

# **Einfluss der Oberflächenorientierung und der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten von $\beta$ -NiAl Einkristallen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von Diplom-Mineralogin  
**Diana Zimmermann**

aus Erfurt

Hauptberichter:	Prof. Dr. Manfred Rühle
Mitberichter:	Prof. Dr. Eric Jan Mittemeijer
Tag der Einreichung:	19.07.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	05.10.2001

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART

2001

---

<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>4</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>6</b>
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>9</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>12</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen der Oxidation von Metallen und Legierungen</b>	<b>16</b>
2.1 Thermodynamische Grundlagen der Oxidation von Metallen.....	16
2.2 Kinetische Grundlagen der Oxidation reiner Metalle .....	20
2.3 Oxidation von Legierungen.....	23
2.4 Haftungseigenschaften von Oxidschichten.....	25
2.4.1 <i>Mechanische Spannungen in Oxidschichten.....</i>	<i>26</i>
2.4.2 <i>Entwicklung von Poren durch Oxidation.....</i>	<i>29</i>
<b>3 Literaturübersicht zur Hochtemperaturoxidation von b-NiAl.....</b>	<b>32</b>
3.1 Die Systeme Al-Ni und Al-Ni -O.....	32
3.1.1 <i>Das System Al-Ni.....</i>	<i>32</i>
3.1.2 <i>Das System Al-Ni-O .....</i>	<i>36</i>
3.1.3 <i>Das System Al-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>38</i>
3.2 Das Oxidationsverhalten von $\beta$ -NiAl.....	41
3.2.1 <i>Bildung einer externen Aluminiumoxidschicht auf Ni-Al-Legierungen.....</i>	<i>41</i>
3.2.2 <i>Mikrostrukturelle Entwicklung der Oxidschicht .....</i>	<i>42</i>
3.2.3 <i>Wachstumkinetik der Oxidschicht auf <b>b</b>-NiAl .....</i>	<i>45</i>
3.2.4 <i>Phasenumwandlung in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht.....</i>	<i>47</i>
3.2.5 <i>Die Entstehung von Poren durch die Oxidation von NiAl .....</i>	<i>48</i>
3.2.6 <i>Aluminiumverbrauch/ Aluminiumverarmung durch die Oxidation von NiAl .....</i>	<i>50</i>
3.2.7 <i>Einfluss der Orientierung auf die Oxidation von NiAl.....</i>	<i>51</i>
3.2.8 <i>Einfluss der Zusammensetzung auf die Oxidation von NiAl .....</i>	<i>51</i>
3.2.9 <i>Mechanische Spannungen in <b>a</b>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf <b>b</b>-NiAl .....</i>	<i>52</i>
3.3 Zielsetzung der Arbeit.....	54
<b>4 Probenmaterial, Probenpräparation und experimentelle Methoden.....</b>	<b>57</b>
4.1 Herstellung der NiAl-Einkristalle .....	57
4.2 Probenpräparation vor der Oxidation.....	58
4.3 Oxidationsexperimente.....	59

---

4.4 Experimentelle Methoden .....	59
4.4.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	59
4.4.2 Elektronenmikroskopie .....	63
4.4.3 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)- Mikrosonde .....	68
4.4.4 Optische Fluoreszenzspektroskopie (OFS) .....	72
<b>5 Experimentelle Ergebnisse.....</b>	<b>80</b>
5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen der Wachstumskinetik.....	80
5.2 Gefügeuntersuchungen.....	83
5.2.1 Entwicklung der Oxidschicht nach Oxidation bei 1100 °C für Oxidationszeiten zwischen 1h und 10 h .....	83
5.2.2 Entwicklung der Oxidschicht bei 1100 °C für Oxidationszeiten $t > 10$ h.....	91
5.2.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Metall-Oxid Grenzfläche .....	97
5.3 Untersuchungen zur Spannungsentwicklung und zur Phasenentwicklung in der Oxidschicht mit OFS .....	106
5.4 Bestimmung der Aluminiumkonzentration mit Hilfe der ESMA .....	110
<b>6 Auswertung und Diskussion .....</b>	<b>114</b>
6.1 Charakterisierung der Wachstumskinetik der $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht.....	114
6.2 Einfluss der Phasenumwandlung auf das Oxidationsverhalten.....	117
6.3 Porenentwicklung an der Metall/Oxid-Grenzfläche.....	124
6.4 Spannungsentwicklung in der Oxidschicht - kritische Haftungsbedingungen.....	127
6.5 Aluminiumverarmung im NiAl durch Oxidation.....	132
6.6 Einfluss der Oberflächenorientierung .....	140
6.7 Einfluss der Probenzusammensetzung .....	141
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>143</b>
<b>8 Danksagung.....</b>	<b>154</b>

---

---

## Abkürzungen und Symbole

at% ,wt%	Atom- bzw. Gewichtsprozent
CCD	charged coupled devices
CTEM	konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
fcc	kubisch flächenzentriert ( <b>f</b> ace <b>c</b> entered <b>c</b> ubic)
hcp	hexagonal dichtest gepackt ( <b>h</b> exagonal <b>c</b> losed <b>p</b> acked)
LIF	Lithiumfluorid- Monochromatorkristall
LM	Lichtmikroskopie
LSM	Laserscanningmikroskop
MOI	Metall/Oxid-Grenzfläche ( <b>m</b> etal <b>o</b> xide <b>i</b> nterface)
OFS	optische Fluoreszenzspektroskopie
PBR	Pilling-Betworth-Verhältnis
PET	Pentaerythritol-Monochromatorkristall
R1, R2	Bezeichnung der Fluoreszenzpeaks (Rubinlinien) von $\text{Cr}^{3+}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3$
REE	Reactive Element Effect
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAD	Feinbereichsbeugung (Selected Area Diffraction)
TAP	Thallium Acid Phtallate-Monochromatorkristall
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (-mikroskop)
TGA	thermogravimetrische Analyse
ZAF	Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur
$a_i$	Aktivität einer Reaktionskomponente (Kapitel 2)
$a_{ii}$	Transformationsmatrix (Kapitel 4)
A	Fläche
$c_i$	Al-Konzentration an der Metall/Oxid-Grenzfläche
$c_b$	Al-Konzentration im Ausgangsmaterial
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
$d_b$	kritischer Aufwölbungs- (Buckling ) Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
erf	Fehlerfunktion

---

---

$E_{\text{ox/m}}$	Elastizitätsmodul für Oxid bzw. Metall
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie (Gibbsche Energie)
$\Delta G^0$	Bildungsenthalpie
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$h_{\text{ox}}, \xi$	Schichtdicke des Oxids
$j$	Materialfluss
$k', k_p, k_p^*$	parabolische Wachstumskonstanten
$M$	molare Masse
$\Delta m$	Massenänderung
$n$	Atomdichte
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck
$Q$	Aktivierungsenergie
$R$	Gaskonstante
$t$	Oxidationszeit
$T$	Temperatur
$x, x_i$	Entfernung von der Grenzfläche, Lage der Grenzfläche
$Z$	Koordinationszahl, Ordnungszahl
$\alpha$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\Delta\alpha$	Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxid
$\Delta\varepsilon$	Dehnungsänderung
$\nu$	Poissonzahl
$\Delta\nu$	Frequenzverschiebung
$\gamma$	Oberflächenenergie
$\lambda$	Wellenlänge
$\Omega$	Volumenanteil
$\rho$	Dichte
$\Pi_i/ \Lambda_I$	piezospektroskopische Koeffizienten
$\Pi$	Pilling-Betworth-Verhältnis
$\theta$	Glanz-/Beugungswinkel
$\sigma_{ii}$	Spannungstensor
$\sigma_{\text{ox}}$	Spannung in der Oxidschicht

---

## Abstract

The intermetallic  $\beta$ -NiAl is an interesting material for high temperature applications. The main reason is the ability to form an external, slow-growing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) film in oxygen containing atmospheres at elevated temperatures. The formation of a protective oxide scale is an essential condition for producing a better stability for high temperature systems. An important criterion for such materials is excellent adherence of the oxide on the metallic substrate. Under cyclic conditions alumina on NiAl tend to spall off. Therefore it is very important to find ways to stabilize the metal oxide bonds, which have a crucial influence on the adherence.

Some proposals using reactive elements to improve the adherence of the oxide scale are existing. This effect is studied very well by *Jedlinski and Mrowec [Jed87]*, *Pint [Pin96]* and *Schumann et al. [Schu95, 96a]* for the oxidation of  $\beta$ -NiAl. In this study, this so-called reactive element effect (REE) should not play a role, rather than effects concerning undoped NiAl. In consideration of the fact that NiAl has a wide homogeneity range, it was interesting to study the influence of the Al-content to the whole oxidation process. Single crystals of NiAl with defined surface orientations (100, 110 and 111) are applied. Indicating that, it might be possible to get conclusions to polycrystalline material.

The specimens with a varied Al-content and different surface orientations were oxidized in air or pure oxygen at 1100 °C.

During oxidation, the growth rates were determined by highly sensitive thermogravimetric measurements. Microstructural observations of the oxide scale and the metal/oxide-interface (MOI) were carried out by light microscopy, scanning electron microscopy and conventional transmission electron microscopy.

In the initial stage of oxidation, the formation of the oxide is connected with a phase transformation in the alumina. Metastable  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was transformed to the stable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Due to different properties of these two modifications of alumina this process also influenced the growth rate and microstructure of the oxide. The change of structure in alumina caused by the phase transformation leads to an abrupt growth rate reduction. The through outward Al-diffusion and fast growing  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Pin95] transformed to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  by volume shrinking. As a result of this transition stresses are induced. Due to these stresses, the oxide scale cracked locally. A typical ridge-like structure of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on NiAl was formed due to further oxidation [Doy89c].

---

Investigations with the optical fluorescence spectroscopy (OFS), a method to determine stresses in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fixed the temporal limit of the phase transformation to  $t \leq 6$ h. This was possible because both alumina phases  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emit characteristic fluorescence signals of Cr-ions in alumina. By comparison of relative parts of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the period of the transition was determined.

Due to more favorable energetic conditions, the oxidation of NiAl takes place through selective oxidation of Al. During this process, voids are formed on the MOI or former metal surface as a consequence of the different diffusion properties of Ni and Al. This phenomenon has been interpreted to the Kirkendall effect. When Al diffuses to the surface to form Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni migrate back into the NiAl. This generates an enhanced material transport closed to the MOI with the result that voids are formed [Bru93].

Voids, which are formed on the defined surfaces, are faceted. The angular facets prefer directions of low energy planes of NiAl, {110} and {112}. During further oxidation the voids grow mainly lateral and by coalescence. If the pores exceed a critical size, the adherence of the oxide scale can be affected strongly. To make more precise predictions, another feature to govern adhesion was studied, the stress evolution in the oxide scale. OFS allows the possibility to make stress measurements in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> very simply and with a high spatial resolution.

Mechanical stresses in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consist mainly of compressive strain caused by the thermal mismatch between metal and oxide. Stresses are formed during cooling and range between minus 3 and 4 GPa. Although temporary increased stresses due to phase transformation exist, the values are nearly constant with increasing exposure time. Due to the high spatial resolution of the OFS-method, local stress variations caused by the microstructure (whisker, ridges) may be determined.

The combination of interfacial voids and the high compressive stresses leads to local failure of the oxide. This process is initiated above the big voids by oxide buckling. If a local stress maximum exists, the oxide cracks and spalls off. Due to the extensive correlations between the microstructure of the oxide scale, inhomogeneous stresses and the void formation, the spalling mechanism occurs undefined. It is not possible to evaluate a critical size for buckling, such in the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on FeCrAl [Tol00b].

Using Electron Probe Microanalysis (EPMA) it was possible to measure an Al-depletion in the NiAl due to Al-consumption during oxide formation. The diffusion coefficient, which can

---

estimates from Al-profiles of EPMA measurements, displays a lower diffusion rate than presumed at 1100 °C [Sha78].

The previously described aspects of the oxidation behavior of NiAl were investigated with regard to dependence on surface orientation and Al-content.

The influence of surface orientation could not be assessed by consideration of all discussed factors. Possible differences in the growth rate are not evident through determination of Al-loss. In agreement with *Jedlinski and Mrowec [Jed87]*, no strong dependence on orientation is observed. Results of investigations from polycrystalline material can provided this issue [Bru92].

A strong influence of Al-content on the oxidation mechanism was established. The alteration of the diffusion properties near the stoichiometric composition of NiAl explains a dependence. The results are partially confirmed by the investigations of *Shankar and Seigle [Sha78]*, but lower diffusion rates were evaluated in this study.

In the initial stage of oxidation, the phase transformation and the void formation show a strong dependence on the Al-content. An enhanced Al-content leads to an accelerated phase transition and more  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is stabilized than in specimens with higher Ni-content. An increased Ni-amount generats a higher void content at the metal/oxide interface and can affect strongly the adherence of the oxide in the subsequent oxidation process.

This work contributed a better understanding of the substantial oxidation mechanism of NiAl. By combining the different investigations, it was possible to discuss important implications of undoped  $\beta$ -NiAl.

---

## Zusammenfassung

Die intermetallische Verbindung  $\beta$ -NiAl ist ein interessantes Material für Hochtemperatur-Anwendungen. Das begründet sich hauptsächlich durch die Fähigkeit in  $O_2$ -haltiger Atmosphäre eine langsam wachsende  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Schicht auszubilden. Die Erzeugung solcher oxidischer Schutzschichten ist unerlässlich, um für metallische Hochtemperaturwerkstoffe eine bessere Stabilität zu erreichen. Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz dieser Systeme ist eine exzellente Haftung des Oxids auf dem Metall. Für undotiertes NiAl ist bekannt, dass unter zyklischer Belastung die  $Al_2O_3$ -Schicht abplatzen kann. Deshalb ist es von besonderem Interesse, Wege zu finden, um vor allem die Metall/Oxid-Bindungen zu stabilisieren, die einen entscheidenden Einfluss auf die Haftung ausüben.

Es existieren bereits Konzepte zur Haftungsverbesserung mit Hilfe reaktiver Elemente. Diese Prozesse sind für die Oxidation von NiAl schon vielfach von *Jedlinski und Mrowec [Jed87]*, *Pint [Pin96]* und *Schumann [Schu95, 96a]* untersucht worden und sollten nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Vielmehr wurden Aspekte betrachtet, die undotiertes NiAl-Material betreffen. Da NiAl durch einen breiten Stabilitätsbereich gekennzeichnet ist, bietet es sich an, den Einfluss unterschiedlicher Al-Konzentrationen auf den Oxidationsprozess zu untersuchen. Die einkristallinen Proben wurden mit verschiedenen definierten Oberflächen (100, 110, 111) hergestellt. Deshalb erwartete man durch eventuelle Orientierungsabhängigkeiten Rückschlüsse auf polykristallines Material.

Die zu untersuchenden NiAl-Einkristalle, mit unterschiedlichen Al-Gehalten und definierten Oberflächenorientierungen wurden bei 1100 °C an Luft oder reinem  $O_2$  oxidiert.

Während der Oxidation wurde mittels hochsensibler thermogravimetrischer Messungen die Wachstumskinetik der Oxidschicht bestimmt. Untersuchungen zur Struktur der Oxidschicht und der Metall/Oxid-Grenzfläche (MOI- **metal-oxide-interface**) in Abhängigkeit von der Oxidationszeit erfolgten mit Hilfe der Lichtmikroskopie (LM), der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM- **conventional transmissions electron microscopy**).

Die Entwicklung der Oxidschicht bei 1100 °C wird in der Anfangsphase durch eine Phasenumwandlung im  $Al_2O_3$  bestimmt. Dabei wandelt sich das zunächst gebildete metastabile  $\theta$ - $Al_2O_3$  in stabiles  $\alpha$ - $Al_2O_3$  um. Dieser Prozess beeinflusst sowohl die Wachstumskinetik, als auch das Gefüge der Oxidschicht, begründet durch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden  $Al_2O_3$ -Modifikationen. Die mit dieser Umwandlung verbundene Strukturänderung

---

schlägt sich in einer starken Abnahme der Wachstumskinetik nieder. Das anfänglich hauptsächlich durch Al-Auswärtsdiffusion [Pin95] schnellwachsende  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wandelt sich unter Volumenreduktion zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um. Aufgrund der damit verbundenen Spannungen reißt die Oxidschicht auf. Bei weiterer Oxidation entsteht eine für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf NiAl typische, durch Rippenstrukturen gekennzeichnete Oxidschicht [Doy89c]. Mit Hilfe von Untersuchungen mit der optischen Fluoreszenzspektroskopie (OFS), einer Methode zur Bestimmung von Spannungen in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, konnte ein zeitlicher Rahmen für die Phasenumwandlung von  $t \leq 6$  h ermittelt werden. Das war möglich, da neben  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch metastabiles  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteristische Fluoreszenzsignale aussendet. Anhand des Vergleichs relativer Anteile der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen in der Schicht wurde die Dauer der Phasenumwandlung bestimmt.

Bei der Oxidation wird aufgrund der günstigeren energetischen Bedingungen selektiv Al oxidiert. Durch die ungleichen Diffusionseigenschaften von Ni und Al entstehen Poren auf der MOI bzw. der ehemaligen Metalloberfläche. Dieses Phänomen kann durch den Kirkendall-Effekt erklärt werden, wobei Ni bei ausdiffundierendem Al in das Material zurückwandert und damit nahe der Grenzfläche einen erhöhten Materialverlust verursacht [Bru93]. Auf den definierten Oberflächen entstehen facettierte Poren, deren Seitenflächen niedrigerenergetische Ebenen von NiAl bevorzugen ( $\{110\}$  und  $\{112\}$ ). Durch fortlaufende Oxidation wachsen die Poren hauptsächlich lateral und koaleszieren mit benachbarten Poren. Überschreiten die Poren eine kritische Größe, können sie die Haftung erheblich beeinträchtigen. Um dazu genauere Aussagen treffen zu können, wurde ein weiterer haftungsbestimmender Faktor untersucht, die Spannungsentwicklung in der Oxidschicht. Die OFS bietet die Möglichkeit, relativ einfach und mit hoher örtlicher Auflösung Spannungsmessungen an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten durchzuführen. Mechanische Spannungen in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf NiAl bestehen hauptsächlich aus thermischen Fehlpassungsspannungen, die während der Abkühlung entstehen und sich im Bereich von ca. 3-4 GPa bewegen. Von einem zeitweiligen Anstieg der Spannungen aufgrund der Phasenumwandlung abgesehen, bleiben diese mit zunehmender Oxidationszeit konstant. Mit Hilfe der OFS konnten außerdem sehr lokale Spannungsschwankungen, die durch die ungleichmäßige Struktur der Oxidschicht (Blättchen, Oxidrippen) und den Poren auf der MOI auftreten, aufgezeigt werden.

Die Kombination aus Grenzflächenporen und hohen Spannungen in der Oxidschicht, führen bei der Oxidation von NiAl lokal zum Versagen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Dieser Prozess wird durch ein Aufwölben der Oxidschicht über Poren mit kritischer Größe eingeleitet. Durch lokale Spannungssmaxima reißt die Oxidschicht auf und platzt ab.

---

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen der Struktur der Oxidschicht und der damit verbundenen inhomogenen Spannungen und der Porenentwicklung findet dieser Vorgang sehr undefiniert statt. Es war nicht möglich, wie z.B. für die runden Abplatzungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf FeCrAl-Legierungen eine kritische Größe der Aufwölbungen, die zum Abplatzen führen, zu bestimmen [Tol00b].

Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wurde der Al-Verlust im NiAl nach der Oxidation bestimmt, der eine Al-Verarmung in Richtung MOI verursacht. Dieser wird durch einen Al-Verbrauch zur Bildung der Oxidschicht verursacht. Daraus ermittelte Diffusionskoeffizienten ergeben eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit als bisher für 1100 °C angenommen [Sha78].

Die bisher beschriebenen Aspekte des Oxidationsverhaltens von NiAl wurden auf eine Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung und des Al-Gehaltes in NiAl hin untersucht.

Ein Einfluss der Oberflächenorientierung ließ sich bei der Betrachtung aller untersuchten Faktoren nicht sicher feststellen. Die möglichen Unterschiede in der Wachstumskinetik konnten anhand der Untersuchungen zum Al-Verbrauch nicht verstärkt werden. In Übereinstimmung mit Jedlinski und Mrowec [Jed89] lässt sich eher auf eine Orientierungsunabhängigkeit schließen, die auch durch Erkenntnisse von polykristallinem Material gestützt wird [Bru92].

Der Einfluss des Al-Gehalts auf den Oxidationsprozess wurde sehr deutlich. Gerade die Änderung der Diffusionseigenschaften nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung [Sha78] ließ eine Abhängigkeit vermuten. Diese Ergebnisse konnten teilweise bestätigt werden, allerdings wurden geringere Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt.

In der Anfangsphase der Oxidation sind besonders die Phasenumwandlung und die Porenbildung von der Zusammensetzung abhängig. Durch eine Erhöhung des Al-Gehalts wird die Phasenumwandlung beschleunigt und im Vergleich zu Ni-reichem Material,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eher stabilisiert. Ein höherer Ni-Gehalt führte zu einer verstärkten Porenbildung, was im weiteren Verlauf der Oxidation die Haftung der Schicht stark beeinträchtigt.

Mit dieser Arbeit wurde ein weiterer Beitrag zum besseren Verständnis des komplexen Oxidationsprozesses von  $\beta\text{-NiAl}$  geleistet. Aus der Kombination der verschiedenen Untersuchungen konnten wichtige Zusammenhänge speziell für undotiertes NiAl herausgearbeitet werden.

---

## 1 Einleitung

Die Oxidation von Metallen, Legierungen und intermetallischen Verbindungen hat eine große wirtschaftliche Bedeutung, insbesondere dann, wenn die Materialien bei sehr hohen Temperaturen ( $T > 1000 \text{ °C}$ ) zum Einsatz kommen. Das ist vor allem im Turbinenbau und in der Luft- und Raumfahrttechnik der Fall.

An die metallischen Materialien werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Als besonders wichtig stuft man einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Festigkeit, eine geringe Dichte und eine ausgezeichnete Resistenz gegen aggressive Medien ein. Die metallischen Verbindungen sind bei hohen Temperaturen einer bestimmten Gasatmosphäre und damit einem korrosionsbedingten Angriff ausgesetzt. Durch die mit steigenden Temperaturen zunehmende Instabilität der Metalle neigen diese dazu, Verbindungen mit Bestandteilen der Atmosphäre zu bilden. Dabei können abhängig von der Gaszusammensetzung Oxide, Karbide, Sulfide etc. gebildet werden. Diese Reaktionen verursachen unter Umständen einen erheblichen Materialverlust im metallischen Substrat, der zum Versagen des Bauteils führen kann. Erschwerend kommt hinzu, dass die thermisch aktivierten Prozesse mit steigender Temperatur schneller ablaufen. Dabei sind gerade beim Einsatz dieser metallischen Verbindungen höhere Einsatztemperaturen wünschenswert, um z.B. bei energieerzeugenden Maschinen den Wirkungsgrad zu erhöhen.

Somit sind den metallischen Komponenten Grenzen gesetzt, die es notwendig machen, das Metall mit einer Schutzschicht zu überziehen. Diese wirkt einerseits als Diffusionsbarriere für korrosive Medien und andererseits als Wärmedämm-Material mit geringer Wärmeleitfähigkeit. Dafür bieten sich zunächst Materialien an, die unter Gaseinwirkung selbst schützende Oxidschichten bilden können. Eines der stabilsten Oxide ist, neben  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird durch den Einsatz von sogenannten „*Alumina-Formern*“ ermöglicht. Es handelt sich hauptsächlich um Legierungen und intermetallische Phasen, die sich durch einen hinreichend hohen Aluminiumgehalt auszeichnen und damit bei hohen Temperaturen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bilden. Dazu zählen unter anderem NiAl, (Fe, Ni)CrAl-Legierungen [Pre92] oder TiAl [Beck92].

Es wurde schon frühzeitig erkannt, dass die Bildung der Oxidschicht auf Aluminabildnern gewisse Probleme mit sich bringt. So können z.B. Legierungen mit geringem Al-Anteil soweit an Aluminium verarmen [Pre92], dass bei fortwährender Oxidation andere, weniger stabile

---

Oxide oder Spinelle gebildet werden. Diese stellen keine Diffusionsbarriere mehr dar und die Schutzfunktion der Schicht wird aufgehoben.

Oft stellt die Zusammensetzung der korrodierenden Atmosphäre eine weitere Herausforderung dar. Ist z.B. Stickstoff in der oxidierenden Atmosphäre enthalten, so kann bei der Oxidation von TiAl an Luft der sogenannte „Stickstoffeffekt“ auftreten [Beck92]. Dieser Effekt führt zur Bildung einer Mischoxidschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Dabei stellt  $\text{TiO}_2$  keine Diffusionsbarriere für Sauerstoff dar und die Schutzfunktion der Oxidschicht geht ebenfalls verloren.

