M. Seyring, S. Lippmann, A. Undisz, Effect of Co vs. Fe content on early stages of oxidation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloys at 800 °C, *Corrosion Science*. 225 (2023) 111594.

J. Apell, R. Wonneberger, M. Pügner, T. Lampke, S. Lippmann, A. Undisz, Microstructure and Early-Stage Oxidation Behavior of Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni High-Entropy Alloys, *JOM*. 75 (2023) 5439–5450.

H. Schwarz, **J. Apell**, H.K. Wong, P. Henning, R. Wonneberger, N. Rösch, T. Uhlig, F. Ospald, G. Wagner, A. Undisz, T. Seyller, Fabrication of Single-Crystalline CoCrFeNi Thin Films by DC Magnetron Sputtering: A Route to Surface Studies of High-Entropy Alloys, *Advanced Materials*. 35 (2023) 2301526.

J. Apell, R. Wonneberger, M. Seyring, H. Stöcker, M. Rettenmayr, A. Undisz, Early oxidation stages of a Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloy with Cr, Mn, and Si contents matching those of 316L stainless steel, *Corrosion Science*. 190 (2021) 109642.

J. Apell, M. Rettenmayr, A. Undisz, Evaluation Methods for Non-contact Bend and Free Recovery Tests of Thin NiTi Wires and Their Effects on Measured Transformation Temperatures, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 29 (2020) 5435–5441.

Fachvorträge und Poster

J. Apell, A. Undisz, Combining Synchrotron radiation and transmission electron microscopy to investigate early-stage oxidation of metallic materials, Workshop des Sachsen-DESY-Kooperationszentrums, 23. – 24.11.2023, Hamburg, Deutschland (Vortrag)

J. Apell, H. Stöcker, R. Wonneberger, A. Undisz, Which oxide phase forms first? – An in-situ Synchrotron GI-XRD study on Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si alloys and 316L, EFC High Temperature Corrosion and Oxidation Workshop 2023, 25. – 29.09.2023, Marktheidenfeld, Deutschland (Poster)

J. Apell, R. Wonneberger, S. Lippmann, A. Undisz, Effect of composition on processability, microstructure, and early-stage oxidation of Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni complex concentrated alloys, EUROCORR 2023, 27. – 31.08.2023, Brüssel, Belgien (Vortrag)

J. Apell, R. Wonneberger, H. Stöcker, P. Meye, K. Freiberg, M. Seyring, S. Lippmann, A. Undisz, Early-stage oxidation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloys investigated by electron microscopy and X-ray diffraction, 23. Werkstofftechnisches Kolloquium des Instituts für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik der TU Chemnitz, 29. – 30.03.2023, Chemnitz, Deutschland (Vortrag)

J. Apell, R. Wonneberger, P. Meye, K. Freiberg, M. Seyring, A. Undisz, Effect of Co and Fe content on oxidation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloys at 800 °C, ISHOC 2022, 16. – 21.10.2022, Takamatsu, Japan (Vortrag)

J. Apell, R. Wonneberger, H. Stöcker, P. Meye, S. Lippmann, K. Freiberg, M. Seyring, M. Rettenmayr, A. Undisz, Influence of Co on early stages of high-temperature oxidation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si, EUROCORR 2022, 28.08 – 01.09.2022, Berlin, Deutschland (Vortrag)

J. Apell, R. Wonneberger, K. Freiberg, M. Seyring, M. Rettenmayr, A. Undisz, Comparison of early oxidation stages of a Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloy with 316L stainless steel, EUROCORR 2021, 20. – 24.09.2021, Online-Konferenz (Vortrag)

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass mir die geltende Promotionsordnung bekannt ist. Ich habe die Dissertation selbst angefertigt, keine Textabschnitte eines Dritten oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mich die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unterstützt.

Unterstützung durch Durchführung von Messungen:

- Dr. Hartmut Stöcker (TU Bergakademie Freiberg), M.Eng. Marc Pügner (TU Chemnitz) und Arne Bochmann (EAH Jena): Durchführung von (GI-)XRD-Messungen sowie Auswertung mittels qualitativer bzw. quantitativer Phasenanalyse

Unterstützung durch Einarbeitung und Diskussion:

- Dr. Stephanie Lippmann (FSU Jena) und Prof. Dr. Klaus Hack (GTT Technologies): Unterstützung bei CALPHAD-Berechnungen und Diskussion der Ergebnisse
- Dr. Martin Seyring und M.Sc. Katharina Freiberg (FSU Jena): Einarbeitung in TEM-Untersuchungen und Diskussion der Ergebnisse
- Dr. Ulrich Lienert, Dr. Malte Blankenburg und Dr. Zoltan Hegedüs (DESY Hamburg): Unterstützung bei Durchführung der *in-situ* Synchrotron Untersuchungen

Ich habe die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlerin / eines kommerziellen Promotionsvermittlers nicht in Anspruch genommen. Dritte haben weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Dissertation wurde noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht.

Eine gleiche, in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung wurde nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Ort, Datum

Jonathan Apell

Abstract

Complex concentrated alloys (CCAs) based on 3d transition metals are promising materials to face the corrosion challenges of the future, *e.g.*, materials for higher temperatures and new environments in renewable energy generation. However, despite a large body of research concerning their mechanical properties, open questions regarding the alloys' oxidation resistance remain. To elucidate how composition and increased alloy complexity affect oxidation resistance during the early oxidation stages, alloys from two model systems were prepared, oxidized, and the oxide layers characterized.