Damit die Oxidschicht ihre Schutzfunktion erfüllen kann, ist außerdem eine sehr gute Haftung auf dem Metall bzw. der Legierung erforderlich. Diese wird hauptsächlich durch feste Metall/Oxid-Bindungen bestimmt. Tritt Segregation von Verunreinigungen, wie S oder C auf der Metall/Oxid-Grenzfläche (MOI) auf, kann diese die Bindungen erheblich beeinträchtigen. Entstehen durch die Oxidation Poren auf der MOI wird der Kontakt zwischen Metall und Oxid verhindert und die Haftung geht verloren. Unter zyklischer Belastung neigen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf verschiedenen Legierungen häufig zum Abplatzen. Durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Metall und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstehen aufgrund dieser thermischen Wechselbeanspruchung Spannungen im Oxid, die bei Überschreiten eines kritischen Wertes zum Versagen der Schicht führen.

Um metallische Verbindungen bei hohen Temperaturen wirksam einsetzen zu können, ist es deshalb besonders wichtig, die oben genannten haftungsbeeinträchtigenden Faktoren auszuschließen und somit das Abplatzen der Schicht zu verhindern. Im Zuge dessen kam in den letzten Jahren besonders der sogenannte „Reactive Element Effect“ (REE) zum Einsatz, der schon seit ca. 65 Jahren bekannt ist. Bis heute ist der Mechanismus allerdings nicht vollständig verstanden. Der REE tritt ein, wenn reaktive Elemente wie z.B. Yttrium, die sehr sauerstoffaktiv sind [Gol76], zulegiert werden. Durch die Bildung stabiler Oxidteilchen (z.B.  $\text{Y}_x\text{O}_y$ ) können z.B. Leerstellensenken entstehen, die Porenbildung auf der MOI verhindern. Ein weiterer Aspekt, der in diesem Zusammenhang nicht außer Acht gelassen werden sollte, ist der Einfluss von Schwefel oder ähnlichen Elementen (C, N etc.) ([Fun85], [Gra91]). Da Schwefel dazu neigt auf der Metall/Oxid-Grenzfläche zu segregieren, wird die Grenzflächenbindung geschwächt. Bei Zusatz reaktiver Elemente tendiert z.B. Yttrium verstärkt dazu Sulfide zu bilden ([Sme86], [Lut89], [Hou92], [Schu96b]), und damit kann der haftungsschädigende Schwefeleffekt abgebaut werden. In zahlreichen Untersuchungen hat

---

sich gezeigt, dass sich der REE für verschiedene metallische Systeme gut bewährt ([Gol76], [Jed87], [Mro89], [Sme86]).

Als besonders interessant für Hochtemperaturanwendungen gilt die intermetallische Verbindung  $\beta$ -NiAl. Durch seinen hohen Aluminiumanteil und den sehr breiten Stabilitätsbereich werden in einem großen Temperaturbereich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\beta$ -NiAl gebildet. Dazu trägt die selektive Oxidation von Aluminium bei, hervorgerufen durch energetisch günstigere Bedingungen zur Oxidbildung. Neben diesen Eigenschaften zeichnet sich die intermetallische Phase durch einen hohen Schmelzpunkt und eine geringe Dichte aus, die ca.  $2/3$  der Dichte von Ni-Superlegierungen beträgt. Die relativ schlechte Hochtemperaturfestigkeit und der spröde Charakter bei Raumtemperatur von NiAl lässt sich durch Zulegieren ternärer Elemente (microalloying) beeinflussen. Die so entstandenen Mischkristalle verbessern die Festigkeit von NiAl [Köt95]. NiAl findet breite Anwendung als Beschichtungsmaterial und Strukturwerkstoff im Turbinenbau und der Luft- und Raumfahrttechnik. Für die Anwendung ist es besonders wichtig, den gesamten Oxidationsprozess von  $\beta$ -NiAl zu verstehen. Das Verhalten von NiAl bei hohen Temperaturen kann durch die Wachstumsgeschwindigkeit (Kinetik), die Morphologie und die Zusammensetzung der Oxidschicht charakterisiert werden.

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von NiAl sind schon verschiedenartige Aspekte bekannt. Dazu gehört unter anderem das Auftreten von Phasenumwandlungen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht während der Oxidation, die Einfluss auf das Wachstum und das Gefüge der Oxidschicht ausüben. Besonderes Interesse galt auch bei diesem System der Verbesserung der Schichthaftung, die durch Bildung von Grenzflächenporen stark beeinträchtigt wird.

In der vorliegenden Arbeit sollen grundlagenorientierte Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von undotiertem NiAl erfolgen. Durch den breiten Stabilitätsbereich von  $\beta$ -NiAl [Pre91] kann die intermetallische Verbindung variierende Zusammensetzungen aufweisen. Es werden Untersuchungen durchgeführt, die Auswirkungen des Al-Gehaltes auf das Oxidationsverhalten verdeutlichen sollen. Um diesen Einfluss zu verstehen, ist es notwendig, die Untersuchungen an hochreinen NiAl-Einkristallen durchzuführen. Mögliche Orientierungsabhängigkeiten bei polykristallinem NiAl sollen anhand verschiedener Einkristallproben mit unterschiedlichen, definierten Oberflächenorientierungen untersucht werden. Eine wichtige Frage, die es zu klären gilt, ist, inwieweit sich die Haftungseigenschaften von undotiertem NiAl unter definierten Bedingungen beeinflussen lassen.

---

Dazu wird während der Oxidation der NiAl Proben mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) die Bestimmung der Massenänderung erfolgen. Davon ausgehend können Aussagen über die Wachstumskinetik von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemacht werden. Die mikrostrukturelle Entwicklung der Oxidschicht wird mit Hilfe licht- und elektronenmikroskopischer Methoden untersucht werden. Die optische Fluoreszenzspektroskopie (OFS) bietet die Möglichkeit, sehr lokal die Spannungs- und Phasenentwicklung in der Oxidschicht zu beobachten. Analytische Untersuchungen zum Aluminiumverbrauch während der Oxidation werden mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) durchgeführt.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 erfolgt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der Oxidation von Metallen und Legierungen, die thermodynamische und kinetische Aspekte der Oxidation von Metallen, die Legierungsoxidation und die Erläuterung haftungsbeeinflussender Faktoren umfasst. Anschließend wird in Kapitel 3 speziell der bisherige Wissenstand zur Oxidation von NiAl diskutiert und daraus die Zielstellung für die vorliegende Arbeit abgeleitet.

Nach der Vorstellung der Untersuchungsmethoden und der geplanten Versuche in Kapitel 4 werden in Kapitel 5 die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und erläutert.

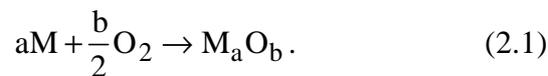
Abschließend sollen diese in Kapitel 6, in Bezug auf die vorher gesetzte Zielstellung und die bekannten Erkenntnisse aus der Literatur, ausgewertet und diskutiert werden.

---

## 2 Theoretische Grundlagen der Oxidation von Metallen und Legierungen

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen der Oxidation von Metallen

Die Bildung eines Oxids bei hohen Temperaturen lässt sich mit Hilfe der Metall-Sauerstoff-Reaktion beschreiben:



Die treibende Kraft der Reaktion ist die Änderung der freien Energie, die durch die Bildung eines Oxids verursacht wird [Kof88]. Ob die Reaktion stattfindet oder nicht, kann durch das zweite Gesetz der Thermodynamik beschrieben werden. Da Hochtemperaturprozesse bei konstantem Druck und Temperatur stattfinden [Bir83], lassen sich diese durch die Gibbsche Energie bzw. freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ausdrücken:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 beschreibt  $\Delta H$  die Reaktionsenthalpie,  $\Delta S$  die Reaktionsentropie und  $T$  die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet. Daraus folgt, dass für  $\Delta G < 0$  die Reaktion spontan abläuft, bei  $\Delta G = 0$  thermodynamisches Gleichgewicht herrscht und bei  $\Delta G > 0$  keine Reaktion stattfindet.

Für die Gesamtreaktion (siehe Gleichung 2.1) kann die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  als Summe der freien Energien der Einzelkomponenten beschrieben werden:

$$\Delta G = G_{M_aO_b} - G_M + G_{O_2}. \quad (2.3)$$

Die freie Energie  $G_i$  einer Einzelkomponente lässt sich durch ihre Aktivität  $a_i$  ausdrücken:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i. \quad (2.4)$$

---

Ausgehend von Gleichung 2.4 ergibt sich für die Gesamtreaktion (siehe Gleichung 2.1) folgender Zusammenhang für  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_{M_a O_b}}{a_M^a a_{O_2}^{b/2}} \right), \quad (2.5)$$

wobei  $\Delta G^0$  die Bildungsenthalpie, R die universelle Gaskonstante, und  $a_i$  die Aktivität der einzelnen Reaktionskomponenten bezeichnet.

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen verhält sich Sauerstoff wie ein ideales Gas und somit kann die Aktivität  $a_{O_2}$  mit dem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  gleichgestellt werden. Aus der in Gleichung 2.1 angegebenen Reaktion folgt, dass ein Metall nur oxidiert werden kann, wenn die folgende Bedingung erfüllt wird:

$$p_{O_2} \geq \exp \left\{ - \frac{2\Delta G^0(M_a O_b)}{bRT} \right\}. \quad (2.6)$$

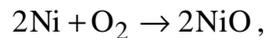
Gleichung 2.6 sagt aus, dass der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  größer sein muss, als der Zersetzungsdruck des im Gleichgewicht mit dem Metall stehenden Oxids.

Die Bildungsenthalpie  $\Delta G^0$  ist für die meisten Metalloxide negativ, d.h. sie sind in einer Sauerstoffatmosphäre stabil. Im Gegensatz dazu sind die Metalle instabil [Lei83].

Zur Veranschaulichung der Bedingungen, unter denen ein Oxid gebildet werden kann, wurde das Ellingham-Richardson-Diagramm eingeführt (siehe Bild 2.1). In diesem Diagramm ist die Bildungsenthalpie  $\Delta G^0$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Anhand dieser Auftragung kann man Aussagen zur relativen Stabilität der Oxide machen. Die Stabilität des Oxids nimmt mit Abnahme der  $\Delta G^0$ -Werte zu. Mit zunehmender Temperatur steigen die Kurven an, da die Oxidbildung eine Abnahme der Entropie und damit einen Anstieg der Enthalpie zur Folge hat. Auf der rechten Seite des in Bild 2.1 dargestellten Diagramms kann man den Dissoziationsdruck des Oxids bestimmen. Dafür wird eine Linie gezogen, ausgehend vom Punkt „O“ auf der linken Seite des Diagramms über den  $\Delta G^0$ -Wert für eine bestimmte Temperatur bis zur  $p_{O_2}$ -Skala auf der rechten Seite. Der Schnittpunkt mit der  $p_{O_2}$ -Linie gibt den Dissoziationsdruck für das Oxid an.

Ausgehend von diesem Diagramm (siehe Bild 2.1) lassen sich Rückschlüsse auf das Oxidationsverhalten von NiAl ziehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Aktivitäten von Aluminium und Nickel ist zu erwarten, dass ein Oxid vorherrschend gebildet wird. Die Bildungsenthalpiekurve von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt bei viel niedrigeren Werten als von  $\text{NiO}$ . Deshalb ist damit zu rechnen, dass hauptsächlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet wird. Neben  $\text{NiO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  könnte aber auch Ni-Spinell auftreten [Doy89b]. Die hohe experimentelle Temperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  lässt den Schluss zu, dass weder  $\text{NiO}$  noch Ni-Spinell gebildet wird. Die im Folgenden aus Gleichung 2.2 bestimmten  $\Delta G^0$  Werte der einzelnen Oxide bestätigen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dabei das stabilste Oxid ist:

Für die Bildung von  $\text{NiO}$  gilt folgende Reaktion:



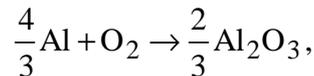
daraus ergibt sich für  $\Delta G^0$  ( $700\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) für 1 mol  $\text{O}_2$  [Hör83]:

$$\Delta G^0 = -488040\text{J} + 183,92\text{TJ/mol},$$

und für  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\underline{\Delta G_{\text{NiO}} = -235,52\text{kJ} .}$$

Für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gilt folgende Reaktion:



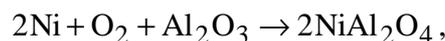
daraus ergibt sich für  $\Delta G^0$  ( $660\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) für 1 mol  $\text{O}_2$  [Fro76]:

$$\Delta G^0 = -1126059\text{J} + 220,08\text{TJ/mol},$$

und für  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\underline{\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -823,89\text{kJ} .}$$

Für die Bildung von Ni-Spinell gilt folgende idealisierte Reaktion:



daraus ergibt sich für  $\Delta G^0$  ( $900\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) für 1 mol  $\text{O}_2$  [Tru90]:

$$\Delta G^0 = -484,18\text{J} + 148,8\text{TJ/mol},$$

und für  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\underline{\Delta G_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = 203,82\text{kJ} .}$$

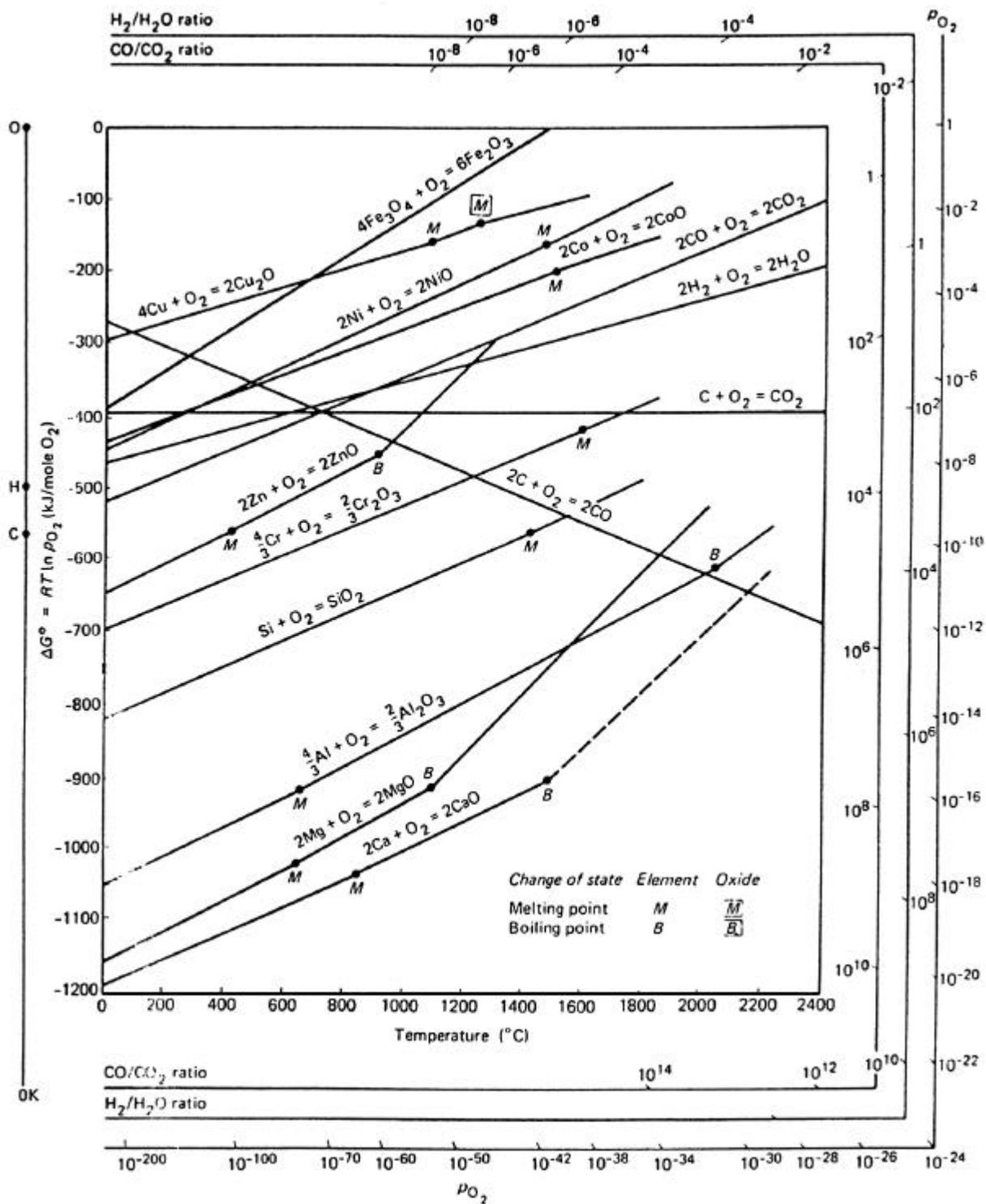
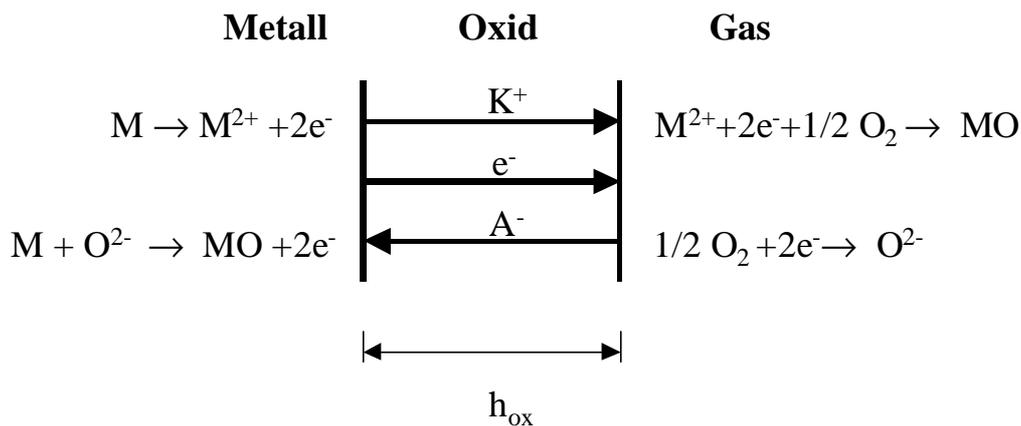


Bild 2.1 Ellingham-Richardson-Diagramm für Oxide (aus [Bir83]).

## 2.2 Kinetische Grundlagen der Oxidation reiner Metalle

Bei der thermodynamischen Betrachtung der Oxidation wird lediglich eine Aussage über die Stabilität, aber nicht über den zeitlichen Ablauf oder die Geschwindigkeit der Reaktion gemacht. Dafür sind kinetische Betrachtungen notwendig.

Zu Beginn der Oxidation kann sich sehr rasch eine geschlossene Deckschicht auf dem metallischen Substrat bilden. Danach ist weiteres Wachstum nur möglich, wenn eine Komponente durch die Schicht diffundieren kann. In Bild 2.2 sind die möglichen Transportmechanismen und Grenzflächenreaktionen schematisch dargestellt [Bir83]. Dabei werden die Reaktionspartner Metall und Gas durch das Oxid der Dicke  $h_{ox}$  getrennt.



**Bild 2.2** Schematische Darstellung der möglichen Transportmechanismen während der Oxidation.

Findet Kationentransport aus dem Metall statt, wird an der Gas/Oxid-Grenzfläche neues Oxid gebildet. Bei Anionen- bzw. Sauerstofftransport entsteht an der Metall/Oxid-Grenzfläche (MOI) weiteres Oxid. Zusätzlich ist es möglich, dass Kationen- und Anionentransport gemeinsam stattfinden.

Aus den möglichen Reaktionen und Transportmechanismen lassen sich verschiedene zeitabhängige Wachstumsgesetze ableiten. Es können parabolische, lineare, kubische oder logarithmische Abhängigkeiten auftreten. In Bild 2.3 sind typische Verläufe der Massenänderung durch Oxidation als Funktion der Zeit dargestellt.

---

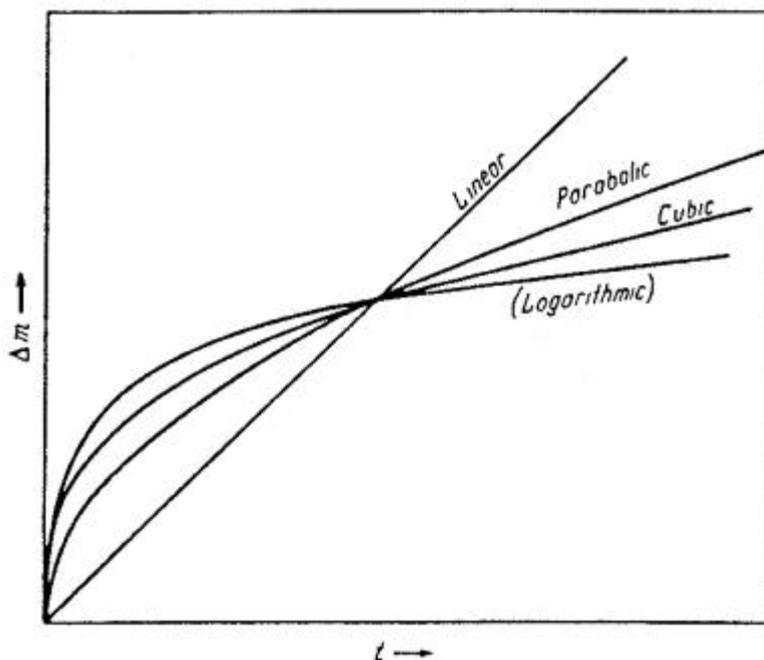


Bild 2.3 Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsgesetze [Lei83].

Für die Oxidation von Metallen bei hohen Temperaturen lässt sich häufig das parabolische Wachstumsgesetz anwenden. In diesem Fall sind die thermisch aktivierten Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend. Dazu stellte *Wagner* [Wag33] ein einfaches Oxidationsmodell auf, das parabolisches Wachstum unter bestimmten Voraussetzungen beschreibt. In *Birks und Meier* [Bir83] findet sich eine Zusammenfassung dieser Bedingungen:

- (1) Die gebildete Oxidschicht ist eine dichte, auf dem Metallsubstrat perfekt haftende Schicht.
- (2) Ionen- und Elektronentransport durch die Schicht sind zeitabhängige Prozesse.
- (3) An beiden Grenzflächen (Gas/Oxid und Oxid/Metall) herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.
- (4) Die Zusammensetzung des Oxids weicht nur unwesentlich von der Stöchiometrie ab.
- (5) In der Oxidschicht hat sich das thermodynamische Gleichgewicht lokal eingestellt.
- (6) In der Oxidschicht auftretende Raumladungseffekte müssen vernachlässigbar gegenüber der Oxidschichtdicke sein.
- (7) Die Sauerstofflöslichkeit im Metall ist zu vernachlässigen.

Unter der Voraussetzung, dass die Wachstumsprozesse diffusionskontrolliert ablaufen, kann die zeitliche Abhängigkeit aus dem Diffusionsgesetz (Ficksches Gesetz) abgeleitet werden. Zur Ermittlung der parabolischen Wachstumskonstanten können verschiedene Möglichkeiten gewählt werden, z.B. die Bestimmung der Schichtdicke  $h_{\text{ox}}$  oder der Massenänderung pro Fläche  $\Delta m/A$  als Funktion der Zeit.

$$h_{\text{ox}}^2 = 2k' t, \quad (\text{Schichtdicke}) \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t. \quad (\text{Massenänderung}) \quad (2.8)$$

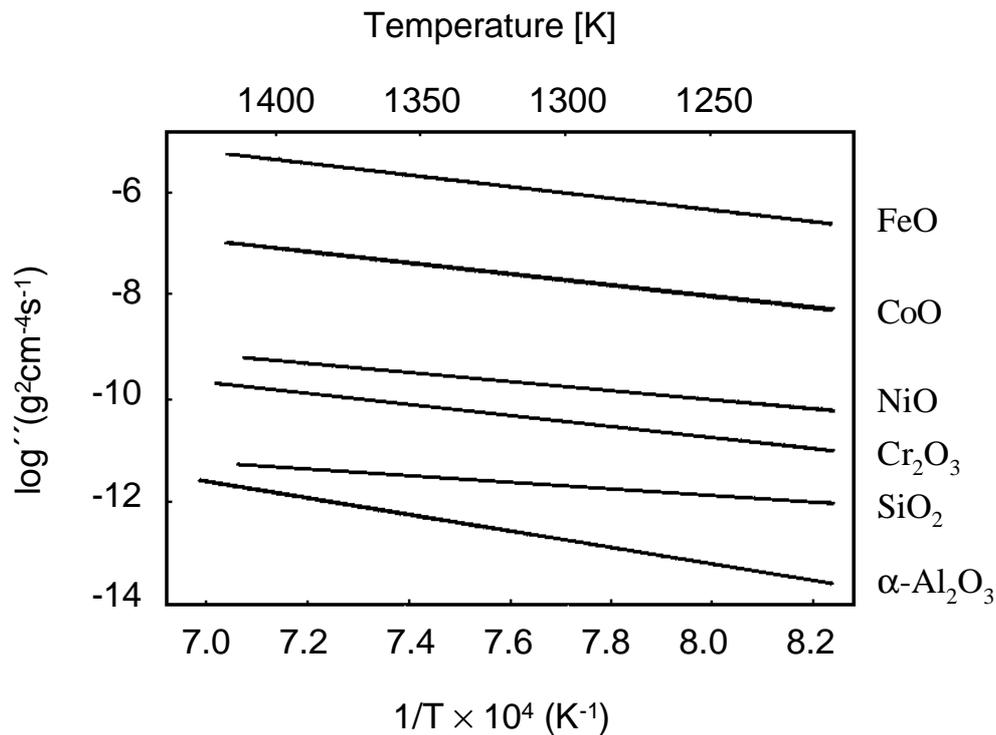
Die Größen  $k'$  und  $k_p$  bezeichnet man als parabolische Wachstumskonstanten, und  $t$  ist die Oxidationszeit bei einer definierten Temperatur. Die parabolische Wachstumskonstante ist temperaturabhängig. Die logarithmische Auftragung von  $k_p$  gegen die reziproke Temperatur ist dabei über weite Temperaturbereiche linear [Kof88]. Unter konstantem Druck ist deshalb für viele Oxidationsreaktionen folgender Arrhenius-Zusammenhang gültig:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.9)$$

wobei  $Q$  die erforderliche Aktivierungsenergie und  $k_0$  die Wachstumsrate bei einer Zeit  $t=0$  bezeichnen. Bild 2.4 zeigt die Auftragung  $\lg k$  gegen  $1/T$  für verschiedene Oxide. Aus der Steigung dieser Geraden kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Die geringsten Wachstumskonstanten weisen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf. Das bedeutet, dass ihr Wachstum sehr langsam abläuft, und sie somit besonders gut als oxidische Schutzschichten geeignet sind (siehe Kapitel 1).

---



**Bild 2.4** Auftragung der Temperaturabhängigkeit der parabolischen Wachstumskonstanten für verschiedene Oxide (nach [Bir83]).

### 2.3 Oxidation von Legierungen

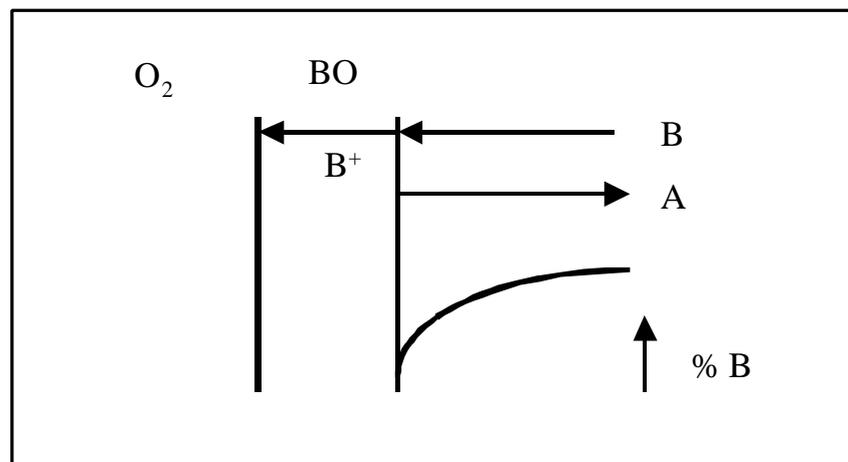
Die Oxidation von Legierungen wird im Unterschied zur Oxidation von reinen Metallen von mindestens zwei Einzelementen mit unterschiedlichen Eigenschaften bestimmt. Ausgehend davon müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden [Bir83, Wag59]:

- (1) Die Komponenten haben unterschiedliche Affinitäten zu Sauerstoff. Dadurch sind die Bildungsenthalpien der Oxide verschieden, und es kann zu selektiver Oxidation kommen, wobei ein Legierungsbestandteil bevorzugt oxidiert wird.
- (2) Die verschiedenen Metallionen haben eine unterschiedliche Mobilität in der Oxidschicht. Es ist möglich, dass es zur Anreicherung einzelner Legierungsbestandteile kommt. Im Oxid führen diese zur Bildung von Ausscheidungen und in der Legierung bei Sauerstoffdiffusion zu innerer Oxidation, d.h. in der Legierung entstehen Oxidpartikel.
- (3) Die verschiedenen Oxide können ineinander löslich sein.
- (4) Bei mehr als zwei Komponenten können ternäre oder höhere Oxide gebildet werden.

Durch die Annahme von selektiver Oxidation, lässt sich der komplexe Prozess der Legierungsoxidation vereinfachen. *Wagner [Wag59]* unterscheidet dazu zwei hauptsächliche Möglichkeiten der Legierungsoxidation:

(1) Die Oxidation von Legierungen, die einen edlen und einen stark unedlen Bestandteil haben. Das edlere Grundelement (A) kann nicht oxidieren, da die Sauerstofflöslichkeit zu gering ist. Durch die Zuführung eines unedleren Bestandteils (B), das eine niedrigere freie Energie hat, kann die Legierung oxidieren. Dieser Prozess ist in Bild 2.5 schematisch dargestellt.

Das unedle Element (B) oxidiert, die Oberfläche verarmt an (B) und (B) wandert aus dem Legierungsinernen zur Oberfläche. Dafür wandert das Element (A) in das Legierungsinnere zurück. Beispiele für diese Art der Legierungsoxidation sind die Systeme Pt-Ni und Ni-Al.



**Bild 2.5** Schematische Darstellung der Oxidation einer Legierung mit stark unedlem Bestandteil B [*Wag59*].

(2) Die Oxidation von Legierungen, deren Sauerstoffaffinitäten sich nicht besonders stark voneinander unterscheiden. Bei selektiver Oxidation einer Legierungskomponente kann die andere Komponente an der Legierung/Oxid-Grenzfläche angereichert werden bis auch deren Oxid stabilisiert wird. Nun werden beide Oxide gleichzeitig gebildet. Dieser Oxidationsverlauf ist typisch für Legierungen im System Ti-Al.

---

Um metallische Legierungen bei hohen Temperaturen zu schützen, ist es das Ziel, eine einphasige, langsam wachsende und gut haftende Oxidschicht zu erzeugen. Deshalb werden Verbindungen eingesetzt, die z.B. Aluminium, Silizium oder Chrom enthalten (siehe Bild 2.4). Damit diese Elemente die Oxidschicht bilden können, muss eine kritische Molfraktion überschritten werden, um eine äußere Oxidschicht zu bilden [Wag59].

Während der Oxidation kann es zur Verarmung des oxidbildenden Bestandteiles kommen. Dadurch können neue Phasengebiete der metallischen Verbindung im Stabilitätsdiagramm erreicht werden (Bsp. Ti-Al, [Beck92]). Bei der Oxidation der neu entstandenen Phasen können andere Oxide gebildet werden, die eine Veränderung der Eigenschaften der Oxidschicht verursachen können. Das kann bis zum Verlust der Schutzfunktion der Oxidschicht führen.

## 2.4 Haftungseigenschaften von Oxidschichten

Ein wichtiges Kriterium für die Schutzfunktion langsam wachsender Oxidschichten ist ihre mechanische Stabilität. Diese kann durch die gegebenen Unterschiede in den Eigenschaften von Metall und Oxid erheblich beeinträchtigt werden. Die Haftung der Oxidschicht auf dem metallischen Substrat spielt für die Stabilität eine tragende Rolle, die hauptsächlich durch die Festigkeit der Metall/Oxid-Bindungen bestimmt wird. Um eine gute Haftung gewährleisten zu können, ist es erforderlich Prozesse zu verhindern, die diese beeinträchtigen können. Segregation von Verunreinigungen, wie Schwefel oder Kohlenstoff, auf der MOI schwächen die Bindungen enorm [Sto97]. Auf weitere Erläuterungen dieses Aspektes soll im Folgenden verzichtet werden, da bei diesen Untersuchungen hochreine Einkristalle verwendet werden, um diesen Effekt zu verhindern.

Vielmehr sollen in den nächsten zwei Abschnitten weitere Faktoren beschrieben werden, die die Stabilität der Oxidschicht beeinträchtigen und bei der Oxidation von undotiertem NiAl nicht ausgeschlossen werden können. Es handelt sich dabei um die Entwicklung mechanischer Spannungen in der Oxidschicht und um die Porenbildung auf der Metall/Oxid-Grenzfläche.

---

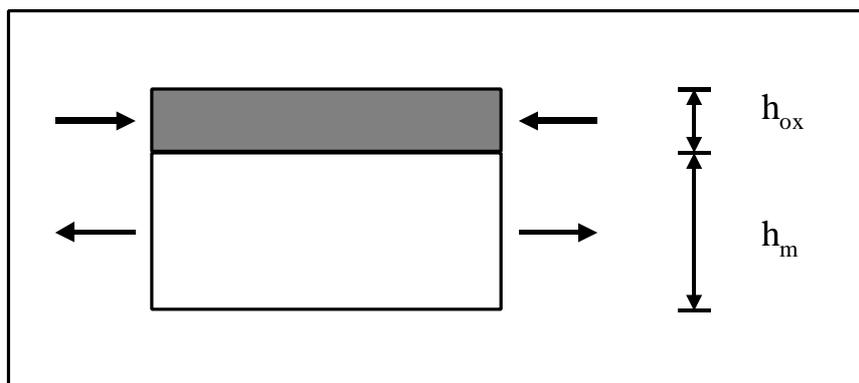
### 2.4.1 Mechanische Spannungen in Oxidschichten

Das Wachstum von Oxidschichten auf metallischen Substraten kann mit der Entwicklung von Spannungen verbunden sein. Die beiden Hauptanteile der Spannungen, die in der Oxidschicht auftreten können, sind thermische Spannungen und Wachstumsspannungen. Den größten Anteil nehmen dabei thermische Spannungen ein, die während des Abkühlprozesses, aufgrund der Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxid, entstehen.

Dieser Prozess wird in Gleichung 2.10 dargestellt,  $\Delta\varepsilon$  bezeichnet die Dehnungsänderung,  $\Delta\alpha$  die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxid und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz.

$$\Delta\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T. \quad (2.10)$$

Da die Werte für Ausdehnungskoeffizienten von Metallen normalerweise größer sind als die für Oxide, entstehen während der Abkühlung im Oxid Druckspannungen und im Metall Zugspannungen (siehe Bild 2.6)



**Bild 2.6** Schematische Darstellung einer oxidierten Probe, bestehend aus einer unter Druckspannung stehenden Oxidschicht mit einer Dicke  $h_{ox}$  und dem unter Zugspannung stehenden Metallsubstrat mit einer Dicke  $h_m$ .

---

Bei der Annahme von biaxialen Dehnungen in beiden Komponenten ist in [Tie75] gezeigt, dass die mittlere Spannung in der Oxidschicht gegeben ist durch:

$$\sigma_{\text{ox}} = -\frac{E_{\text{ox}}\Delta T(\alpha_{\text{ox}} - \alpha_{\text{m}})}{(1-\nu)\left(1 + \frac{2h_{\text{ox}}}{h_{\text{m}}}\frac{E_{\text{ox}}}{E_{\text{m}}}\right)}. \quad (2.11)$$

Dabei ist die Größe der Spannung  $\sigma$  proportional zur Differenz der thermischen Ausdehnung ( $\alpha_{\text{ox}} - \alpha_{\text{m}}$ ), wie es in Gleichung 2.11 ausgedrückt wird.  $E_{\text{ox/m}}$  bezeichnet den Elastizitätsmodul für das Oxid bzw. Metall und  $h_{\text{ox/m}}$  die Schichtdicke von Metall bzw. Oxid.

Für dünne Oxidschichten gilt, dass der Quotient der Schichtdicken  $h_{\text{ox}}$  und  $h_{\text{m}}$  gegen Null strebt. Dadurch kann Gleichung 2.11 vereinfacht werden zu:

$$\sigma_{\text{ox}} = -\frac{E_{\text{ox}}\Delta T(\alpha_{\text{m}} - \alpha_{\text{ox}})}{(1-\nu)}. \quad (2.12)$$

Einen weiteren Spannungsbeitrag liefern Wachstumsspannungen. Diese entstehen hauptsächlich während der Oxidation bei hohen Temperaturen.

Eine wichtige Rolle spielt dabei die Volumendifferenz zwischen Metall und Oxid, die durch das „Pilling-Betworth-Ratio“ (PBR) beschrieben werden kann. In Tabelle 2.1 sind Werte für einige wichtige Oxide angegeben [Str70].

**Tab.2.1 PBR-Werte verschiedener Metall/Oxid Verbunde**

Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28 <sup>(1)</sup>
NiAl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64-1,78 <sup>(2)</sup>
Ni/NiO	1,65
Fe/FeO	1,7
Ti/TiO <sub>2</sub>	1,73
Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07

<sup>(1)</sup> Dieser Wert gilt für die Oxidation von reinem Aluminium.

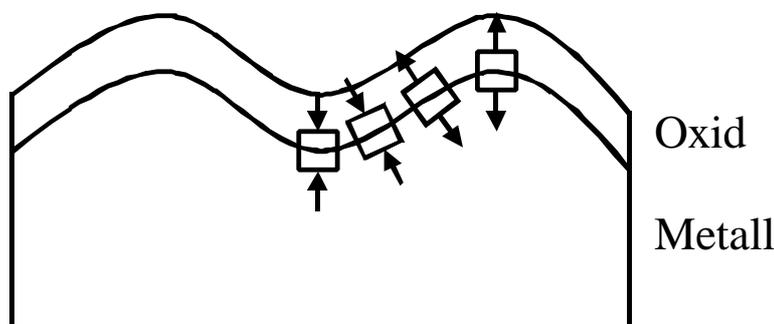
<sup>(2)</sup> Wertebereich für die Oxidation von NiAl-Legierungen (Bobeth et al. [Bob95]; Xu und Gao [Xu00]).

---

Ist das PBR größer als eins, entstehen in der Oxidschicht Druckspannungen. Je weiter die Werte von eins entfernt sind, desto höher sind die Wachstumsspannungen. Ein direkter Zusammenhang zwischen PBR und Spannungen besteht aber nicht. Bei einigen Oxiden ist das PBR kleiner als eins, wie z.B. bei MgO, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O. In diesen Oxiden treten Zugspannungen auf und meist haben diese Oxide keine schützende Funktion [Bir83].

Die Annahme von Pilling und Betworth ist nur zutreffend, wenn die Sauerstoffionen die diffundierenden Spezies sind. Wächst die Oxidschicht allerdings durch M<sup>+</sup>-Kationenauswärtsdiffusion an der Oxid/Gas-Grenzfläche, entstehen keine Wachstumsspannungen. Das wird deutlich, wenn man bedenkt, dass das neue Oxid in den freien Raum wächst und somit nahezu spannungsfrei bleibt [Eva83].

Wachstumsspannungen umfassen des weiteren Anteile, die durch Änderungen in der Zusammensetzung von Metall oder Oxid entstanden sind. Das sind in der Hauptsache Spannungen, die aufgrund einer Änderung des Gitterparameters hervorgerufen werden. Diese Änderung kommt z.B. bei selektiver Oxidation durch Verarmung an einem Legierungsbestandteil zustande. Strukturänderungen und damit eventuell verbundenen Volumenänderungen, wie sie bei Phasenumwandlungen auftreten können, verursachen ebenfalls Wachstumsspannungen. Zusätzlich können bei epitaktischen bzw. einkristallinem Oxidwachstum Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von Metall und Oxid induziert werden. Bei polykristallinen Oxidfilmen, die durch Korngrenzendiffusion wachsen, kann innerhalb der Schicht neues Oxid entstehen und Spannungen in der Schicht verursachen.



**Bild 2.7** Schematische Darstellung einer gekrümmten Grenzfläche/Oberfläche.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Spannungsentwicklung in Oxidschichten ist die Probengeometrie. Die bisher angeführten Aspekte gelten hauptsächlich für ebene Oberflächen. Die Zunahme der Rauheit bzw. Welligkeit der Probenoberfläche verändert die Sachlage erheblich. Anhand der Darstellung in Bild 2.7 wird deutlich, dass bei starker Krümmung der Oberfläche oder Grenzfläche lokal Zugspannungen in der Schicht auftreten können. Die biaxialen Druckspannungen werden dabei geometrisch umgewandelt (siehe Bild 2.7). Auf den „Bergen“ herrschen lokal Zugspannungen, die von der Stärke der Rauheit abhängig sind [Eva83].

Die in Oxidschichten auftretenden Spannungen werden bei Raumtemperatur als Restspannungen (residual stresses) bestimmt. Diese enthalten die bei hohen Temperaturen entstandenen Wachstumsspannungen und bei der Abkühlung hinzukommenden thermischen Fehlpassungsspannungen. In  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten werden Restspannungen im GPa-Bereich erreicht, die sich hauptsächlich aus thermischen Spannungen zusammensetzen [Lip96]. Für die Größe der Spannungen spielt die Struktur der Oxidschicht eine wichtige Rolle. Treten z.B. in der Schicht hauptsächlich kolumnare Körner auf (MCrAl+Y), liegen die Spannungen höher als in Schichten, die äquiaxiale Körner aufweisen [Eva89].

#### **2.4.2 Entwicklung von Poren durch Oxidation**

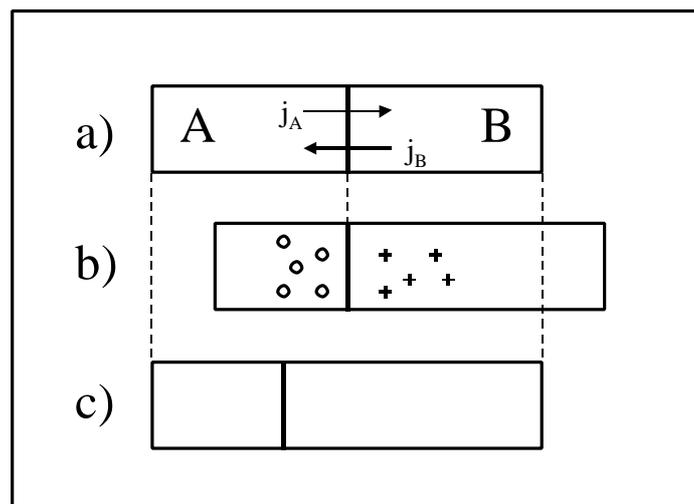
Externe Oxidschichten, die auf metallischen Substraten durch Diffusionsvorgänge gebildet werden, sind allgemein kompakt und gut haftend. Mit fortschreitender Oxidation werden bei vielen Metallen bzw. metallischen Verbindungen Poren im Metall, im Oxid oder im grenzflächennahen Bereich beobachtet [Kof88]. Poren, die auf der Metall/Oxid-Grenzfläche entstanden sind, verhindern den Kontakt zwischen Metall und Oxidschicht. Falls die Größe der Poren einen kritischen Wert überschreitet, können diese neben mechanischen Spannungen (siehe Kapitel 2.4.1) ebenfalls lokal zum Versagen der Schicht führen. Dadurch wird die Bildung von Grenzflächenporen zu einem weiteren haftungsbestimmenden Faktor.

Für die Entstehung von Poren gibt es grundlegend zwei Ursachen: die Auswärtsdiffusion von Metallionen durch die Oxidschicht und die Deformation der Schicht aufgrund von Wachstumsspannungen. Bei der Auswärtsdiffusion von Metallkationen durch eine bereits geschlossene Oxidschicht findet die Oxidationsreaktion an der Gas/Oxid-Grenzfläche statt. Der Transport von Metallkationen ist mit einer Leerstellenwanderung in die entgegengesetzte Richtung

---

zur Metall/Oxid-Grenzfläche verbunden. Verbinden sich die Leerstellen durch Agglomeration, können an der Grenzfläche Poren entstehen.

Aufgrund unterschiedlicher Diffusionseigenschaften der Legierungskomponenten können Diffusionsströme auftreten. Dieses Phänomen wird durch den Kirkendall-Effekt beschrieben [She89]. Dafür betrachtet man zwei unterschiedlich diffundierende Spezies, die z.B. durch Schweißen verbunden sind (siehe Bild 2.8 a). Bei erhöhten Temperaturen wird auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente zusätzliches Material angelagert. Im Gegenzug dazu entstehen auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente zusätzlich Leerstellen, die zu Poren agglomerieren können (siehe Bild 2.8 b). Dabei schrumpft der Bereich des schneller diffundierenden Materials im gleichen Maße wie der langsamer diffundierende Bereich wächst. Betrachtet man die Probe von ihren Rändern aus (siehe Bild 2.8 c), verschiebt sich die Verbindungsnaht auf die schneller diffundierende Seite entgegen dem Diffusionsstrom. Dieser Prozess wird als Kirkendall-Effekt bezeichnet. Das klassische Beispiel dafür lieferten *Smigelskas und Kirkendall* [Smi47] anhand ihrer Versuche an einem Messingkern, der über inerte Mo-Drähte mit Kupfer verbunden ist. Sie stellten fest, dass aufgrund der schnelleren Diffusion von Zink der Messingkern schrumpft und sich die Mo-Drähte aufeinander zu bewegen.



**Bild 2.8** Schematische Darstellung des Kirkendall-Effektes.

---

Neben der Auswärtsdiffusion von Metallkationen und unterschiedliche Mobilitäten der Legierungskomponenten liefern Wachstumsspannungen in der Oxidschicht (siehe Kapitel 2.4.1) eine weitere Ursache für die Entstehung von Poren. Verliert die Oxidschicht aufgrund der Spannungen die Haftung zum Metallsubstrat, wölbt sie sich auf und unter der Schicht entstehen Poren [Sto87]. Die Oxidschicht selbst ist immer bestrebt die Haftung zum Metall aufrecht zu erhalten. Bei dünnen Filmen gelingt das durch Deformierung. Ist die Schicht nach längerer Oxidation allerdings zu dick um sich zu verformen, kondensieren Leerstellen aus, die in der Nähe der Metall/Oxid-Grenzfläche zur Entstehung von Poren führen.

Durch die Poren an der Metall-Oxid-Grenzfläche ist der Weg für Auswärtsdiffusion unterbrochen. Dadurch kann sich zeitweise die Oxidationsgeschwindigkeit verlangsamen. Das heißt aber nicht, dass die Oxidbildung völlig unterbunden wird. Mitunter kommt es zur Bildung einer Doppelschicht, die unterschiedliche Strukturen aufweist. Bei größeren kolumnaren Körnern kann es zur Bildung von Mikrokanälen entlang der Korngrenzen kommen, auf denen weiterer Materialtransport möglich ist. Eine andere Möglichkeit zum weiteren Wachstum ist dissoziierter Transport durch die Poren, wobei aber der Dampfdruck des Metalls überschritten werden muss (NiAl-[Bru93]).

---

## 3 Literaturübersicht zur Hochtemperaturoxidation von $\beta$ -NiAl

### 3.1 Die Systeme Al-Ni und Al-Ni-O

#### 3.1.1 Das System Al-Ni

Im Zweistoffsystem Al-Ni treten für verschiedene Konzentrationsverhältnisse zwei kubisch flächenzentrierte (fcc-face centered cubic) Mischkristalle und verschiedene intermetallische Verbindungen auf, wie im Phasendiagramm in Bild 3.1 dargestellt. Bei genauerer Betrachtung des Phasendiagramms fällt die sehr geringe Löslichkeit von Nickel in Aluminium auf. Sie beträgt bei der eutektischen Temperatur (640 °C) 0,11 at% und sinkt auf 0,01 at% bei 500 °C ab. Die intermetallische Phase  $\beta$ -NiAl besitzt einen bemerkenswert breiten Stabilitätsbereich, der bei ca. 1350 °C die größte Konzentrationsbreite von ca. 25 at% erreicht. Bei früheren Untersuchungen an diesem System (*Singleton et al. [Sin91]*, *Predel [Pre91]*, *Okamoto [Oka93]*) weichen die Angaben zum Stabilitätsbereich der intermetallischen Verbindung NiAl im Temperaturbereich von 1100-1400 °C nur geringfügig voneinander ab (*[Oka93]*: 42-69 at% Ni; *[Pre91]*: 42,5-69,5 at% Ni; *[Sin91]*: 42-69,2 at% Ni).