For $\text{Co}_x\text{Cr}_{19}\text{Fe}_{52-x}\text{Ni}_{26}\text{Mn}_2\text{Si}_1$, an increased Co and thus decreased Fe content led to higher mass gain during the early oxidation stages at 800 °C in air. The oxide morphology after 1 h at 800 °C was inhomogeneous, consisting of a thin base oxide that is mainly Cr-rich corundum-type oxide and thick oxide islands. A higher Co content led to a higher area fraction of oxide islands and an increased spinel-type oxide phase fraction, as oxide islands were mainly spinel-type. TEM revealed a complex microstructure of base oxide and oxide islands including multiple oxide phases, inward and outward growth. Investigation at 400 °C indicated that already at this lower temperature, a higher Co content led to an increased spinel-type oxide phase fraction and an inhomogeneous oxide morphology. Contrary to statements in the literature, a higher alloy complexity decreased oxidation resistance when accounting for constant contents of Cr, Mn, and Si.

In-situ Synchrotron GI-XRD revealed a change in the first forming oxide phase, indicating that spinel-type oxide was formed first for alloys with a high Co content, whereas corundum-type oxide was formed first for Co-free alloys. Exclusive corundum-type oxide formation was identified below 600 °C for Co-free alloys.

Thermodynamic calculations (CALPHAD method) indicated that a higher Co content decreases Cr activity at 800 °C, likely contributing to the earlier failure of Cr-rich corundum-type oxide in Co-rich alloys. Using temperature dependent activities, an Ellingham diagram for the specific alloy compositions was calculated, showing Cr_2O_3 , SiO_2 , and MnCr_2O_4 to be the most stable oxides with comparable stability. The order of observed oxides in oxide island regions was mainly consistent with the order of calculated equilibrium oxygen partial pressures. Despite these consistencies between thermodynamics and experimental observations, kinetic effects were also observed during early stages of oxidation, including single corundum-type oxide grains with a Cr-Fe-Cr multilayered composition, likely indicating kinetic trapping.

For CCAs in the system Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, the Co-free and Ni-free alloys showed a large-scale inhomogeneous microstructure that hindered further processing, likely due to liquid phase separation as supported by thermodynamic calculations. In Cu-containing alloys, two FCC phases were formed that are Cu-rich and Cu-poor. During early stages of oxidation of alloys containing both Cu and Mn at 800 °C in air, the Cu-rich FCC phase led to fast outward diffusion of Mn, strong oxidation and spallation of the oxide upon cooling. The Mn-free alloy formed a partially protective oxide, however, preferential oxidation of the Cu-rich phase was still observed. The single-phase Cu-free (Cantor) alloys formed a thin, multi-layered oxide that was mainly Mn-rich.

Considering the wide range of Co contents in alloys with good mechanical properties, replacing Co with Fe is a promising route to enhance oxidation resistance while at the same time decreasing alloy cost for high-temperature applications of 3d transition metal CCAs. A high alloy Mn content which is often essential for the mechanical properties led to an insufficient oxidation resistance. However, in alloys with up to 2 at.% Mn, a protective oxide could still be formed. When targeting high-temperature applications, the alloy Cu content should be reduced as to prevent formation of a large-scale Cu-rich second phase.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den vielen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In Gedenken an Prof. Markus Rettenmayr, von dem ich am Lehrstuhl Metallische Werkstoffe viel lernen konnte und der zu früh von uns gehen musste.

Prof. Andreas Undisz für die Betreuung, Unterstützung und Förderung in allen Bereichen meiner Promotion. Gemeinsam die Freude an der Wissenschaft und am Persönlichen stets beizubehalten wusste ich immer sehr zu schätzen.

Robert Wonneberger für die gemeinsamen fachlichen Diskussionen, die gute Zeit auf Konferenzen und die positive Einstellung, die mich auch in Durststrecken motiviert hat.

Stephanie Lippmann für die Expertise in allem, was Thermodynamik betrifft und die pragmatische Art, Probleme zu lösen.

Martin Seyring und Katharina Freiberg für das Heranführen an die faszinierende Welt der TEM-Untersuchungen und viele Gespräche über Elektronenbeugung, streikende Technik und alles dazwischen.

Hartmut Stöcker für die fachmännische Unterstützung in Fragen der Röntgenbeugung und die Hilfestellungen bei den Synchrotron-Experimenten.

Johannes Wilke und Hans-Jürgen Hempel für ihre wertvolle Arbeit in der Elektronenmikroskopie und Metallographie.

Den weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls Metallische Werkstoffe für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Pauline Meye und Xiangsheng Cai für die Unterstützung im Rahmen ihrer angefertigten Abschlussarbeiten.

Meinen Eltern, die mein naturwissenschaftliches Interesse schon früh geweckt haben und mich immer begleitet und vollkommen unterstützt haben.

Meiner Familie und meinen Freunden für die moralische Unterstützung.

Und Ricarda für den Rückhalt, das offene Ohr und alles andere.