---

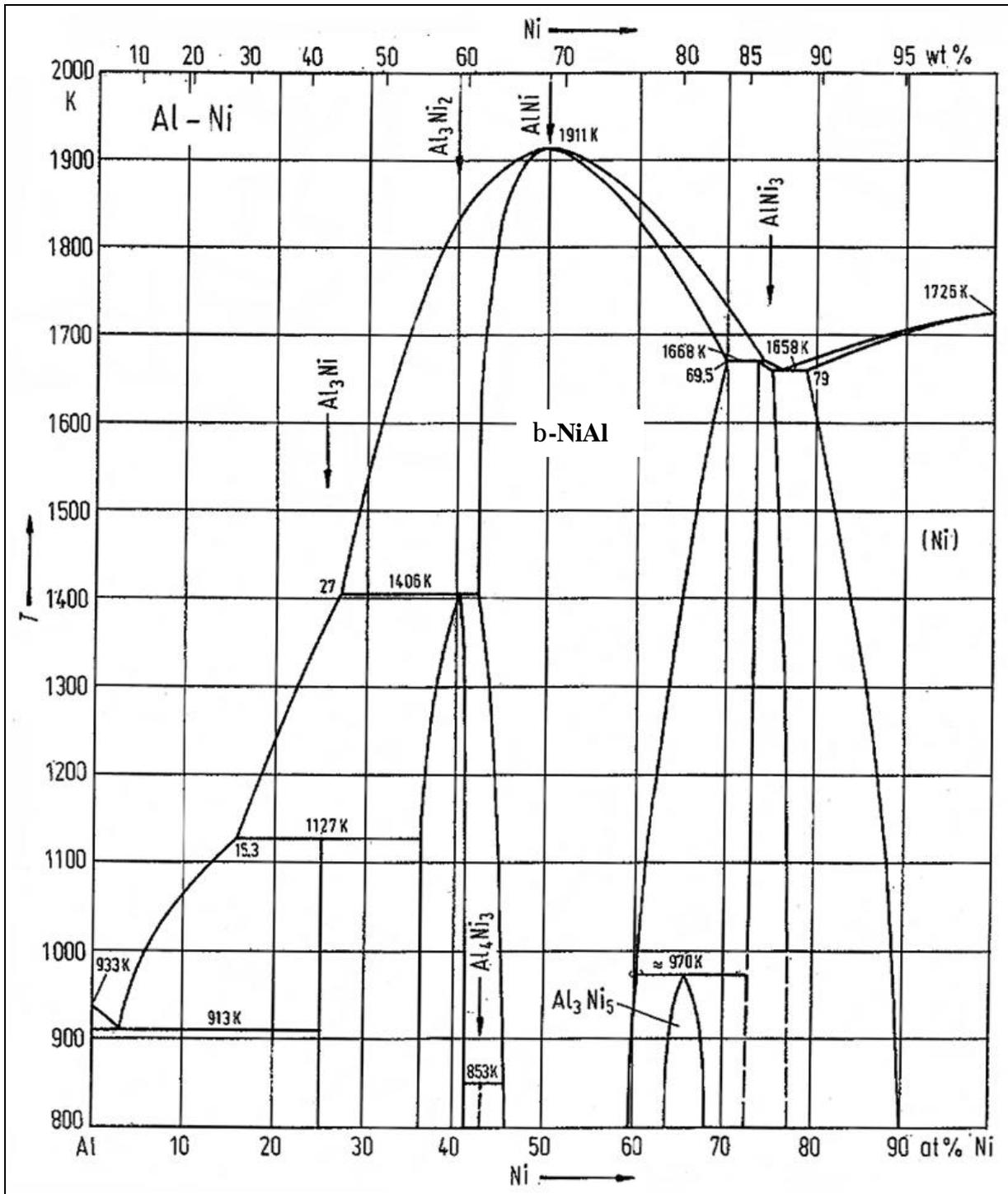
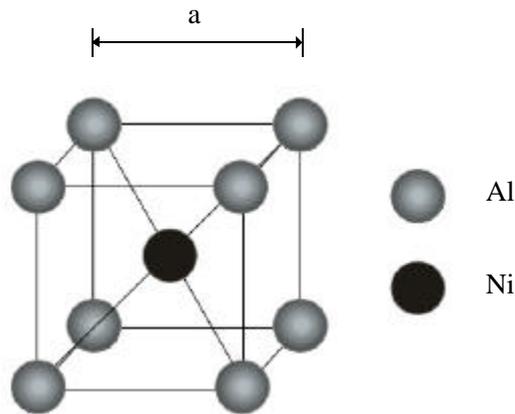


Bild 3.1 Phasendiagramm Al-Ni nach [Pre 91].

### b-NiAl

Die intermetallische Verbindung  $\beta$ -NiAl kristallisiert in der geordneten, kubischen CsCl-Struktur (B2) und hat die Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ . Dabei besetzen die Aluminiumatome die Würfecken und haben die Positionen (0,0,0). Die Nickelatome besetzen die Würfelmitten ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) (siehe Bild 3.2). Das Gitter lässt sich als zwei ineinander gestellte, kubisch primitive Gitter darstellen, die um eine halbe Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind.



**Bild 3.2** Einheitszelle von  $\beta$ -NiAl

Der Gitterparameter  $a$  beträgt bei stöchiometrischem NiAl 0,2887 nm, ändert sich aber mit der Zusammensetzung [Tay72]. Bei 50 at% Al erreicht NiAl den größten Gitterparameter. Bei Abweichungen von dieser Zusammensetzung zur Ni- bzw. Al-reichen Seite nimmt er jeweils ab.

$\beta$ -NiAl zeichnet sich durch eine variable Defektstruktur aus. Beträgt im Bereich 50-61,9 at% Ni die Koordinationszahl  $Z = 2$  (Atome/Einheitszelle), so nimmt sie mit abnehmendem Nickelgehalt ab, bei 42,5 at% Ni ist  $Z = 1,75$ . Bei stöchiometrischem NiAl sind die Würfel-ecken vollständig mit Aluminium aufgefüllt, in den Würfelmitten treten zufällig verteilte Leerstellen auf. Bei Nickelüberschuss besetzt das kleinere Nickelatom Aluminiumplätze. Zur nickelärmeren Seite hin treten auf den Nickelplätzen immer mehr Leerstellen auf, bei 42,5 at% Nickel werden die Nickelplätze nur zu 75% ausgefüllt, 25% sind Ni-Leerstellen [Tay72]. Die Dichte von  $\beta$ -NiAl beträgt bei stöchiometrischer Zusammensetzung  $5,9 \text{ g/cm}^3$ , sie verändert sich ebenfalls mit der Zusammensetzung und kann auf der Ni-reichen Seite bis auf  $6,6 \text{ g/cm}^3$  bei 61,9 at% Ni ansteigen [Tay72].

---

Mit 1638 °C liegt der Schmelzpunkt dieser intermetallischen Verbindung im Vergleich 200-300 °C höher als bei konventionellen Ni-Superlegierungen. NiAl zeichnet sich weiterhin durch eine gute thermische Leitfähigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul und gute Oxidations- und chemische Beständigkeit aus. Diese Eigenschaften und die geringe Dichte sind ausschlaggebend für die Anwendung als Hochtemperatur-Strukturwerkstoff im Turbinenbau und als Beschichtungsmaterial in der Luft- und Raumfahrtindustrie.

Die gute Oxidationsbeständigkeit begründet sich in der Bildung einer  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, die im Vergleich zu anderen Oxiden sehr langsam aufwächst (siehe Bild 2.4). Typischerweise liegen die Wachstumsraten zwei Größenordnungen niedriger als bei Nickel-Superlegierungen.

Ein wichtiger Faktor für die Oxidation von NiAl ist das Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten, das stark von der Zusammensetzung abhängig ist. Der Überschuss einer Atomsorte (Al oder Ni) ist ausschlaggebend für die vorherrschende Diffusion während der Oxidation. Ausführliche Untersuchungen dazu wurden von *Shankar und Seigle [Sha78]* durchgeführt. Diese zeigten eine starke Abhängigkeit der Diffusion von der Zusammensetzung. Das heißt, dass bei Nickelüberschuss die Ni-Diffusion dominiert und bei aluminiumreichem Material die Al-Diffusion. Sie fanden außerdem ein starkes Minimum des Diffusionskoeffizienten, das bei 1100 °C bei ca. 49 at% Aluminium liegt (siehe Bild 3.3).

---

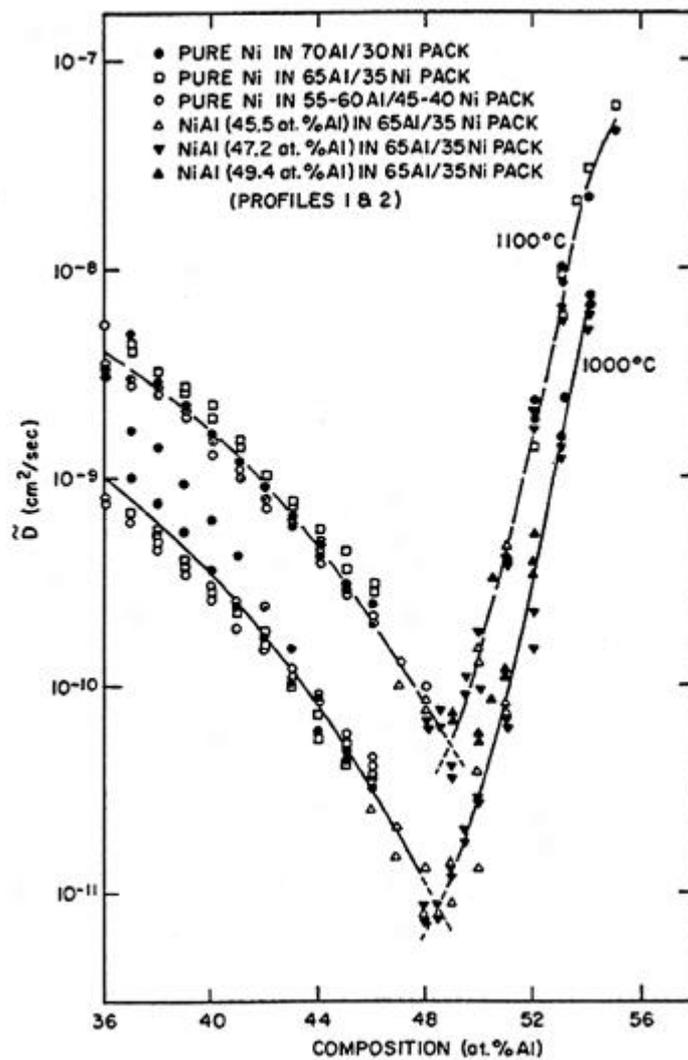


Bild 3.3 Änderung des Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  mit der Zusammensetzung von b-NiAl für 1000 °C und 1100 °C [Sha78].

### 3.1.2 Das System Al-Ni-O

Das Dreistoffsystem umfasst alle bei der Oxidation auftretende Phasen ([Elr81, Tru90]). Das Substratmaterial  $\beta$ -NiAl wurde im vorherigen Abschnitt beschrieben. Im Folgenden sollen die auftretenden Oxidphasen genauer betrachtet werden.

Ausgehend von der Stabilität von NiO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt sich, dass alle Phasen mit Aluminiumoxid koexistent sind. Bild 3.4 zeigt einen Phasenschnitt bei 1390 °C.

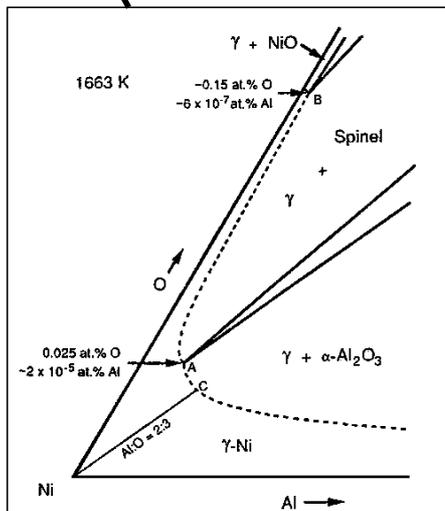
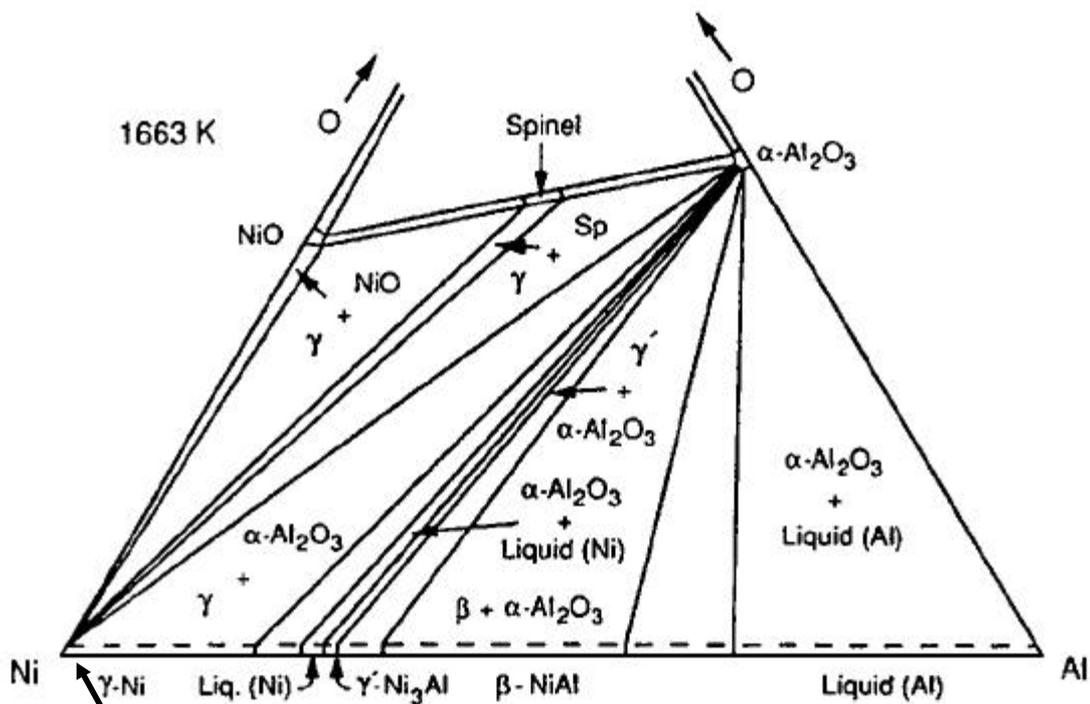


Bild 3.4 Isothermer Schnitt bei 1390 °C des Dreistoffsystems Ni-Al-O [Tru90].

Bei einer Oxidationstemperatur  $\geq 950$  °C treten neben stabilem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch metastabile Phasen auf, welche mit Ni-Spinell bei diesen Temperaturen nur in der Anfangsphase der Oxidation und bei hohem Sauerstoffpartialdruck präsent sind [Tru90]. Da bei 1100 °C hauptsächlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen zu erwarten sind (siehe Kapitel 2.1), soll aus dem Teilsystem Al-O nur das polymorphe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  genauer betrachtet werden.

### 3.1.3 Das System Al-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Struktur aller Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen kann auf ein dichtest gepacktes O<sup>2-</sup>-Teilgitter bezogen werden. In den Oktaeder- oder Tetraederlücken sitzen die Al<sup>3+</sup>-Ionen oder es treten Leerstellen auf. Die Polymorphie wird deshalb durch die Änderung der Sauerstoffteilzelle oder die Verteilung der Aluminiumionen und Leerstellen verursacht.

Die verschiedenen Modifikationen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, je nach Aufbau des Sauerstoffuntergitters ([Lev97], [Wef87]). Die erste Gruppe, zu der  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ - und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zählen, sind durch ein fcc-Sauerstoffuntergitter gekennzeichnet. Der zweiten Gruppe, mit einer hexagonal dichtest gepackten (hcp-hexagonal closed packed) Sauerstoffteilzelle, werden  $\alpha$ -,  $\kappa$ - und  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet.

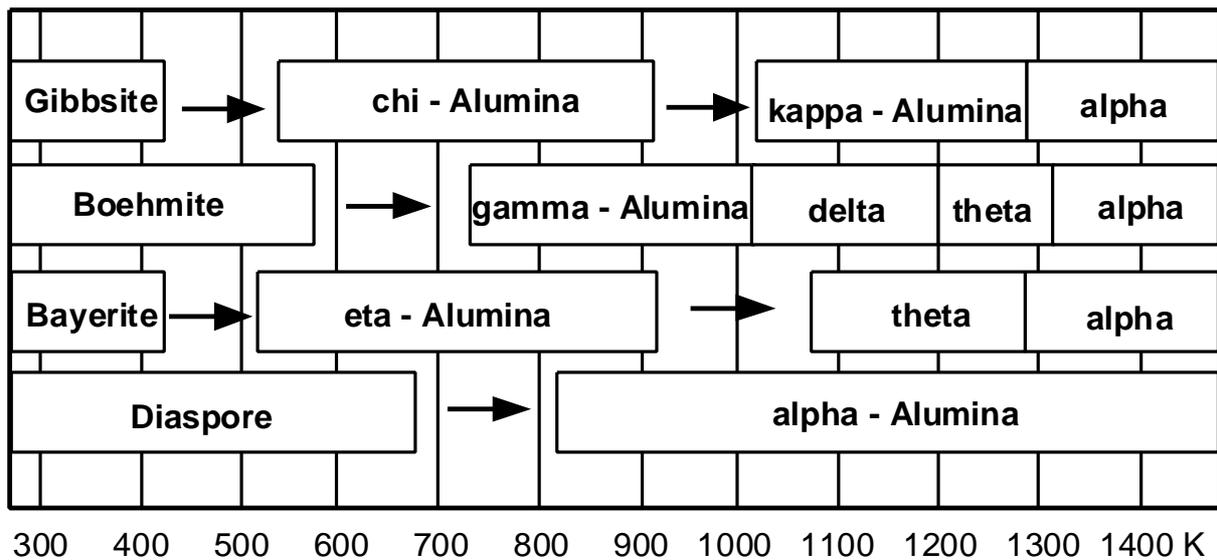


Bild 3.5 Umwandlungssequenzen von Aluminium(hydr)oxid (nach Wefers und Misra [Wef87]).

Metastabile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen, die durch Abspaltung der OH-Gruppen aus Al(OH)<sub>x</sub>-Phasen entstanden sind, zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche aus. Diese ist abhängig von der Korngröße und dem Porenvolumen und liegt typischerweise bei ca. 100 m<sup>2</sup>/g [Bur87]. Da es sich um aktive Oberflächen handelt, finden diese Modifikationen, vor allem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Anwendung als Katalysatormaterial.

Betrachtet man in Bild 3.5 die Umwandlungssequenzen von  $\text{Al}(\text{OH})_x$ -Phasen (Boehmit, Diaspor etc.) zu den verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen, wird deutlich, dass alle metastabilen Modifikationen mit steigender Temperatur in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt werden. Da die Versuchstemperatur  $T > 1000\text{ °C}$  ist, werden  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ - und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als mögliche auftretende Modifikationen erwartet, die im Folgenden beschrieben werden.

### g- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die kubische Modifikation hat eine Defektspinellstruktur, der die kubische Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  am nächsten kommt. Die Sauerstoffionen bilden ungefähr ein fcc-Gitter, wobei 32 Sauerstoffionen zu einer Zelle gehören. Geht man von stöchiometrischem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus, müssen  $64/3$  der Al-Ionen untergebracht werden. Diese unterteilt man nach ihrer Koordination in oktaedrisch (Besetzung:  $2/3$ ) oder tetraedrisch (Besetzung: 1) koordinierte Ionen. Auf der tetraedrisch koordinierten Seite treten außerdem zufällig verteilte Leerstellen auf [Zho91].

Das Strukturmodell lässt sich durch die Spinellform  $\text{AB}_2\text{O}_4$  beschreiben, wobei die gesamte Struktur tetragonal verzerrt ist.

### d- $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann als Superzelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mit geordneten Kationenleerstellen beschrieben werden. Die Einheitszelle lässt sich als 3faches  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gitter, mit 160 Atomen in der Einheitszelle, verstehen. Das trifft für die tetragonale Einheitszelle zu, die entsteht, wenn  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus der Umwandlung von Boehmit ( $\text{AlOOH}$ ) gebildet wird (siehe Bild 3.5). Kristallisiert die Phase aus einer Schmelze oder entsteht während der Oxidation, ist die Einheitszelle orthorhombisch. Die Einheitszelle ist in b-Richtung doppelt so groß, in c-Richtung anderthalb mal so groß wie die Einheitszelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Als Raumgruppe werden für die orthorhombische Struktur zwei Möglichkeiten angegeben:  $\text{P}2_12_12$  oder  $\text{P}2_12_12_1$  [Lev97].

### q- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Kristallstruktur von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist monoklin mit der Raumgruppe  $\text{C}2/\text{m}$  und lässt sich als deformierte Spinellstruktur beschreiben. Dabei bildet sie ein mittleres Stadium zwischen der fcc-Struktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen bei niedrigen Temperaturen und der hcp-Struktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen [Wef87]. Die Struktur ist isomorph zu  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , wobei

Aluminium die Galliumgitterplätze einnimmt. Die Einheitszelle enthält 20 Atome. Die Aluminiumatome sind gleichmäßig über tetraedrische und oktaedrische Zwischengitterplätze verteilt [Zho91].

### $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund oder Saphir) ist die einzige thermodynamisch stabile Oxidform von Aluminium. Die Phase kristallisiert im hexagonal rhomboedrischen Kristallsystem und wird durch die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  beschrieben. Das Gitter ist aus einem O<sup>2-</sup>-Untergitter aufgebaut, das nahezu hcp ist. Die Sauerstofflagen sind parallel zur (0001)-Ebene im Kristall. Die Al<sup>3+</sup>-Ionen sind oktaedrisch von 6 Sauerstoffionen umgeben und besetzen die Oktaederlücken zu zwei Drittel. Die kristallographische Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten [Wef87]. Bedingt durch die identische Struktur zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über einen breiten Konzentrationsbereich Mischkristalle mit diesen Oxiden.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein Ionenleiter, wobei sowohl Al als auch O<sub>2</sub>-Ionen mobile Spezies sind. Der Massentransport ist allerdings sehr gering, da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die hohe Bandlücke (8.9 eV [Bar97]) ein schlechter Leiter ist. Die geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird durch eine niedrige Defektkonzentration deutlich. Dadurch ist die Bestimmung von Transporteigenschaften enorm schwierig, da diese außerdem sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren. Die Defekteigenschaften von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden durch Anionen-Frenkel-Defekte (Anionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionenteilgitter) bestimmt, deren Bildungsenergie mit 4.87 eV am niedrigsten ist [Lag98]. Als weitere Defekte im  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind Schottky-Defekte (Leerstellen in Kationen- und Anionengitter) möglich, deren Bildungsenergie bei 5,17 eV liegt. Die Bildung von Al-Leerstellen ist die Konsequenz aus der Schottky-Reaktion [Lag98]. Dabei ist die Konzentration von Al-Leerstellen viel geringer als die von O-Leerstellen.

Für die Oxidation ist die Diffusion nach Bildung einer geschlossenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht enorm wichtig, da sonst kein weiteres Wachstum möglich ist. In polykristallinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen findet vorherrschend O<sub>2</sub>-Diffusion entlang von Korngrenzen statt ([Smi83], [Bal97]).

---

## 3.2 Das Oxidationsverhalten von $\beta$ -NiAl

Im folgenden Kapitel sollen verschiedene Aspekte zum Wissensstand bei Beginn dieser Arbeit zusammengetragen werden. Dabei geht es im Einzelnen um typische Merkmale, die während der Oxidation auftreten und das Verhalten von NiAl entscheidend beeinflussen können. Im Anschluss werden probenspezifische Merkmale, wie der Al-Gehalt und die Oberflächenorientierung von NiAl besprochen.

Das Hochtemperaturverhalten von  $\beta$ -NiAl wird, besonders wegen der technischen Relevanz, sehr umfassend seit ca. 30 Jahren untersucht. Dabei wurde frühzeitig erkannt, dass NiAl im Gegensatz zu z.B. MCrAl-Legierungen über einen hinreichend hohen Al-Gehalt verfügt, um bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1000$  °C) ausschließlich langsam wachsendes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auszubilden.

### 3.2.1 Bildung einer externen Aluminiumoxidschicht auf Ni-Al-Legierungen

In den früheren Untersuchungen von *Pettit [Pet67]* wurde der Übergang von interner zu externer Oxidation von Ni-(Al)-Legierungen im Temperaturbereich von 900 bis 1300 °C beschrieben. Legierungen mit einer Aluminiumkonzentration von 3-25 wt% kamen zum Einsatz. *[Pet67]* weist ausdrücklich darauf hin, dass aufgrund der Aktivitätsbedingungen von Aluminium und Sauerstoff, bei genügend hohem Al-Gehalt, nur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als einziges stabiles Oxid gebildet wird (siehe Bild 3.6).

*Wagner [Wag59]* zeigte für den Fall der Oxidation von Ni-Al-Legierungen, dass eine kritische Molfraktion an Al überschritten werden muss, um eine externe Oxidschicht auszubilden (siehe Bild 3.6). Für kleinere Konzentrationen an unedlem Metall diffundiert Sauerstoff in oxidierender Atmosphäre in das Metall und es findet innere Oxidation statt. Es wurde erkannt, dass bei geringeren Werten als für äußere Oxidation notwendig, die Oberfläche an Aluminium verarmt und Nickeloxid oder Ni-Spinell gebildet werden kann (siehe Bild 3.6).

Untersuchungen von *Kumar et al. [Kum74]* zeigten, dass z.B. bei der Oxidation von NiCrAl-Legierungen 2-3-schichtige Oxidschichten aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet werden können. Während der Oxidbildung und bei dem Wachstum der Oxidschicht laufen Festkörperreaktionen ab, die auch schon von *Pettit [Pet67]* erwähnt wurden. NiO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können dabei zu Ni<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> reagieren. Wird NiO gebildet, kommt es zur Anreicherung von Al und Cr, was zur Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt.

---

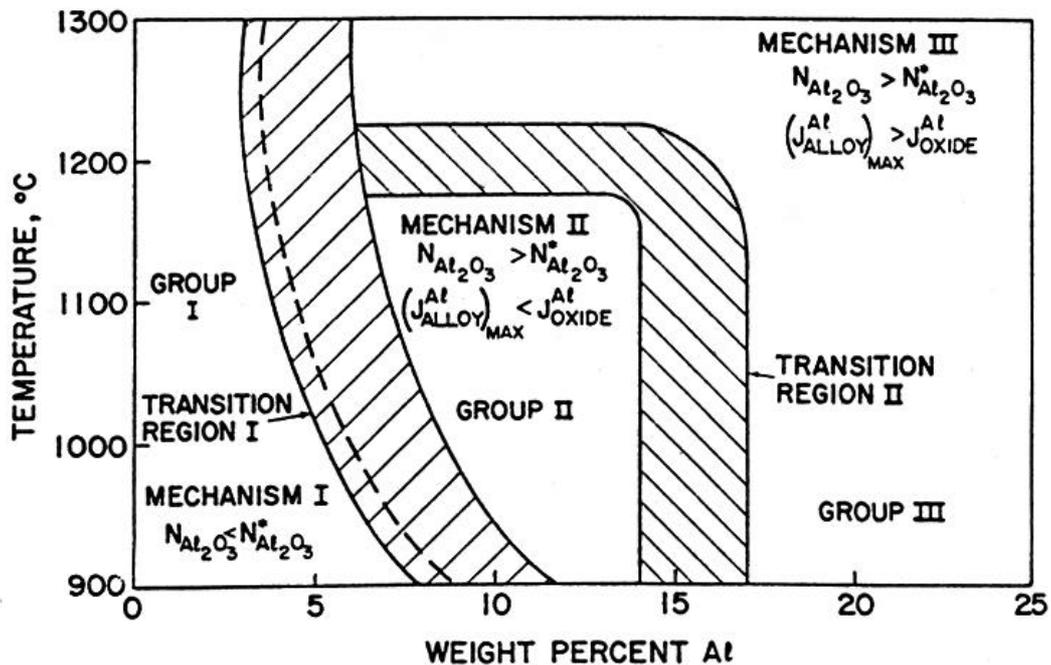


Bild 3.6 Schematische Darstellung der selektiven Oxidation von Ni-Al-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Al-Gehalt [Pet67].

### 3.2.2 Mikrostrukturelle Entwicklung der Oxidschicht

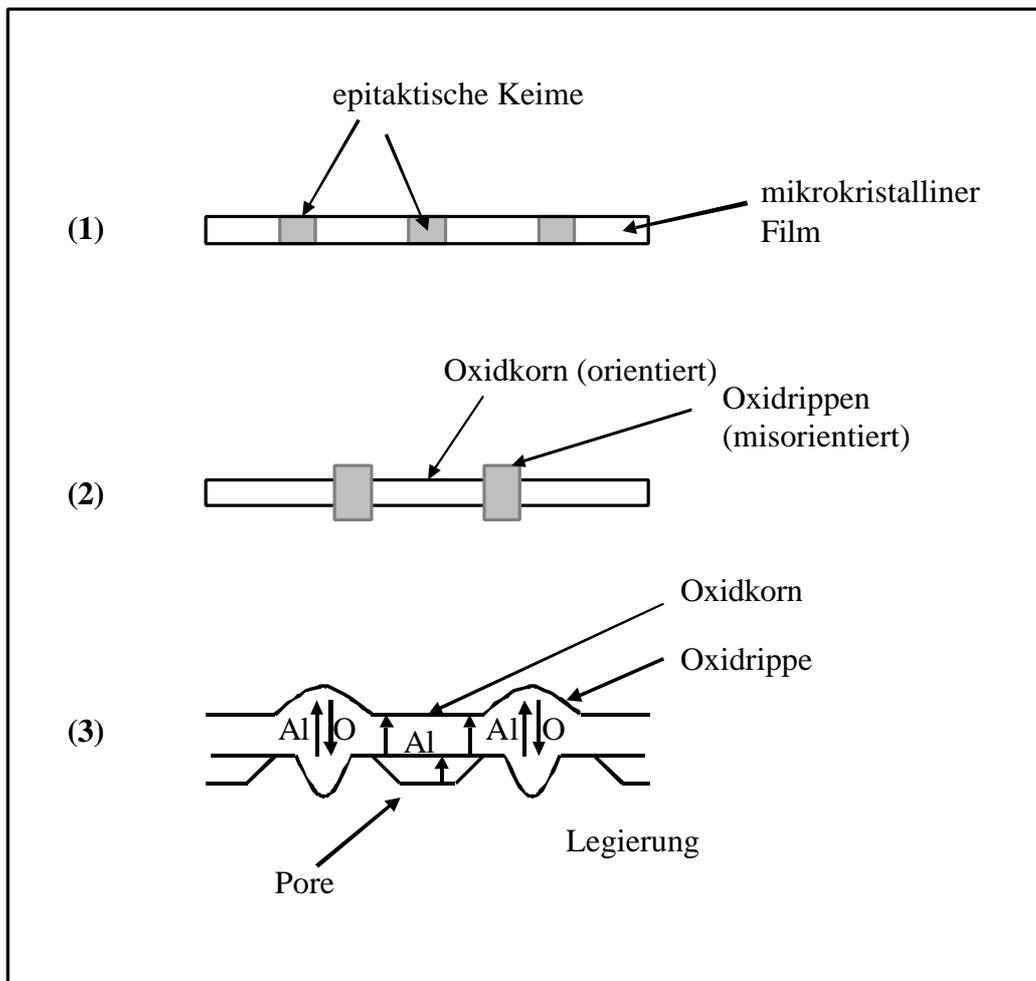
Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf  $\beta$ -NiAl hat eine sehr komplexe Struktur und weist einige Besonderheiten auf. Die Struktur der Schicht wird durch von *Hindam und Schmeltzer* [Hin80b] gemachte Untersuchungen genauer beschrieben. Die Beobachtungen stützen sich auf Oxidationsversuche an  $\beta$ -NiAl bei 1000-1300 °C.

Zu Beginn der Oxidation bildet sich ein mikrokristalliner Oxidfilm aus metastabilem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das bei 950 °C als  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  identifiziert wurde. Der ursprünglich homogene Film entsteht ausschließlich durch Sauerstoffeinwärtsdiffusion. Die Umwandlung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist mit einer Volumenreduktion von 10-15% verbunden. Dadurch reißt die Oxidschicht auf und aus den Rissen wächst neues Oxid heraus, dass in Form von Oxidrippen auf der Oberfläche zu beobachten ist. Die Schichtdicke der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist deshalb sehr schwankend. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen beweisen, dass die Rippen nach innen und nach außen wachsen. Die inneren Rippen entstehen auf Oxidkorngrenzen und machen ca. 10% der Oxidschichtdicke aus. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht weist eine hohe Dichte an Korngrenzen auf, welche sowohl Einwärts- als auch Auswärtsdiffusion erlauben. Auf der

ehemaligen Metalloberfläche liegen facettierte Poren vor, die koaleszieren können und große Mulden bilden. Beim Abkühlen treten dadurch teilweise Abplatzungen auf.

In Bild 3.7 ist der Prozess der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtbildung nach *Hindam und Schmeltzer [Hin80a,b]* zusammengefasst, der die folgenden drei Schritte beinhaltet:

- (1) Durch eine hohe Dichte an Korngrenzen im anfänglich gebildeten, mikrokristallinen Oxidfilm kann Sauerstoff eindiffundieren.
- (2) Durch Rekristallisation des dünnen Films entstehen zwei Arten von Körnern in der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, orientierte zwischen den Oxidrippen und misorientierte, polykristalline Oxidrippen.
- (3) Die Oxidrippen wachsen sowohl nach innen, als auch nach außen.



**Bild 3.7** Schematisches Modell des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstums auf  $\text{b-NiAl}$  nach *Hindam und Schmeltzer [Hin80 a,b]*.

*Doychak et al. [Doy89b]* kam anhand von Untersuchungen an NiAl Einkristallen zu ähnlichen Ergebnissen. Sie analysierten Proben nach der Oxidation bei Temperaturen zwischen 800-1200 °C. Ziel war es, das Anfangsstadium der Oxidation zu beobachten. Nach der Oxidation bei 800 °C bildet sich Ni-Spinell ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), der eine niedrigindizierte Orientierungsbeziehung zu  $\beta$ -NiAl aufweist. Während der Oxidation bei 1100 °C bildet sich zunächst  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus. Die Morphologie der Körner ist nadel- oder blättchenförmig (Whisker). Das Wachstum von Übergangs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist das Ergebnis von Diffusionsprozessen durch die Schicht, die von Kationenauswärtsdiffusion dominiert werden. Das erklärt auch die Struktur der Körner auf der Oberfläche.

*Yang et al. [Yan95]* untersuchten ausführlich die Orientierungsbeziehungen zwischen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und NiAl. Sie entsprechen der Bain Orientierungsbeziehung mit  $(001)_{\text{NiAl}} // (001)_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  und  $[100]_{\text{NiAl}} // [110]_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  und auf der (011) Oberfläche von NiAl  $(011)_{\text{NiAl}} // (\bar{1}11)_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  und  $[100]_{\text{NiAl}} // [110]_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ .

*Doychak et al. [Doy89a und c]* führten TEM-Untersuchungen an  $\beta$ -NiAl-Proben nach der Oxidation bei 1100 °C durch. Anhand der Beobachtungen konnte ein Modell der Struktur der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erstellt werden. Bedingt durch die Volumenreduktion im Oxid während der Phasenumwandlung zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  treten in der Schicht radiale Risse auf. In deren Basis werden kleine, äquiaxiale  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner gebildet, so dass der Riss wieder geschlossen wird (siehe Bild 3.8). In diesem Bereich erfolgt das weitere Wachstum durch Sauerstoffeinwärtsdiffusion und es entsteht neues Oxid an der Schichtunterseite (innere Rippen). Weitere Rippen entstehen entlang der grobkörnigen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner zwischen den Hauptrissen auf der Oberfläche (siehe Bild 3.8). Diese Rippen werden hauptsächlich durch Aluminiumauswärtsdiffusion gebildet. Somit ist das Wachstum der gesamten Schicht ein Resultat verschiedener Diffusionsprozesse entlang kurzer Diffusionswege (z.B. Korngrenzen). Das aus diesen Untersuchungen abgeleitete Modell für die Morphologie der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf NiAl ist in Bild 3.8 schematisch dargestellt.

---

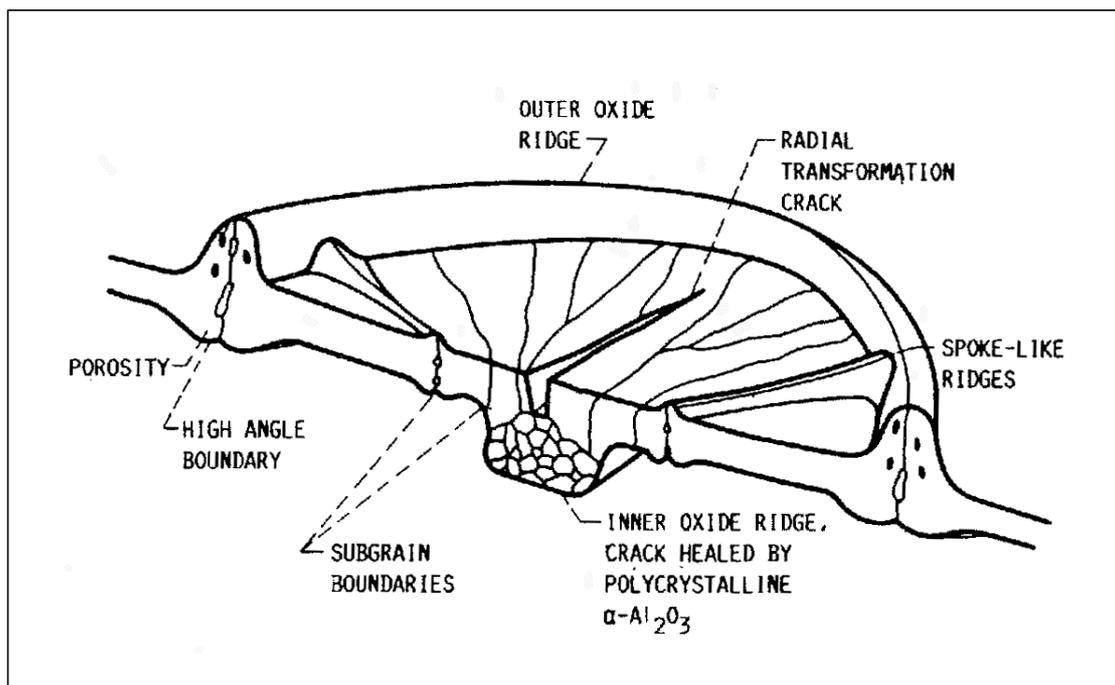


Bild 3.8 Schematische Darstellung der Struktur von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl nach Doychak et al. [Doy89c].

### 3.2.3 Wachstumkinetik der Oxidschicht auf $\beta\text{-NiAl}$

Das Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $\beta\text{-NiAl}$  verläuft sehr langsam. Pettit [Pet67] stellte fest, dass die Wachstumsrate drei Größenordnungen kleiner ist als bei reinem Nickel. Die Zeitabhängigkeit des Wachstums wurde in der bisherigen Literatur hauptsächlich als parabolisch bezeichnet ([Smi78], [Hut78], [Ryb89], [Rou93], [Bru92]).

Rybicki und Smialek [Ryb89] führten im Zuge der Untersuchung zur Phasenumwandlung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl auch thermogravimetrische Messungen durch. Sie beobachteten eine Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten. Bei Untersuchungen mit  $T < 1000\text{ °C}$  stellten sie fest, dass das Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nahezu durchgehend parabolisch einer Konstanten folgt. Bei  $1000\text{ °C}$  knickt die Wachstumskurve stark ab, man kann zwei Wachstumskonstanten ermitteln, für  $\theta$ - und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . In [Ryb89] findet sich außerdem eine Zusammenstellung verschiedener Untersuchungen zum Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl und NiCrAl-Legierungen (siehe Tab.3.1).

Brumm und Grabke [Bru92] beschreiben bei ihren Untersuchungen zur Phasenumwandlung während der Oxidation von NiAl, bei Temperaturen von  $700\text{-}1400\text{ °C}$ , eine diffusionskontrollierte Oxidation nach dem parabolischen Gesetz. Anhand der gewonnenen thermo-

gravimetrischen Daten erstellen sie einen Arrheniusplot für die Oxidation von NiAl für diesen Temperaturbereich, der in Bild 3.9 dargestellt ist. Die Phasenumwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  verursacht eine leichte Zunahme, die Umwandlung von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine starke Abnahme der Wachstumskonstanten.

Allerdings wiesen *Kumar et al.* [Kum74] bei ihren Untersuchungen an NiCrAl darauf hin, dass die Gesamtreaktion zwar diffusionskontrolliert abläuft, aber keiner strikten parabolischen Zeitabhängigkeit folgt. Vielmehr beschreibt die Kinetik eine kontinuierliche zeitliche Abnahme der Wachstumskonstanten. *Nicolas-Chaubet et al.* [Nic89] gehen anhand ihrer Untersuchungen an NiAl bei 1100 °C sogar von einer wechselnden parabolischen ( $t = 0 - 10 \text{ h}$ ) – linearen ( $t = 10 \text{ h} - 4 \text{ d}$ ) – parabolischen ( $t > 4 \text{ d}$ ) Zeitabhängigkeit des Wachstums aus.

*Lipkin et al.* [Lip97a] verfolgten das Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl während der Phasenumwandlung mit Hilfe der OFS. Dabei stellten sie fest, dass  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hauptsächlich lateral auf Kosten von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  wächst. Das Wachstum folgt dabei im Gegensatz zu den anderen Untersuchungen einer logarithmischen Zeitabhängigkeit.

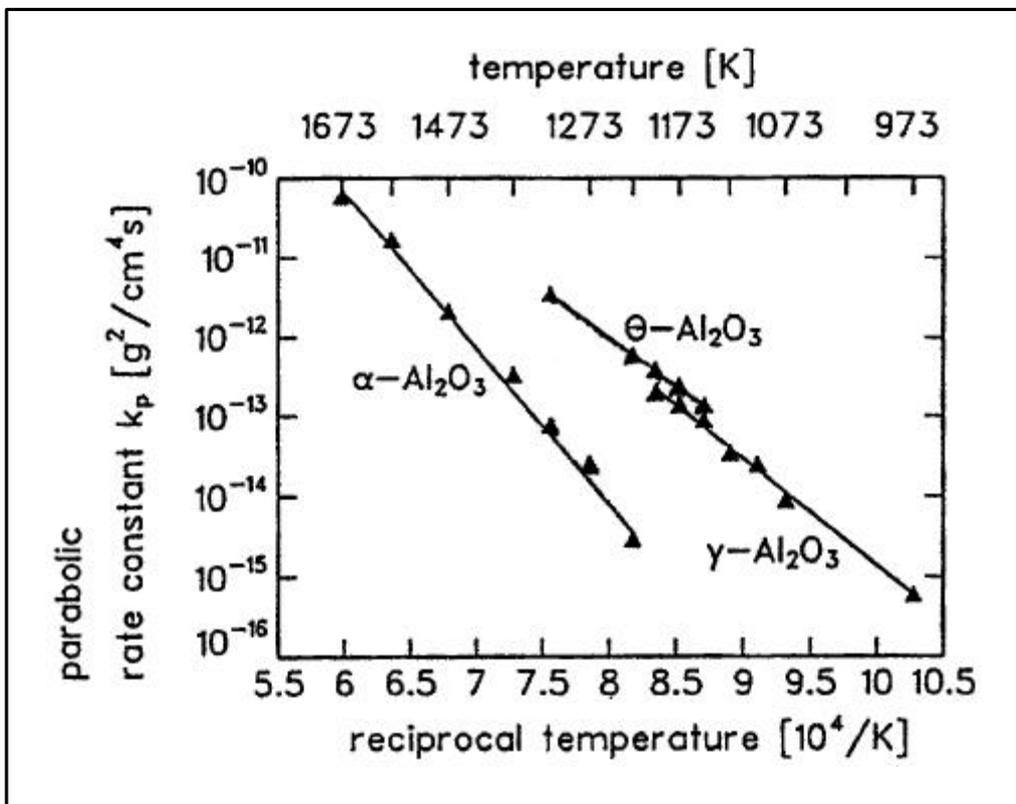


Bild 3.9 Auftragung der parabolischen Wachstumskonstante gegen die reziproke Temperatur (Arrheniusplot nach *Brumm und Grabke* [Bru93]).

Tab. 3.1 Zusammenstellung der Literaturwerte zur Wachstumskinetik von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf NiAl

Autoren	Material	Bedingungen	$k_p$ [g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s]
Rybicki, Smialek [Ryb89]	Ni47.2Al + Zr	geschliffen, Luft (100 h)	$3,67 \times 10^{-13}$
Doychak [Doy89b]	Ni47.2Al + Zr (100)	geschliffen, Luft (100 h)	$6,39 \times 10^{-13}$
	Ni47.2Al + Zr (100)	poliert, Luft (100 h)	$9,44 \times 10^{-13}$
Pettit [Pet67]	Ni42Al	geschliffen, Luft (20 h)	$3,72 \times 10^{-13}$
Smialek [Smi78]	Ni42Al	poliert, Luft (100 h)	$7,5 \times 10^{-13}$
Santoro et al. [San71]	Ni50.5Al	poliert, Luft (100)	$5,8 \times 10^{-13}$
Jedlinski, Mrowec [Jed87]	Ni52Al	poliert, O <sub>2</sub> (200 h)	$8,58 \times 10^{-13}$
	Ni52Al + Y	poliert, O <sub>2</sub> (200 h)	$4,58 \times 10^{-13}$
	Ni52Al (001)	poliert, O <sub>2</sub> (240 h)	$2,71 \times 10^{-13}$

### 3.2.4 Phasenumwandlung in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht

In Kapitel 3.2.2 wurde bereits auf die Phasenumwandlung hingewiesen, die während der Oxidation von  $\beta$ -NiAl in der Oxidschicht stattfindet. Durch die Volumenreduktion, die ca. 10-15%, abhängig von der Umwandlungssequenz, beträgt, treten in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht Spannungen auf. Nach Überschreiten einer kritischen Zugspannung reißt die Oxidschicht auf. Die weitere Entwicklung der Oxidschicht nach Abschluss der Phasenumwandlung erfolgt wie bereits unter Kapitel 3.2.2 ausführlich beschrieben [Doy89a]. Rybicki und Smialek [Ryb89] führten weitergehende Untersuchungen zur Phasenumwandlung bei der Oxidation von NiAl+Zr-Einkristallen durch. Sie beobachteten, wie auch Doychak et al. [Doy89a], dass sowohl bei 800 °C als auch bei 1100 °C  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als einzige metastabile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikation auftritt. Weiterhin fanden sie heraus, dass neugebildetes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Gas/Oxid-Grenzfläche entsteht. Das bei diesen Temperaturen metastabile Oxid ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird durch Auswärtsdiffusion von Aluminiumkationen gebildet. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Pint [Pin97b] bei der Untersuchung von NiAl-Material, in das verschiedene Oxidpartikel dispergiert wurden nach der Oxidation bei 1100 °C.

Yang et al. [Yan95] identifizierten nach der Oxidation bei 950 °C die zunächst gebildete Blättchenstruktur von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausschließlich als  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Außerdem fanden sie heraus, dass bei dieser Temperatur die Phasenumwandlung nur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stattfindet. Die

Zwischenphase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde nicht beobachtet. Außerdem konnte anhand von Querschnittsproben bewiesen werden, dass die Keimbildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Metall-Oxid-Grenzfläche beginnt und nicht an der Gas-Oxid-Grenzfläche, wie in früheren Untersuchungen angenommen ([Doy89a], [Ryb89]).

In verschiedenen Untersuchungen wurde zusätzlich der Einfluss ternärer Elemente auf die Phasenumwandlung untersucht. *Brumm und Grabke [Bru92]* beobachteten bei ihren Untersuchungen an NiCrAl-Legierungen, dass Chrom die Umwandlung zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  begünstigt. Das Auftreten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keimen auf der MOI erleichtert die Keimbildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Pint et al. [Pin97b]* fanden heraus, dass allgemein größere Ionen (Y, Zr, La, Hf) die Phasenumwandlung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verlangsamen und ein kleineres Ion, wie Ti, die Phasenumwandlung beschleunigt.

### 3.2.5 Die Entstehung von Poren durch die Oxidation von NiAl

Bei der Oxidation von undotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bildenden Verbindungen entstehen oft Poren auf der Metall/Oxid-Grenzfläche (MOI-Metal-Oxide-Interface) ([Kum74], [Hin80b], [Smi78], [Doy89b], [Bru93], [Yan95]). Bereits *Kumar et al. [Kum74]* erkannten, dass bei der Oxidation von NiAl-Legierungen Grenzflächenporen entstehen. Sie konnten aber auch zeigen, dass schon geringe Mengen an REE (Rare Earth Element), wie z.B. Yttrium, erheblich zur Verringerung der Porosität an der Grenzfläche beitragen. In diesem Fall kommt es zur Bildung stabiler Oxidteilchen, die eine verstärkte Al-Diffusion blockieren und damit die Porenbildung verhindern. *Brumm und Grabke [Bru93]* und *Pint [Pin97a]* bestätigten diese Beobachtungen. *Kumar et al. [Kum74]* beobachteten, dass die Poren in der Nähe der MOI durch die selektive Oxidation von Al gebildet werden. Diese werden durch eine schnellere Rückdiffusion von Ni(Cr) gegenüber der Al-Diffusion gebildet. Das Wachstum der Poren erfolgt durch Anlagerung zusätzlicher Leerstellen. Die Poren wandern einwärts mit der MOI in die metallische Matrix.

Untersuchungen von *Hutchings et al. [Hut81]* an NiAl-Proben sollten Aufschluss über den Mechanismus der Porenbildung geben. Da im Gegensatz zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht durch Einwärtsdiffusion von  $\text{O}_2$  wächst, kann die Porenbildung durch Leerstelleninjektion theoretisch ausgeschlossen werden. Die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist mit der Einführung von Leerstellen im Metall verbunden. Bei  $\text{O}_2$  als diffundierende Spezies reagiert Al mit  $\text{O}_2$  an der MOI. Das führt zu einer positiven Volumenänderung. Die MOI kann als Leerstellensenke fungieren.

---

Die Porenentwicklung ist eng mit der Defektstruktur von NiAl verbunden. NiAl hat eine hohe Defektdichte, bedingt durch die niedrige Bildungsenergie [Fra73]. Für das Porenwachstum ist die gleiche Anzahl an Ni- und Al-Leerstellen notwendig. Bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung von NiAl ergeben sich unterschiedliche Zustände. Bei Al-reichem Material erzeugt die Entfernung eines Al-Atoms eine konstitutionelle Ni-Leerstelle. Mit steigendem Ni-Gehalt erzeugt ein entferntes Al-Atom eine Al-Leerstelle. Eine instabile Situation ergibt sich, wenn die Anzahl besetzter Ni-Plätze die Anzahl besetzter Al-Plätze übersteigt. Nickel wird seine Gitterplätze verlassen und auf Al-Plätze wandern, bis das Verhältnis ausgeglichen ist. Dadurch stellt sich gleichzeitig ein Gleichgewicht an Al- und Ni-Leerstellen ein.

Als weitere Möglichkeit, das Auftreten von Leerstellendefekten zu erklären, wird ähnlich wie bei Kumar et al. [Kum74] auch bei Hutchings et al. [Hut81] der Kirkendall-Effekt (siehe Kapitel 2.4.2) angeführt. Al wird unabhängig von der Zusammensetzung bevorzugt oxidiert, Ni wandert zurück in das Legierungsinere. Das erzeugt einen Leerstellenfluss, um die unterschiedlichen Diffusionsraten von Ni und Al zu kompensieren. Der Diffusionskoeffizient von NiAl ist von der Zusammensetzung abhängig. In Ni-reichem NiAl diffundiert Ni bevorzugt. Bei Al-Überschuss dominiert die Al-Diffusion. Das bedeutet, dass in Al-reichem Material Leerstellen in die Legierung wandern, bei Ni-reichem Material verstärkt an die Grenzfläche. Der verstärkte Leerstellenfluss zur Grenzfläche ist mit einer erhöhten Porenentwicklung verbunden.

Die Vermutung, dass Porenbildung durch Leerstelleninjektion stattfindet, griffen auch Hindam und Schmeltzer [Hin80] auf. Eine genaue Erklärung für die Poren gibt es nicht, nur die Vermutung, dass die Grenzfläche als Leerstellensenke wirkt. Smialek [Smi78] geht von Porenbildung durch selektive Oxidation von Aluminium (Kirkendall-Effekt) aus. Bei Brumm und Grabke [Bru93] findet man ebenfalls eine Zusammenstellung dieser verschiedenen Möglichkeiten der Porenbildung.

---

### 3.2.6 Aluminiumverbrauch/ Aluminiumverarmung durch die Oxidation von NiAl

Bedingt durch die selektive Oxidation von NiAl wandert das unedlere Al zur Oxidbildung an die Metalloberfläche bzw. zur Metall/Oxid-Grenzfläche. Dadurch kommt es in der Legierung zu einer Verarmung an Aluminium.

Ausgehend von den Diffusionsuntersuchungen von *Shankar und Seigle* [Sha78] berechneten *Brumm und Grabke* [Bru93] die Profile der Al-Konzentration nach der Oxidation von polykristallinem NiAl von 900 bis 1200 °C. Dabei nehmen sie einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und eine konstante Oberflächenkonzentration an [Cra75]. Sie zeigten, dass unter diesen Voraussetzungen der Aluminiumverbrauch einer parabolischen Zeitabhängigkeit folgt. Aus der Integration der ortsabhängigen Al-Profile lässt sich die aus der Legierung diffundierte Menge Al berechnen. Diese Menge ist proportional zu  $\sqrt{t}$  (t-Oxidationszeit). Aus den Berechnungen zum Al-Verdampfungsdruck [Bru93] geht hervor, dass bei  $T < 1100$  °C die Al-Verdampfung zur Oxidbildung nicht ausreicht. Einen wesentlichen Anteil zur Al-Diffusion liefert bei diesen Temperaturen die Oberflächendiffusion. Bei  $T > 1100$  °C ist die Aluminiumverdampfung hoch genug, das heißt die Oxidbildung wird durch Poren auf der Grenzfläche nicht behindert.

Nach einer schnellen Abkühlung während des Oxidationsprozesses wird der verarmte Zustand eingefroren, und es ist möglich, die Verarmung durch Messungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (Mikrosonde) zu bestimmen. *Bobeth et al.* [Bob95] führten solche Messungen an NiAl-Einkristallen durch, die bei 950 °C oxidiert wurden. Zur Interpretation der Messungen berechneten sie die Profile der Al-Konzentration mit einer für binäre Legierungen modifizierte Boltzmann-Matano-Analyse [Cra75]. Aus dem Vergleich der gemessenen und berechneten Profile, lässt sich unter der Annahme parabolischen Wachstums der konzentrationsabhängige Interdiffusionskoeffizient bestimmen. Die Ergebnisse zeigten, dass es Abweichungen vom parabolischen Wachstum gibt, da das zeitweise Auftreten von metastabilen Aluminiumoxidphasen zur Änderung der Transportprozesse führt. Die so ermittelten Aluminiumprofile lassen sich nicht auf der Basis der Diffusionsdaten von *Shankar und Seigle* [Sha78] (siehe Bild 3.3) verstehen. *Bobeth et al.* [Bob95] ermittelten niedrigere Diffusionskoeffizienten, und das starke Minimum nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung konnte nicht bestimmt werden.

---

---

### 3.2.7 Einfluss der Orientierung auf die Oxidation von NiAl

Der Einfluss der kristallographischen Orientierung der Oberfläche auf das Oxidationsverhalten von NiAl wurde bislang noch nicht systematisch untersucht und beschrieben. Allerdings gibt es einige Untersuchungen, die im Folgenden vorgestellt werden.

*Doychak et al. [Doy89b]* beobachteten bei unterschiedlichen Orientierungen unterschiedliches Schichtwachstum. Aus der Tatsache, dass die Oxidschicht auf (110) und (111) Oberflächen dicker als auf (001) und (012) Oberflächen ist, schlossen sie auf unterschiedliche Oxidationsraten, die von der von der Orientierung der oxidierten Oberfläche abhängen.

*Roux et al. [Rou93]* untersuchten den Einfluss der Oberflächenorientierung und fanden ebenfalls unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten und verschiedene Morphologien der Schicht. Auf der (100)-Oberfläche war die Oxidation am langsamsten. Die Kinetik ist um den Faktor zwei kleiner als bei den anderen untersuchten Orientierungen. Die (110)-Oberfläche ist die dichtest gepackte Ebene von NiAl, die Oxidationskinetik ist nicht ideal parabolisch, aber abnehmend mit der Zeit. Die (111)-Oberfläche, deren Struktur durch eine relativ lockere Bindung zwischen den Atomen gekennzeichnet ist, oxidiert parabolisch und die Schicht haftet sehr schlecht. Von den untersuchten Oberflächen, ist die (100) diejenige, auf der als erstes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet wird. *Roux et al. [Rou93]* stellten fest, dass die Struktur der Oberfläche die Korngröße der Oxidschicht, die Haftung und die Dauer der Phasenumwandlung beeinflusst.

Im Gegensatz dazu beobachteten *Jedlinski und Mrowec [Jed87]* bei höheren Temperaturen anhand ihrer thermogravimetrischen Untersuchungen an NiAl-Einkristallproben Wachstumsgeschwindigkeiten, die nahezu unabhängig von der Orientierung sind.

### 3.2.8 Einfluss der Zusammensetzung auf die Oxidation von NiAl

Bislang gibt es keine systematischen Untersuchungen über die Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von der genauen Zusammensetzung von NiAl-Legierungen. Es liegen allerdings einige Arbeiten vor, die in diesem Abschnitt zusammengefasst werden sollen.

*Hutchings und Loretto [Hut78]* führten thermogravimetrische Untersuchungen an NiAl-Proben mit Ni-Gehalten von 45,5-60 at% bei 900 °C durch. Ein abnehmender Al-Gehalt in der Legierung hat eine Abnahme der Al-Oberflächenkonzentration zur Folge. Dadurch nimmt die Wachstumsrate ab. Wird die Al-Konzentration so stark abgesenkt, dass die Bildung von NiO stabilisiert wird, steigt die Oxidationsgeschwindigkeit. Es zeigte sich, dass die Oxidationsrate bei NiAl durch die Oberflächenkonzentration bestimmt wird. Bei 900 °C führt die Bildung der anfänglich schnell wachsenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (Übergangsoxide) zu einer Al-

---

Verarmung. Das hat zur Folge, dass NiO oder Ni-Spinell stabilisiert werden und eine gemischte Oxidschicht vorliegt.

*Doychak et al. [Doy89c]* untersuchten den Einfluss des Al-Gehalts auf die isotherme und zyklische Oxidation im nickelreichen Bereich. Die Wachstumskinetik nimmt mit abnehmenden Al-Gehalt zu. Es konnte keine direkte Korrelation zwischen Zusammensetzung und Wachstumskinetik bestimmt werden. Allerdings stellten sie fest, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Wachstum und Morphologie besteht, was auf Diffusion auf kurzen Diffusionswegen (Korngrenzen) schließen lässt.

*Brumm und Grabke [Bru93]* führten Untersuchungen an polykristallinem Material mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durch. Dabei stellten sie fest, dass bei Ni-reichem Material Ni-Diffusion dominiert, bei Al-reichem Material Al-Diffusion vorherrscht. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Konzentrationen werden erläutert. Bei Ni-Überschuss kommt es zur Al-Verarmung bei der Bildung der Aluminiumoxidschicht, die durch eine schnelle Ni-Diffusion in die Probe verursacht wird. Der Verlust an Nickel nahe der Grenzfläche begünstigt die Porenbildung auf der Grenzfläche (siehe Kapitel 3.2.5).

### **3.2.9 Mechanische Spannungen in $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf b-NiAl**

Die klassische Methode zur Bestimmung von mechanischen Spannungen in Keramiken bietet die Röntgenbeugung (*[Noy87]*, *[Sar97]*). Die von *Ma und Clarke [Ma93]* ausführlich beschriebene optische Fluoreszenzspektroskopie (OFS) erlaubt Messungen der lokalen mechanischen Spannungen an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Das ist durch eine hohe laterale Auflösung (2-3  $\mu$ m), den geringen apparativen Aufwand und die geringe Messdauer relativ einfach möglich. Die Beschreibung der genauen Funktionsweise dieser Methode erfolgt in Kapitel 4.4.4.

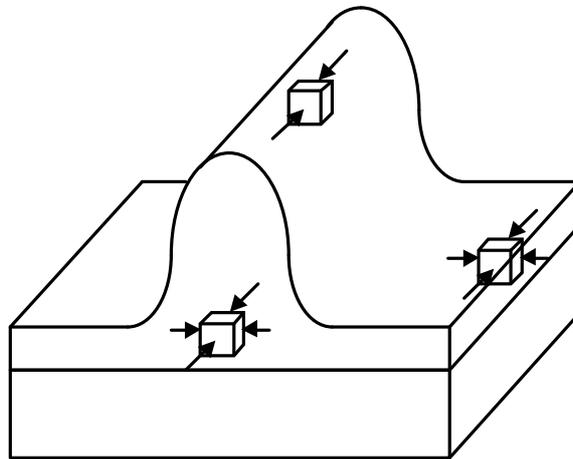
*Lipkin und Clarke [Lip96]* untersuchten mechanische Spannungen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten an verschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bildenden Legierungen. Dabei stellten sie fest, dass in den  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten starke Druckspannungen vorliegen, die für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf NiAl zwischen -3 und -4 GPa liegen.

*Hollatz et al. [Hol97]* führten Untersuchungen zur Spannungsentwicklung in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf NiAl mit Hilfe der OFS durch. Die Autoren beobachteten starke lokale Schwankungen von ca. 1 GPa in der Schicht. Als Hauptgrund für diese Schwankungen wird die ungleichförmige Morphologie der Oxidschicht (Oxidrippen) angeführt. Weitere Möglichkeiten sind laterales Oxidwachstum an Oxidkorngrenzen, Spannungsabbau durch korngrenzendiffusions-

---

gesteuertes Kriechen (Coble-Kriechen), Korngrenzengleiten und Schichtkrümmung. Diese verschiedenen Komponenten können lateral oder senkrecht zur Grenzfläche wirken.

Laterales Oxidwachstum kann Wachstumsspannungen induzieren, welche die Restspannungen erhöhen. Coble-Kriechen ist ein durch Korngrendiffusion geprägter Kriechvorgang, der durch anisotrope Spannungszustände hervorgerufen wird um Spannungen abzubauen. Dieser Vorgang ist an einen bestimmten Temperaturbereich von ca. 900-1200 °C gebunden. Wird diese Temperatur unterschritten, so kann ein Spannungsabbau durch Aufwölben (Wrinkling) der Oxidschicht stattfinden.



**Bild 3.10** Darstellung der Spannungszustände an einer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidrippe.

Die Unebenheiten, die bei der Oxidation von NiAl durch die Oxidrippen gegeben sind (siehe Bild 3.8), repräsentieren einen einachsigen Spannungszustand in Richtung der Rippenachse (siehe Bild 3.10). *Hollatz et al. [Hol97]* führten dazu Finite-Elemente Berechnungen durch, die verschiedene Spannungen im Einflussbereich der Oxidrippen verdeutlichen.

Die Variationen der Spannungen sind an Peakverbreiterungen im Fluoreszenzspektrum zu erkennen, wobei bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl die Verbreiterung durch laterale Spannungsvariationen hervorgerufen wird. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf FeCrAl liegen vertikale Spannungsvariationen vor. Bei hohen Temperaturen werden Spannungsvariationen durch laterales Oxidwachstum, Spannungsabbau und thermische Spannungen hervorgerufen, bei niedrigen Temperaturen durch die Morphologie der Oxidschicht (Whisker, Nadeln, Rippen, Risse).

Untersuchungen von *Lipkin et al. [Lip97b]* befassten sich mit der Spannungsentwicklung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl-Einkristallen bei 1100 °C. Die Autoren stellten fest, dass die Spannungen nach einer Übergangsphase (Phasenumwandlung) nahezu unabhängig von der Oxidationszeit sind. Den größten Teil der Restspannungen machen thermische Spannungen aus, aber auch Phasenumwandlungsspannungen und Wachstumsspannungen können entstehen (siehe Kapitel 2.3.1). Wie *Hollatz et al. [Hol 97]* kamen auch sie zu dem Schluss, dass zusätzlich Prozesse stattfinden, die zur Spannungsrelaxation führen können.

### 3.3 Zielsetzung der Arbeit

Die vorangegangene Zusammenstellung bisheriger Untersuchungen macht deutlich, dass schon ein erhebliches Wissenspotential zur Hochtemperaturoxidation von intermetallischen  $\beta$ -NiAl vorhanden ist. Allerdings gibt es aufgrund des komplexen Oxidationsverhaltens noch weitere offene Fragestellungen. Diese beinhalten unter anderem:

- die Änderung der Wachstumskinetik durch die Phasenumwandlung,
- die genaue Phasenzusammensetzung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht im Anfangsstadium der Oxidation, vor allem die Unterscheidung von  $\gamma$ - und  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- den genauen Mechanismus der Porenbildung,
- Fragen zur Beeinflussung der Haftung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf undotiertem NiAl,
- den Einfluss der Oberflächenorientierung,
- und den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Oxidation.

Als Probenmaterial werden undotierte hochreine NiAl-Einkristalle definierter Zusammensetzung mit Al-Konzentrationen von 47-53 at% hergestellt. Die einkristallinen Proben werden in drei ausgewählten Oberflächenorientierungen (100, 110 und 111) präpariert. Durch die Untersuchung von Einkristallen werden Korngrenzeneffekte, die das Oxidationsverhalten zusätzlich beeinflussen würden, ausgeschlossen. Die Oxidation soll an polierten Oberflächen bei 1100 °C an Luft und reinem Sauerstoff für verschiedene Zeiten durchgeführt werden. Die Temperatur ist so gewählt, dass die Phasenumwandlung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht im Anfangsstadium ( $t < 10$  h) abgeschlossen ist. Dieser Zeitraum gibt dennoch die Möglichkeit, die Phasenumwandlung in die Untersuchungen mit einzuschließen.

---

Die Ursachen für die Bildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf NiAl und ihre Morphologie sind ausreichend bekannt (siehe Kapitel 3.2.1/3.2.2). Bei der Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $\beta$ -NiAl treten in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse auf (siehe Kapitel 3.2.3). Sie reichen von der Bestimmung einer parabolischen ([Ryb89], [Bru92]), nahezu parabolischen [Kum74] bis hin zu einer linearen Zeitabhängigkeit [Nic89] des Wachstums. Es kommt hinzu, dass gerade die Übergangsphase der Oxidation in der metastabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen auftreten, nicht klar definiert ist. Da in der Oxidschicht schon relativ früh  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auftritt [Lip97a], ist es schwierig, die Wachstumsgeschwindigkeiten von  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  voneinander zu trennen [Pin95].

Mit Hilfe sehr empfindlicher TGA-Messungen soll die Entwicklung der Wachstumskinetik bei 1100 °C untersucht werden.

Bei der Analyse der Phasenumwandlung ist die Phasenzusammensetzung der Oxidschicht bisher unterschiedlich beschrieben worden. Yang *et al.* [Yan95] schlagen vor, dass die Phasenumwandlung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft, ohne dass  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dazwischen gebildet wird. Doychak *et al.* [Doy89b] fanden, dass folgende Sequenz der Phasenumwandlung für ihre untersuchten Oxidationsbedingungen eingehalten wird:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese unterschiedlichen Ergebnisse können auf der Schwierigkeit beruhen, beide metastabilen Phasen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit (siehe Kapitel 3.1.3) zu unterscheiden.

Mit Hilfe der Elektronenbeugung und der optischen Fluoreszenzspektroskopie (OFS) soll die Phasenzusammensetzung nach der Oxidation bei 1100 °C für verschiedene Zeiten ermittelt werden. Beim Vergleich mit anderen Arbeiten ist zu beachten, dass die Phasenzusammensetzung der Oxidschicht stark von der Temperatur abhängig ist [Bru92].

Mikrostrukturelle Untersuchungen zur Morphologie der Oxidschicht sowie der Metall/Oxid-Grenzfläche nach verschiedenen Oxidationszeiten erfolgen mittels licht- und elektronenmikroskopischer Methoden (REM und CTEM). Darin eingeschlossen sind Untersuchungen zur Porenbildung auf der ehemaligen Metalloberfläche, die typisch für die Oxidation von undotierten NiAl-Legierungen ist. Eine interessante Fragestellung ist ein möglicher Zusammenhang zwischen der NiAl-Zusammensetzung und der Porenentwicklung. Durch die Änderung der Diffusionseigenschaften von NiAl nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung [Sha78] sind durch unterschiedliche Transporteigenschaften auch Veränderungen in der Porosität möglich.

---

Für die Bildung einer Oxidschicht auf NiAl ist der Verbrauch von Aluminium notwendig, der einen Al-Konzentrationsgradienten in der Legierung aufbaut. Ausgehend von Diffusionsuntersuchungen von *Shankar und Seigle [Sha78]* und den Oxidationsversuchen von *Bobeth et al. [Bob95]* an stöchiometrischen NiAl soll die Veränderung der Al-Verarmung bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von NiAl untersucht werden. Dazu werden mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) Linienmessungen der Aluminiumkonzentration in Abhängigkeit zum Abstand von der Grenzfläche durchgeführt. Mit Hilfe einer modifizierten Boltzmann-Matano-Analyse *[Bob95]* werden die so erhaltenen Profile angeglichen. Daraus ist die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten für verschiedene Zusammensetzungen und die Diskussion einer eventuellen Abhängigkeit von der Al-Konzentration möglich.

Die Untersuchung der Spannungsentwicklung in der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit der optischen Fluoreszenzspektroskopie bilden eine wichtige Ergänzung zum Gesamtbild der Oxidation von  $\beta$ -NiAl.

Ausgehend von den verschiedenen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von NiAl (Wachstumskinetik, Morphologie, Phasenumwandlung, Porenbildung, Al-Verbrauch, Spannungsentwicklung) sollen mögliche Zusammenhänge herausgearbeitet werden, um ein umfassendes Modell der Oxidation von  $\beta$ -NiAl zu erstellen. Dabei steht der Einfluss der Oberflächenorientierung und der Legierungszusammensetzung auf die oben genannten Eigenschaften, während der Oxidation von undotierten  $\beta$ -NiAl-Einkristallen, im Vordergrund.

---

## 4 Probenmaterial, Probenpräparation und experimentelle Methoden

### 4.1 Herstellung der NiAl-Einkristalle

Die stöchiometrischen Einkristalle wurden am MPI für Metallforschung Stuttgart mit Hilfe der Zonenschmelzmethode hergestellt. Hierzu wird ein polykristalliner Stab senkrecht zur Stabachse mit Hilfe einer induktiven Heizung aufgeschmolzen. Das flüssige Material wird aufgrund der Oberflächenspannung am festen Rand gehalten. Bewegt man die Heizung entlang der Stabachse, erstarrt bei richtiger Parameterwahl das Material hinter der Schmelzzone als Einkristall [Haa94].

Die Herstellung der nichtstöchiometrischen Einkristalle erfolgte am MPI für Eisenforschung GmbH Düsseldorf. Dabei zeigte sich, dass die Qualität der Einkristalle von der Zusammensetzung abhängig ist. Bei stöchiometrischem und Ni-reichem Material sind die Einkristalle nahezu poren- und lunkerfrei [Scha00].

Das Al-reiche Material erwies sich schon bei der Herstellung des Gussrohlings als schwierig. Der Rohling musste abermals aufgeschmolzen werden, da der höhere Al-Gehalt das Material versprödete. Der Rohling zerbrach nach der ersten Herstellung. Bei den Aufschmelzexperimenten zeigte sich, dass aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Aluminium, ca. 1 at% des Aluminiumanteils abdampfen kann. Sowohl der Gussrohling als auch der gezogene Einkristall wiesen viele Poren und Lunker auf. Bei einer röntgenographischen Überprüfung der Oberflächenorientierung wurde festgestellt, dass der Al-reiche Kristall Kleinwinkelkorn-grenzen aufweist, die zum oberen Ende des Kristalls noch zunehmen.

Die Homogenität der Einkristalle ist von der Zusammensetzung abhängig [Köt95]. Sie geht mit steigender Abweichung der Zusammensetzung von der Stöchiometrie verloren. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der ESMA (siehe Abschnitt 4.4.3) überprüft. Der Aluminiumgehalt variiert bei nichtstöchiometrischen Proben um ca. 1-2 at% über die Länge des Einkristalls.

Die mittlere Zusammensetzung und weitere Verunreinigungen wurden mittels chemischer Analytik ermittelt und in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

---

Tab. 4.1 Chemische Zusammensetzung der NiAl-Einkristalle

	Al (wt%)	Ni (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	S (µg/g)
NiAl (Nr.68)*	31,7	68,1	0,0016	≤ 0,0005	≤ 0,001	≤ 0,001	5±1,8
NiAl (Nr.31)*	31,7	68,8	≤ 0,005	0,0020	≤ 0,002	≤ 0,001	4±1,6
NiAl (Al-S1)#	32,3	67,7	≤ 0,005	≤ 0,0005	≤ 0,002	≤ 0,001	5±3,0
NiAl (Al-S2)#	30,2	69,9	≤ 0,005	≤ 0,0010	≤ 0,002	≤ 0,001	6±1,0
NiAl (Dü-1)†	27,8-29,0	70,0-70,9	0,0075	<0,0005	0,0005	0,0015	7±2,0
NiAl (Dü-2)†	35,6	64,0	0,047	<0,0005	<0,0005	0,0056	6±2,0

\* Einkristalle vom MPI für Metallforschung Stuttgart

# Einkristalle von der Fa. Al-Service, Ludwigsburg

† Einkristalle vom MPI für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf  
(schwankende Konzentrationen für Al und Ni)

## 4.2 Probenpräparation vor der Oxidation

Von den Einkristallstäben wurden Scheiben mit einer Dicke von 0,7-1,7 mm mit der Funkenerosionsmethode heruntergeschnitten. Vor dem Schneiden wurden die Kristalle auf ein Goniometer geklebt und mittels Röntgenbeugung orientiert. Die herzustellenden Oberflächenorientierungen waren (100), (110) und (111). Die Orientierung konnte mit einem Fehler von 0,5° genau eingestellt werden. Die Probenscheiben wurden parallel zu den Ebenen geschnitten.

Vor den Oxidationsexperimenten mussten die Proben gereinigt und die Oberfläche vorbereitet werden. Dazu kamen metallographische Methoden zum Einsatz. Als erstes war ein Abschleifen der Oberflächen um mindestens 100 µm erforderlich, um damit die Verformung und die entstandenen Verunreinigungen durch den funkenerosiven Prozess zu eliminieren. Die Probendicke reduzierte sich dadurch auf 0,5-1,5 mm. Geschliffen wurde zunächst mit Siliziumkarbid bis 1200 (Stuers Standard DIN 69176) und zum Abschluss mit Diamantschleifsteinen (ebenfalls 1200). Zum Polieren der Oberfläche wurden abnehmend Diamantpolierpasten mit 6 µm, 3 µm und 1 µm Körnung verwendet. Zwischen jedem Schleif- und Polierschritt war eine gründliche Reinigung der Probe erforderlich. Um die Schleif- bzw.

Polierrückstände restlos zu entfernen, hat sich die Reinigung im Ultraschallbad mit Aceton bewährt. Nach der Endpolitur mit 1 µm-Diamantpaste und einer abschließenden Reinigung wurde die Probe solange unter dem optischen Mikroskop mit Aceton abgewischt, bis keine Lösungsmittelflecken mehr erkennbar waren. Dieser Prozess ist äußerst wichtig, da durch organische Rückstände nachweislich Abplatzungen während der Oxidation erfolgen [Tol98]. Beim metallographischen Schleifen und Polieren erhöht sich die Abweichung von der exakten Oberflächenorientierung. Sie wurde röntgenographisch bestimmt und lag je nach Oberfläche zwischen  $0,5-1,5 \pm 0,5^\circ$ .

### 4.3 Oxidationsexperimente

Die Oxidationsexperimente erfolgten bei 1100 °C hauptsächlich an Luft. Dafür wurden ein Muffelofen und ein darin enthaltener Glühkasten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1100 °C vorgeheizt. Die Proben wurden im Glühkasten oxidiert, um den Einfluss eventuell auftretender Verunreinigungen im Ofen auszuschließen.

Die Aufheiz- und Abkühlzeit der Proben betrug ca. 1-2 min. Die variierenden Versuchsparameter waren die Oberflächenorientierung, die Probenzusammensetzung und die Oxidationszeit (von 1-150 h).

Auf weitere Oxidationsexperimente mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird in Abschnitt 4.4.1 genauer eingegangen.

## 4.4 Experimentelle Methoden

### 4.4.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) lässt sich die Massenänderung einer Probe während eines Zeitintervalls bei einer bestimmten Temperatur kontinuierlich messen [Gra94]. Aus der bestimmten Massenänderung als Funktion der Oxidationszeit kann die Wachstumskinetik ermittelt werden. Nach Gleichung 2.8 ergibt sich die parabolische Wachstumskonstante nach folgendem Zusammenhang:

$$k_p = \left( \frac{\Delta m}{A} \right)^2 / t. \quad (4.1)$$

---

Bei der Hochtemperaturoxidation metallischer Verbindungen kommt es in der Regel zu einer Massenzunahme, aufgrund der Bildung einer externen Oxidschicht oder durch innere Oxidation.

### **Versuchsaufbau**

Die TGA-Messungen erfolgten in einer am MPI für Metallforschung Stuttgart gebauten Apparatur, in die eine elektronische Mikrowaage der Fa. Cahn D200 und ein vertikaler Ofen eingebaut wurden. Die Waage erlaubt Messungen mit einer Empfindlichkeit von 0,1 µg und einer maximal messbaren Massenänderung von 150 mg (bzw. 750 mg <sup>\*1</sup>). Bild 4.1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage.

Der Versuchsaufbau besteht größtenteils aus einem Glasrohrsystem. Der sich im Ofen befindliche Teil besteht aus SiO<sub>2</sub>-Glas, bedingt durch die hohe Versuchstemperatur. Die Proben werden im Probenraum an SiO<sub>2</sub>-Glasfäden aufgehängt.

Die Temperaturunterschiede im Glasrohr führten dazu, dass die Proben an den Glasfäden in Schwingungen versetzt wurden, was die Messungen erheblich störte. Dieses Problem konnte durch zwei Maßnahmen eingeschränkt werden <sup>\*2</sup>. Das Gas wurde außerhalb des Probenraums in den Ofen eingeleitet und vorgeheizt. Der wellenförmige Glaseinsatz, auch „baffle“ genannt, minimiert Wärmekonvektionen und verhindert Gasturbulenzen im vertikalen Glasrohr [Bro88].

Die gesamte Apparatur ist an ein Vakuum- und Gaseinlass-System angeschlossen. Dadurch lassen sich definierte Atmosphären einstellen.

---

<sup>\*1</sup> Anmerkung: An der Mikrowaage stehen zwei Probenaufhängungen zur Verfügung (Loop A und B). Diese unterscheiden sich in der maximal messbaren Massenänderung und durch ihre Empfindlichkeit. So kann mit Loop A eine maximale Änderung von 150 mg mit einer Empfindlichkeit von 0,1µg bestimmt werden. Bei Loop B ist eine Messung bis 750 mg, mit einer Empfindlichkeit von 1 µg, möglich.

<sup>\*2</sup>Die beschriebenen Veränderungen des Versuchsaufbaus wurden von Dr. F. Dettenwanger und G. Adam (MPI für Metallforschung Stuttgart) vorgenommen.

---

Der vertikale Ofen kann für die Experimente nach oben über das Glassystem gefahren werden (siehe Bild 4.1). Nahe den Ofenseiten sind Pt-Rh-Thermoelemente angebracht, die zur Kontrolle der Ofentemperatur verwendet wurden. Die Temperatur im Glassystem unterscheidet sich von der Ofentemperatur. Diesbezügliche Temperaturmessungen im Probenraum nahe der exakten Probenposition ergaben, dass bei 1100 °C die Temperatur im Glasrohr um 8 °C niedriger lag als im Ofen. Bei den Oxidationsexperimenten wurde die Versuchstemperatur um diesen Wert korrigiert.

### **Versuchsdurchführung**

Die thermogravimetrischen Versuche wurden bei 1100 °C in einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Der Ofen wurde auf 1108 °C vorgeheizt um im Probenraum 1100 °C zu erhalten, da wie im Abschnitt „Versuchsaufbau“ beschrieben, eine Temperaturdifferenz zwischen Ofen- und Probenraum auftritt. Der gesamte Versuchsraum (Glassystem + Waage) mit der Probe wurde evakuiert, einmal mit Argon gespült und nochmals evakuiert. Damit sollten etwaige Verunreinigungen im Versuchsraum entfernt werden. Danach wurde das Versuchsgas Sauerstoff eingelassen und ein konstanter Durchfluss von 3 l/h eingestellt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde der vorgeheizte Ofen über die kalte Probe gefahren. Die Aufheiz- und Abkühlzeit der Probe betrug jeweils 10 min. Diese wurden in einem vorherigen Experiment durch Temperaturmessungen an der Probenposition bestimmt.

Die Vorbereitung des Probenmaterials erfolgte wie unter Kapitel 4.2 bereits beschrieben. Im Glasrohr müssen die Proben an einen Glasfaden eingehängt werden. Dafür wurde zusätzlich mit Hilfe der Funkenerosion ein Loch in der Probe erzeugt. Die Proben waren ca. 1×1 cm groß und hatten eine Dicke von ca. 1 mm.

Bei den Versuchen wurde die Oxidationszeit von 50 bis 150 h variiert. Bei vorheriger Kenntnis der gesamten Probenoberfläche, konnte die gemessene Massenänderung pro Fläche bestimmt werden.

---

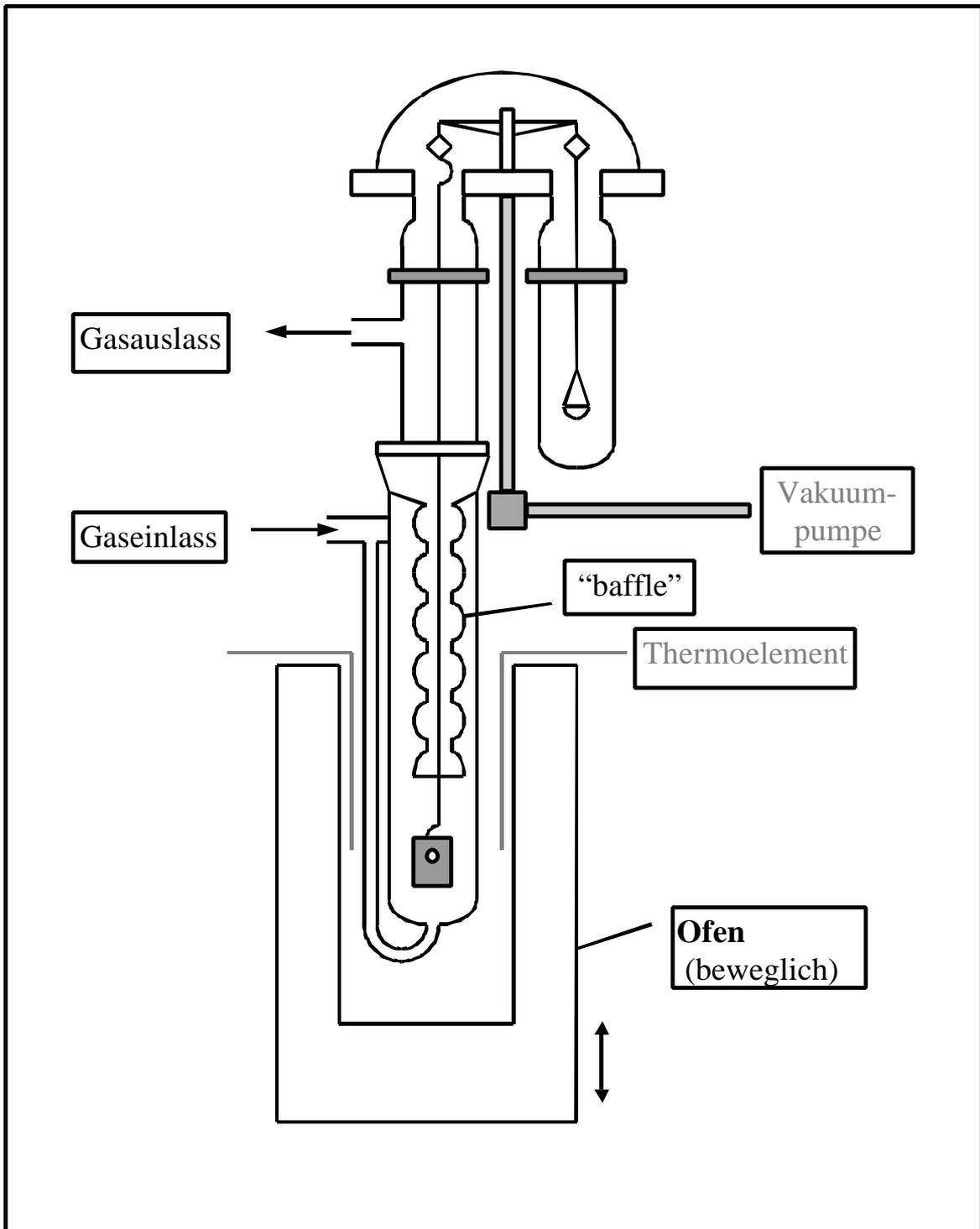
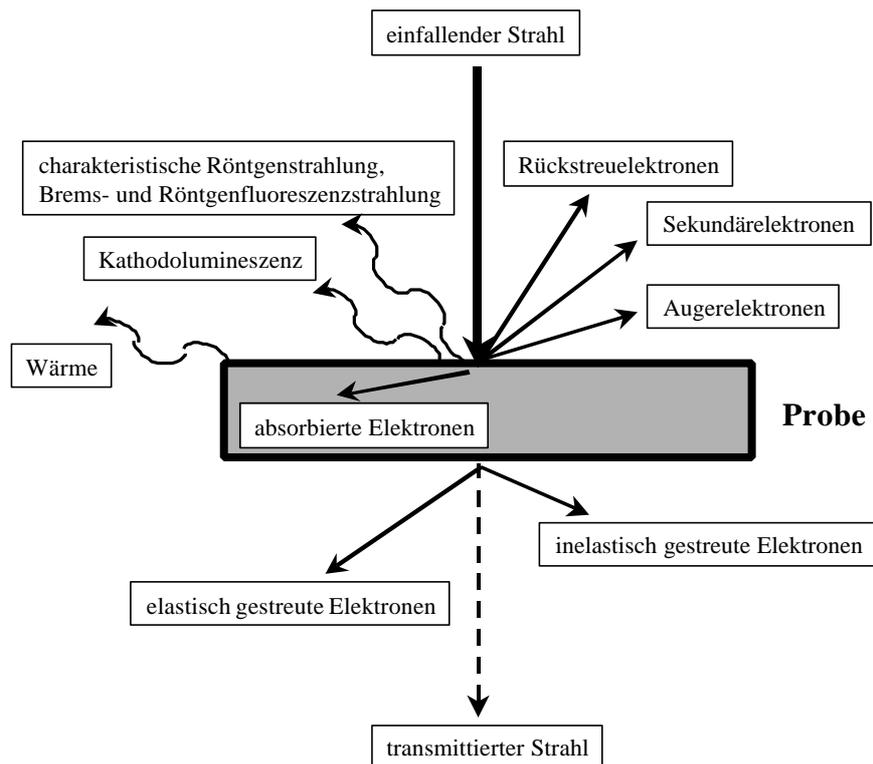


Bild 4.1 Darstellung des TGA-Messaufbaus mit der Thermowaage Cahn D 200 (nach Dettenwanger und Adam).

#### 4.4.2 Elektronenmikroskopie

Treffen energiereiche Elektronen auf feste Materie auf, so treten Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Atomen des Festkörpers auf. Dabei können verschiedene sekundäre Signale entstehen, die in Bild 4.2 schematisch dargestellt sind.



**Bild 4.2** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Materie.

Die auftretenden Wechselwirkungen können elastische und inelastische Streuprozesse beinhalten. Die inelastische Streuung eines Elektrons an einem Einzelatom ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich. Trifft das einfallende Elektron auf ein Elektron der äußeren Schale in der Elektronenwolke, wird es nur unter einem niedrigen Winkel gestreut. Durchdringt das Elektron allerdings die Elektronenwolke und nähert sich dem Atomkern an, wird es unter größeren Winkeln gestreut.

Bei der Durchstrahlung von dünnen Proben mit Elektronen werden ohne Energieverlust elastisch gestreute Elektronen erzeugt. Diese dienen bei der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM) zur Bildentstehung.

Bei dickeren Proben können bei Bestrahlung mit Elektronen Rückstreuelektronen (Streuwinkel  $>90^\circ$ ) entstehen. Diese werden unter anderem bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Viele der sekundär entstandenen Signale werden für analytische Zwecke genutzt, z.B. Röntgenstrahlung (charakteristische Strahlung), Augerelektronen und inelastisch gestreute Elektronen. Die Erzeugung dieser Signale erfolgt größtenteils unter Energieverlust, der für die verschiedenen Elemente charakteristisch ist.

In der vorliegenden Arbeit erfolgten wichtige experimentelle Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie, wobei diese die Rasterelektronenmikroskopie (REM), konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM) und die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) umfassten. Mit Hilfe der REM (Gerät: JEOL 6300F) erfolgten Untersuchungen zur Mikrostruktur der oxidierten Oberfläche, die CTEM (Gerät: JEM 2000FX) diente zur Charakterisierung der Oxidschicht und der Metall/Oxid-Grenzfläche. Mit Hilfe der ESMA erfolgte eine genaue Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der oxidierten Proben.

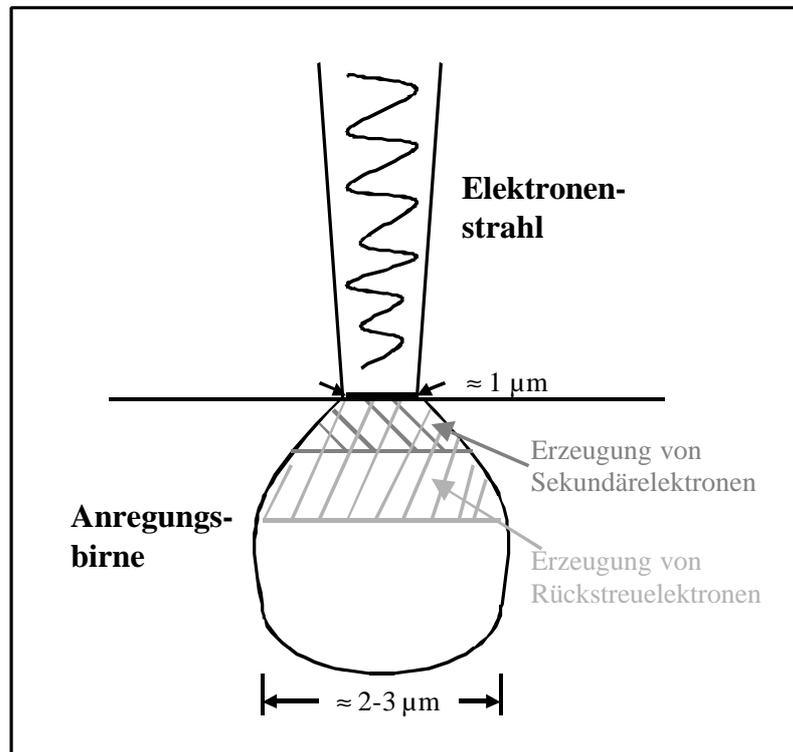
### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Durch die REM [Rus70] lässt sich ein sehr guter Eindruck über die Topographie der Oberfläche gewinnen. Diese wird mit einem feingebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Die Ablenkeinheit des Gerätes garantiert das zeilenweise Abrastern der Probe. Zur Abbildung können entweder Sekundärelektronen (SE) oder Rückstreuelektronen (RE) verwendet werden. Die auf geeignete Detektoren fallende Elektronen werden elektronisch verarbeitet und mit der Ablenkeinheit des Gerätes synchronisiert. Dabei wird die Intensität der Elektronen Punkt für Punkt erfasst und auf den Bildschirm übertragen.

Die REM zeichnet sich gegenüber der Lichtmikroskopie durch eine enorme Tiefenschärfe aus. Dazu werden die oberflächennah erzeugten SE zur Bildentstehung verwendet (siehe Bild 4.3). Zusätzlich entstehende RE aus tieferen Bereichen der Anregungsbirne (siehe Bild 4.3) rufen bei der Bilderzeugung Kontraste aufgrund verschiedener Ordnungszahlen hervor.

An die Proben, die im REM untersucht werden sollen, wird nur eine Bedingung gestellt. Es muss darauf geachtet werden, dass die Probenoberfläche elektrisch leitend ist, um den Abfluss der Elektronen zu gewährleisten. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Material mit großer Bandlücke (siehe Kapitel 3.1.2) ist, muss eine leitfähige Schicht gleichmäßig auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Das sind in der Regel entweder Kohlenstoff- oder Goldschichten.

---



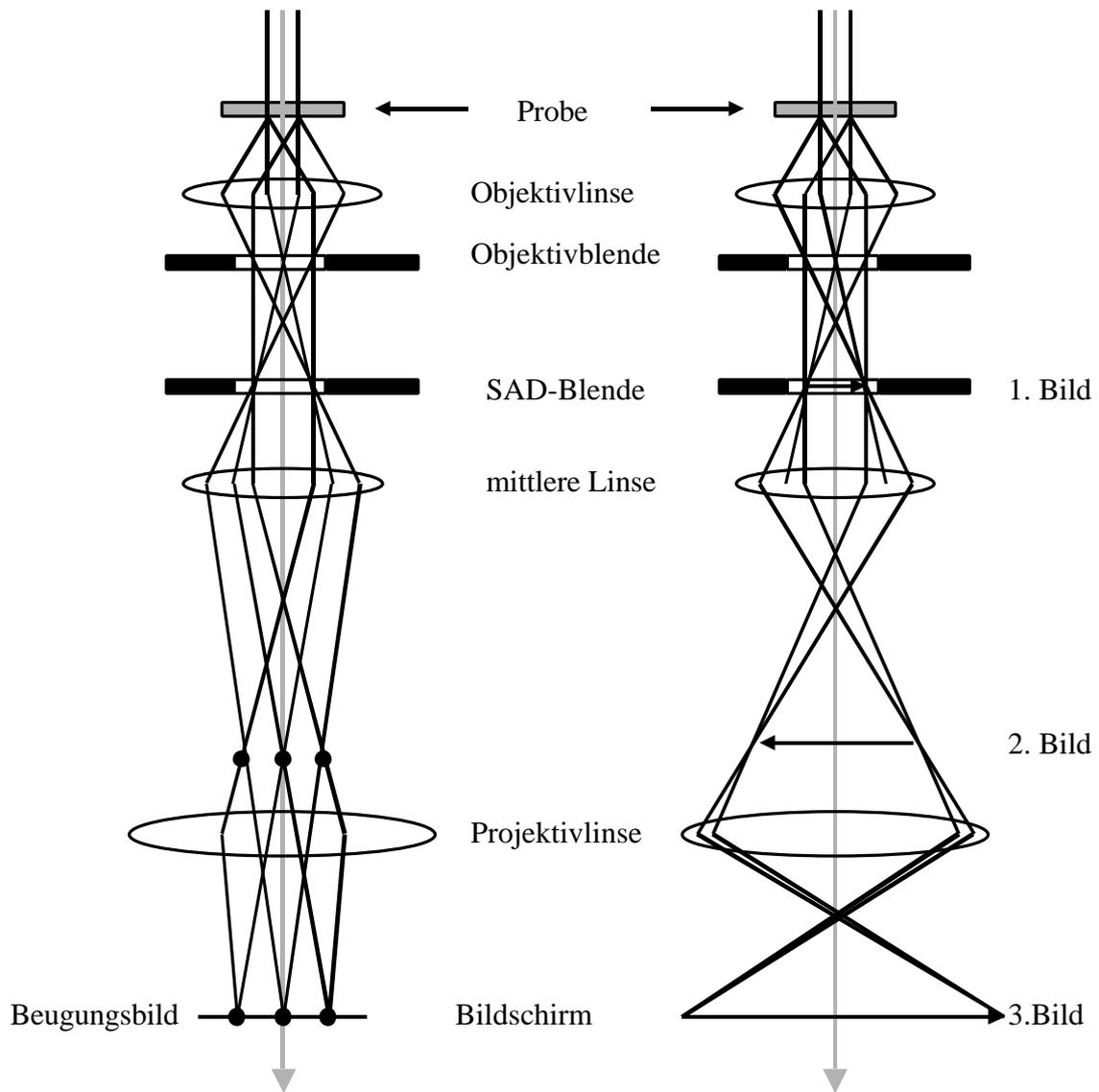
**Bild 4.3** Schematische Darstellung der Anregungsbirne in einer kompakten Probe bei der Bestrahlung mit Elektronen.

### Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM)

Bei der CTEM [Wil96] werden dünne Folien der kristallinen Proben mit Elektronen parallel durchstrahlt. Dabei können über die im Material vorhandenen Defekte (Korn-, Phasengrenzen, Grenzflächen, Versetzungen etc.) qualitative und quantitative Aussagen zur Struktur der Probe gemacht werden.

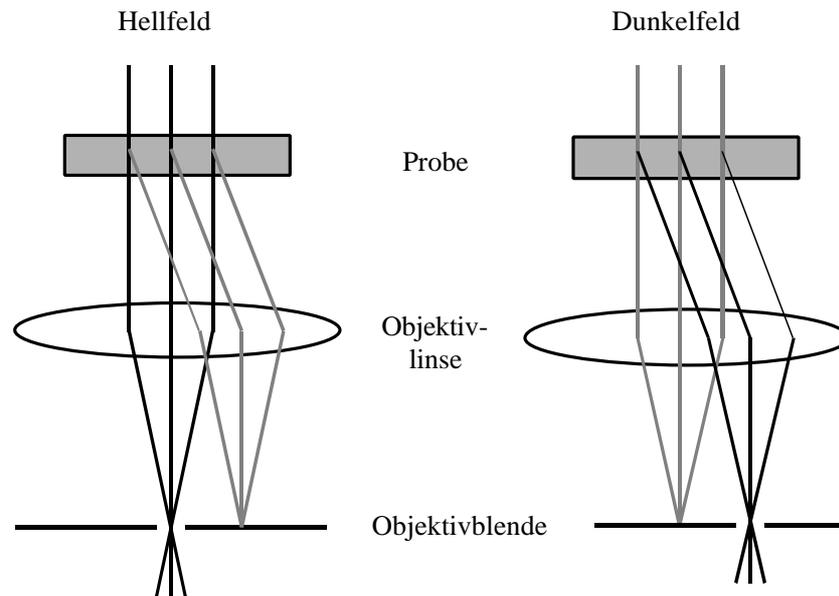
Der Strahlengang eines TEMs entspricht im Prinzip dem eines Lichtmikroskops und ist in Bild 4.4 schematisch dargestellt. Dabei unterscheidet man zwischen Beugungsmodus und Bildmodus. Auf dem Schirm entsteht ein Bild, wenn die mittlere Linse so eingestellt ist, dass auf dem Leuchtschirm die Bildebene der Objektivlinse abgebildet wird. Im Beugungsbetrieb wird die hintere Brennebene der Objektivlinse auf dem Leuchtschirm abgebildet [Wil96]. Mit Hilfe der Objektivblende (siehe Bild 4.4) kann man zwei Abbildungsarten realisieren, die Hellfeld- und die Dunkelfeldabbildung. Beide sind in Bild 4.5 schematisch dargestellt. Zur Abbildung im Hellfeld wird der direkte Strahl zur Bildentstehung genutzt. Der abgebeugte

Strahl wird durch die Objektivblende ausgeschlossen. Im Dunkelfeld dient der abgebeugte Strahl zur Bildentstehung. Dadurch erscheinen nur Objekte gleicher Orientierung im Bild hell.



**Bild 4.4** Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM a) im Beugungsmodus und b) im Bildmodus.

---



**Bild 4.5** Schematische Darstellung der Hell- und Dunkelfeldabbildung.

### Feinbereichsbeugung

Die Ermittlung der verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen in der Oxidschicht erfolgte mit Hilfe der Feinbereichsbeugung (SAD-Selected Area Diffraction) im TEM. Bild 4.4 a) zeigt den Strahlengang im Mikroskop im Beugungsmodus. Bei der Feinbereichsbeugung wird die SAD-Blende eingeführt, um das Beugungsbild eines ausgewählten Probenbereichs zu erhalten.

Für Beugungsexperimente an dünnen Folien bietet sich die Beugung mit Hilfe von Elektronen an, da sie gegenüber der Röntgenstrahlung nur eine geringe Eindringtiefe haben. Bedingt durch die kleinen Wellenlängen von Elektronen ( $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ ) ist der Beugungswinkel mit  $0-2^\circ$  sehr klein. Dadurch sind die reflektierenden Netzebenen der Probe und die abgebeugten Strahlen nahezu parallel zum Primärstrahl. Es kann  $\sin\theta \approx \theta$  angenommen werden. Für die Braggsche Gleichung ergibt sich:  $\lambda \approx 2d_{\text{hkl}} \cdot \theta$ . Aufgrund der geringen Wellenlängen wird die Ewaldkugel bei der Beugung von Elektronen sehr groß und das Elektronenbeugungsbild ist ein nahezu ebener Schnitt durch das reziproke Gitter [Wil96].

### **TEM-Probenpräparation**

Um die Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und NiAl untersuchen zu können, wurden TEM-Querschnittsproben nach der Methode von *Strecker et al. [Str93]* wie folgt hergestellt: Zwei Probenstücke wurden mit der oxidierten Seite zusammengeklebt, um die Oxidschicht zu schützen. Die so erhaltene „Sandwich-Probe“ wurde von beiden Seiten ungefähr symmetrisch mit SiC-Papier auf 300-400  $\mu\text{m}$  Dicke geschliffen und anschließend in ein Messingröhrchen eingeklebt. Der Außendurchmesser des Röhrchens beträgt ca. 3 mm, welcher dem Durchmesser des Probenhalters im Mikroskop entspricht. Von dem Probenröhrchen werden Scheiben der Dicke  $d \leq 400 \mu\text{m}$  mit einer Diamantdrahtsäge heruntergesägt. Diese werden wiederum mit SiC-Schleifpapier von beiden Seiten bis auf eine Dicke von 100  $\mu\text{m}$  abgeschliffen. Anschließend erzeugt man in der Mitte, durch Dimpeln mit Diamantpaste, auf jeder Probenseite eine Kuhle. Die Restdicke im inneren Bereich beträgt noch ca. 25  $\mu\text{m}$ . Den letzten Arbeitsschritt bildet das Ionendünnen, wobei die Probe mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen, unter extrem kleinen Winkeln, bis zur Perforation beschossen wurde. Der Dünnungsprozess erfolgte mit einem Gerät der Fa. GATAN (PIPS-Precision Ion Polishing System) unter einem Einfallswinkel von  $6^\circ$  und einer Spannung von 3,5 kV.

Das so erzeugte Probenloch liegt idealerweise an der Metall/Oxid-Grenzfläche, um am Lochrand hinreichend dünne durchstrahlbare Bereiche zu erhalten, die grenzflächennahe Bereiche einschließen.

Um eine Übersicht über die Struktur der Oxidschicht zu bekommen, wurden zwei planare Proben präpariert. Dabei wurden 3 mm große, einseitig polierte Blättchen oxidiert (siehe Kapitel 4.3) und danach auf der unpolierten Seite gedimpelt und gedünnt. Hierbei bleibt nach dem abschließenden Dünnvorgang nur die Oxidschicht erhalten und NiAl wurde im dünnen Bereich der Probe restlos entfernt.

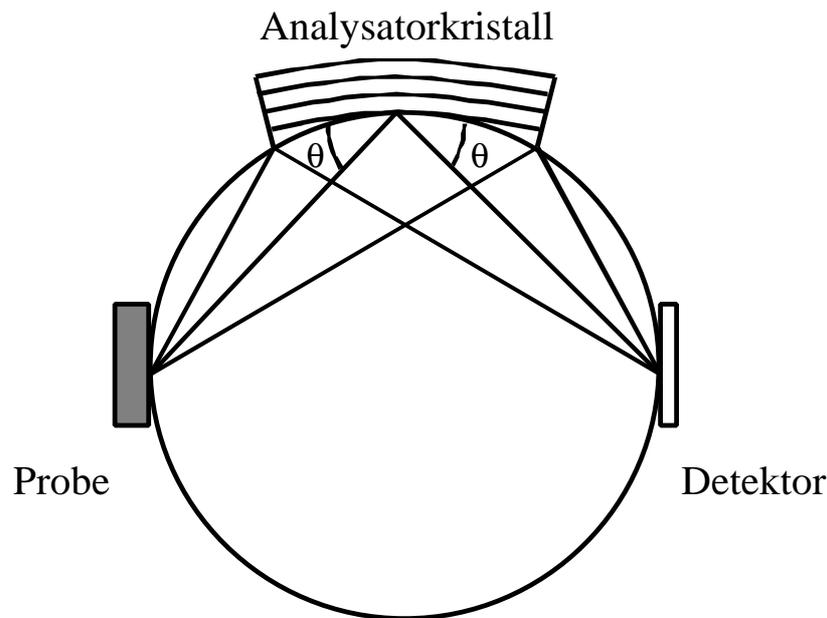
#### ***4.4.3 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)- Mikrosonde***

Die Bestimmung der Aluminiumkonzentration im metallischen Substrat erfolgte mit der ESMA, als Funktion des Abstandes von der Metall/Oxid-Grenzfläche.

Die Mikrosonde (CAMECA SX 100) besteht aus einer elektronenoptischen Säule und mehreren Röntgendetektoren. Die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt wie im TEM durch den Elektronenstrahl. Die Analyse mit der Mikrosonde ist wellenlängendispersiv [Ree95] und wird mit Hilfe von Röntgenspektrometern, auf deren gebogenen Analysatorkristallen Bragg'sche Beugung stattfindet, realisiert. Bei einer bestimmten Neigung

---

des Kristalls gegen die einfallende Röntgenstrahlung befindet sich dabei nur eine bestimmte Wellenlänge in Reflexionsstellung. Die abgelenkten Strahlen werden auf einen Detektor fokussiert.



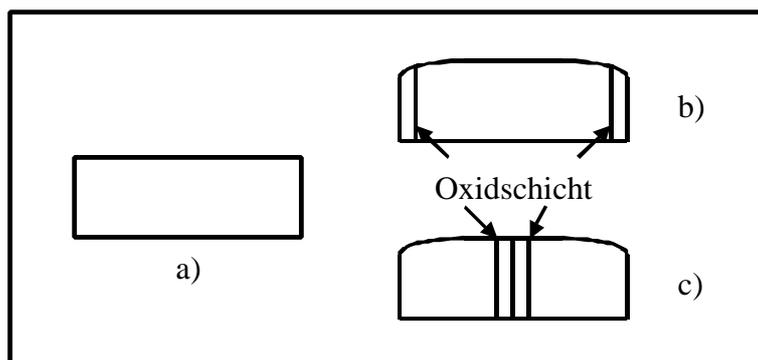
**Bild 4.6** Darstellung der ROWLAND-Geometrie in einem Kristallspektrometer.

Dafür müssen bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt werden. Die einfachste Möglichkeit ist der ROWLAND-Kreis (siehe Bild 4.6), wobei Probe, Analysator und Detektor auf einem Kreis gleichen Radius  $r$  liegen, und der Analysatorkristall unter  $2r$  gebogen ist [Ree95]. Folgende Monochromatorkristalle sind in der zur Verfügung stehenden Anlage eingebaut: LiF (Lithiumfluorit) mit  $d = 0,2013$  nm, PET (Pentaerythritol) mit  $d = 0,4371$  nm und TAP (Thallium Acid Phtallate) mit  $d = 1,295$  nm. Mit diesen Kristallen und dem abdeckbaren Winkelbereich ( $\theta = 12-65^\circ$ ) lassen sich die charakteristischen Röntgenstrahlen der Elemente ab der Ordnungszahl  $Z = 5$  (Bor) detektieren.

Die Auflösung der analytischen Messung hängt von dem Probenvolumen ab, in dem durch die einfallenden Elektronen charakteristische Röntgenstrahlung angeregt wird (siehe Anregungsbirne in Bild 4.3). Die Größe dieser Birne ist vom untersuchten Material und von der Hochspannung der Elektronen abhängig.

Für die quantitative Röntgenanalyse erfolgt die Umwandlung der gemessenen Röntgenintensitäten des Spektrums in Konzentrationen [Wil00]. Dafür sind folgende Schritte notwendig:

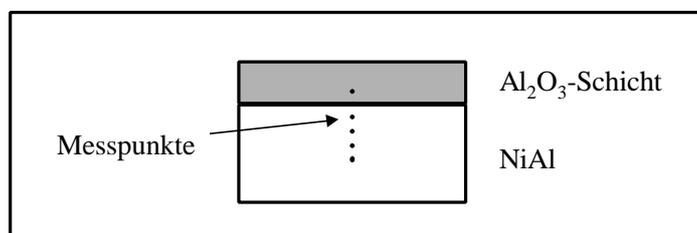
- 1) Die Entfernung der Untergrundintensität, die durch vorhandene Bremsstrahlung im Spektrum auftritt. Dieses kann z.B. durch lineare Interpolation erfolgen. Die Untergrundintensität muss von der Peakintensität subtrahiert werden.
- 2) Die Bestimmung der Peakintensität kann durch Integration (Peakfläche) erfolgen.
- 3) Die Bestimmung des k-Faktors ist notwendig, um aus den gemessenen Intensitäten Massenanteile der Elemente zu erhalten.
- 4) Bedingt durch verschiedene zusätzliche Einflüsse ist bei der Untersuchung kompakter Proben die sogenannte ZAF-Korrektur erforderlich. Diese beinhaltet Korrekturen, die durch Absorption zum Teil abgeschwächter Röntgenquanten notwendig sind. Bei Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl kann es bei der Anregung sekundärer Röntgenstrahlung (Fluoreszenz) zur Erhöhung der Intensität kommen, die durch eine Korrektur berücksichtigt werden muss. Bei der Anregung durch Elektronen können zusätzlich Rückstreuelektronen erzeugt werden. Da dieser Anteil nicht zur Entstehung von Röntgenquanten beiträgt, muss er ebenfalls in die Korrektur mit einbezogen werden [Han94].



**Bild 4.7** Darstellung der Proben für ESMA-Untersuchungen. Bild a) zeigt eine ideale Probe, b) die realen Bedingungen und c) die veränderte Probengeometrie, bei der der Grenzflächenbereich in der Mitte liegt.

---

Für die Analyse mit der ESMA ist es notwendig, Proben mit einer ebenen Oberfläche zu verwenden (siehe Bild 4.7 a), da die Bewegung der Probe in z-Richtung stark eingeschränkt ist. Dafür wurden oxidierte Proben eingebettet und metallographisch bearbeitet. Durch den Polierprozess sind die Probekanten abgerundet, wie in Bild 4.7 b dargestellt. Da sich in diesem Bereich sowohl die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und Teile des Substrat befinden, sind die Messwerte für diesen Bereich ungenau. Diese Werte nahe der Grenzfläche sind aber äußerst wichtig für ESMA-Untersuchungen. Deshalb wurden zwei Probenteile mit der oxidierten Seite zusammengebracht und eingebettet. So wurde die Grenzfläche in die Mitte der Probe verschoben (siehe Bild 4.7 c) und man erhielt eine ebene Oberfläche im Messbereich.



**Bild 4.8 Schematische Darstellung der Linienmessungen mit der ESMA**

Mit der ESMA wurden Linienanalysen durchgeführt. Die Probe wird zur Messung unter dem Elektronenstrahl auf einer Linie bewegt (siehe Bild 4.8). In definierten Abständen wurde dabei die Zusammensetzung bestimmt. Die Messung begann im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so dass der erste Messpunkt noch in der Oxidschicht lag. Durch weiterführende Messungen in das Metall ließ sich die genaue Lage der Metall/Oxid-Grenzfläche feststellen. Für  $20\ \mu\text{m}$  ab der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ -Grenzfläche erfolgten Messungen im Abstand von  $1\ \mu\text{m}$ , für die daran anschließenden  $50\ \mu\text{m}$  in  $2\ \mu\text{m}$ -Schritten und abhängig von der Al-Ausgangskonzentration bis mindestens  $200\ \mu\text{m}$  ins Material, im Abstand von  $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ . Auf jeder Probe erfolgten zwei Linienmessungen.

Diese Messungen wurden an allen in Sauerstoffatmosphäre oxidierten Proben (aus TGA-Messungen) unter den in Tabelle 4.2 zusammengefassten Bedingungen vorgenommen. Als Referenzprobe diente eine NiAl-Einkristallprobe, deren Al- und Ni-Konzentrationen aus der chemischen Analyse bekannt waren und sehr nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung lagen.

Tab. 4.2 Messparameter für die ESMA-Untersuchungen

Hochspannung	25 kV
Stromstärke	10 nA
Spektrometerkristalle	TAP (Al-K $\alpha$ -Linie)
	LiF (Ni-K $\alpha$ -Linie)

#### 4.4.4 Optische Fluoreszenzspektroskopie (OFS)

Die optische Fluoreszenzspektroskopie ist eine einfache Methode, mit deren Hilfe man zerstörungsfrei mechanische Spannungen in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmen kann. Erstmals wurde diese Methode bei Untersuchungen an gesintertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschrieben [Gra78].

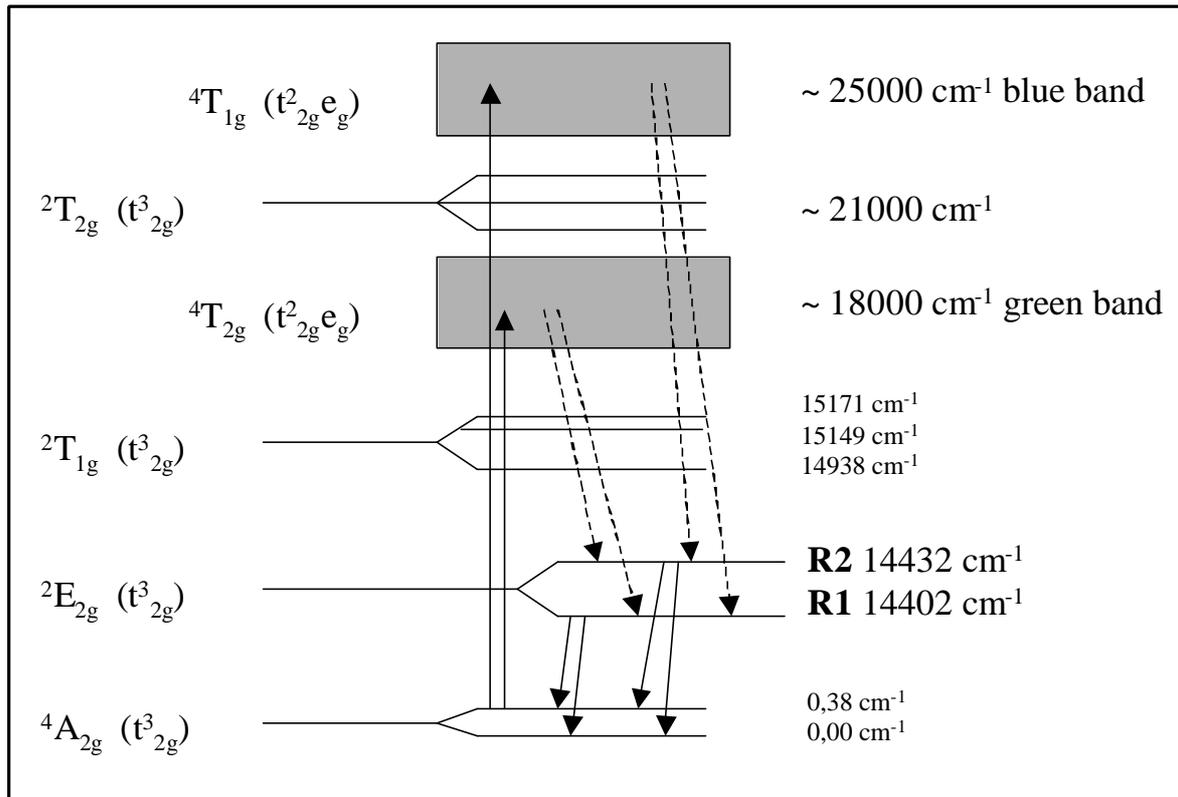
##### Prinzip

In allen Modifikationen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist stets eine geringe Menge an Chromionen als natürliche Verunreinigung enthalten. Die Chromionen substituieren dabei einen Anteil bis zu 0,5% der Aluminiumionen.

Zum Verständnis der Fluoreszenzspektroskopie muss man den Einfluss der Al<sup>3+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Cr<sup>3+</sup>-Ionen betrachten. Das Kristallfeld von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiziert die Elektronenkonfiguration der eingebauten Chromionen gegenüber freien Ionen (siehe Bild 4.9). Dabei kommt es zur Aufspaltung der Energiezustände [Nel65].

Nach Bild 4.9 kann der Vorgang wie folgt beschrieben werden. Bei der Anregung mit sichtbarem Licht (z.B. Laser) absorbieren die Chromionen Photonen im sichtbaren Bereich und erreichen eines der Absorptionsniveaus („blaues und grünes Band“). Von diesem Zustand aus wird durch strahlungslose Übergänge ein metastabiles Zwischenniveau erreicht. Beim Rückfall in den Grundzustand kommt es zur Freisetzung von Teilchen mit definierter Energie, die R1 und R2-Linien der Cr<sup>3+</sup>-Floureszenz.

---



**Bild 4.9** Darstellung der elektronischen Zustände eines freien Cr-Ions (links) und die Aufspaltung der Energieniveaus durch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallfeld (rechts) [Nel65].

Die Cr<sup>3+</sup>-Fluoreszenzsignale entstehen also durch Elektronenübergänge zwischen lokalen Energieniveaus. Bei mechanischer Belastung wird das Kristallfeld in der Nähe des Fremdatoms deformiert. Dadurch verschieben sich die Fluoreszenzlinien in ihrer energetischen Lage. Diese systematische Verschiebung in Abhängigkeit einer vorhandenen Spannung bezeichnet man als piezospektroskopischen Effekt [Gra78].

Dieser Effekt lässt sich auch für andere Anwendungen ausnutzen [For72]. Die Verschiebung der R1-Chromionenfluoreszenz lässt sich z.B. heranziehen, um mit Hilfe kleiner Rubinkörner den Druck in Diamantdruckzellen (DAC-Diamond Anvil Cells) zu bestimmen. Durch diese Methode waren Hochdruckversuche möglich und die Verschiebung der Fluoreszenzlinie konnte als Druckkalibrierung verwendet werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Verschiebung bei hydrostatischem Druck linear mit dem Druck verändert.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten stehen allerdings selten unter rein hydrostatischer Belastung. Um den Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung und der anliegenden Spannung darzustellen, wird in erster Näherung von einem Einkristall ausgegangen, an dem eine einachsige

Spannung angelegt wird. Unter diesen Annahmen wird die Verschiebung der Fluoreszenzlinien wie folgt beschrieben [Ma93]:

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij} + \Lambda_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} + \dots \quad (4.2)$$

Die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  ist mit dem Spannungstensor  $\sigma_i$  über die piezospektroskopischen Koeffizienten ( $\Pi$ ,  $\Lambda$ ) miteinander verknüpft. Der piezospektroskopische Koeffizient  $\Pi_{ij}$  ist ein symmetrischer Tensor und ein materialspezifischer Parameter, der die Punktsymmetrie des fluoreszierenden Ions im Gesamtgitter widerspiegelt. Die höher geordneten Terme sind für kleine Spannungen im MPa-Bereich vernachlässigbar klein.

Da man aber im allgemeinen Fall davon ausgeht, dass das Koordinatensystem des Spannungstensors nicht mit dem Kristallkoordinatensystem übereinstimmt, muss das Koordinatensystem des Spannungstensors mittels Transformationsmatrizen  $a_{ij}$  in das Kristallkoordinatensystem überführt werden:

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}a_{ik}a_{jl}\sigma_{kl} \quad (4.3)$$

Durch Mittelung über alle Kristallrichtungen erhält man aus Gleichung 4.2 den folgenden Zusammenhang für polykristallines Material (nach [Ma94]):

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{1}{3}(\Pi_{11} + \Pi_{22} + \Pi_{33})(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (4.4)$$

Die mittlere Frequenzverschiebung  $\overline{\Delta\nu}$  hängt damit nur noch von der hydrostatischen Komponente des Spannungstensors ab. Diese Schlussfolgerung ist nur möglich, wenn eine genügend gute, statistisch orientierte Anzahl von Körnern vorhanden ist.

Für dünne ebene Oxidschichten kann man von einem biaxialen Spannungszustand ausgehen, so dass sich die obere Gleichung vereinfachen lässt:

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{2}{3}(\Pi_{11} + \Pi_{22} + \Pi_{33})\sigma, \quad (4.5)$$

$$\text{mit } \sigma = \sigma_{11} = \sigma_{22} \text{ und } \sigma_{33} = 0.$$


---

Aus Gleichung 4.5 wird ersichtlich, dass mit dieser Vereinfachung nur die Spur des Spannungstensors ermittelbar ist. Die anderen Komponenten lassen sich nicht bestimmen.

*He und Clarke [He95]* haben die piezospektroskopischen Koeffizienten an chromdotierten Saphiren (Rubin) bei Druck bis 900 MPa bestimmt (siehe Tab.4.3). Dafür wurden Versuche durchgeführt, bei denen einachsiger Druck entlang der drei kristallographischen Achsen (a, m, c) angelegt wurde. Mit der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung und Spannung besteht, lassen sich die Koeffizienten auch für höhere Spannungen im GPa-Bereich einsetzen [*Gup91*].

**Tab. 4.3 Elemente des piezospektroskopischen Tensors  $P$  [ $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ] für die R1/R2-Linien von  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [*He95*]**

	$\Pi_{11}$	$\Pi_{22}$	$\Pi_{33}$	$\Pi_{11}+\Pi_{22}+\Pi_{33}$
R1	2,56	3,50	1,53	7,59
R2	2,65	2,80	2,16	7,61

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass sich die R1-Linie bei Druck in a-Richtung des Saphirs nicht linear mit der Beanspruchung verschiebt. Das ist dadurch zu begründen, dass die angelegte Spannung die Rotationssymmetrie um die c-Achse bricht [*He95*]. Bei der R2-Linie ist in allen drei Richtungen lineares Verhalten festgestellt worden. Aus diesem Grund nutzt man für die Bestimmung der Spannungen üblicherweise die R2-Linie.

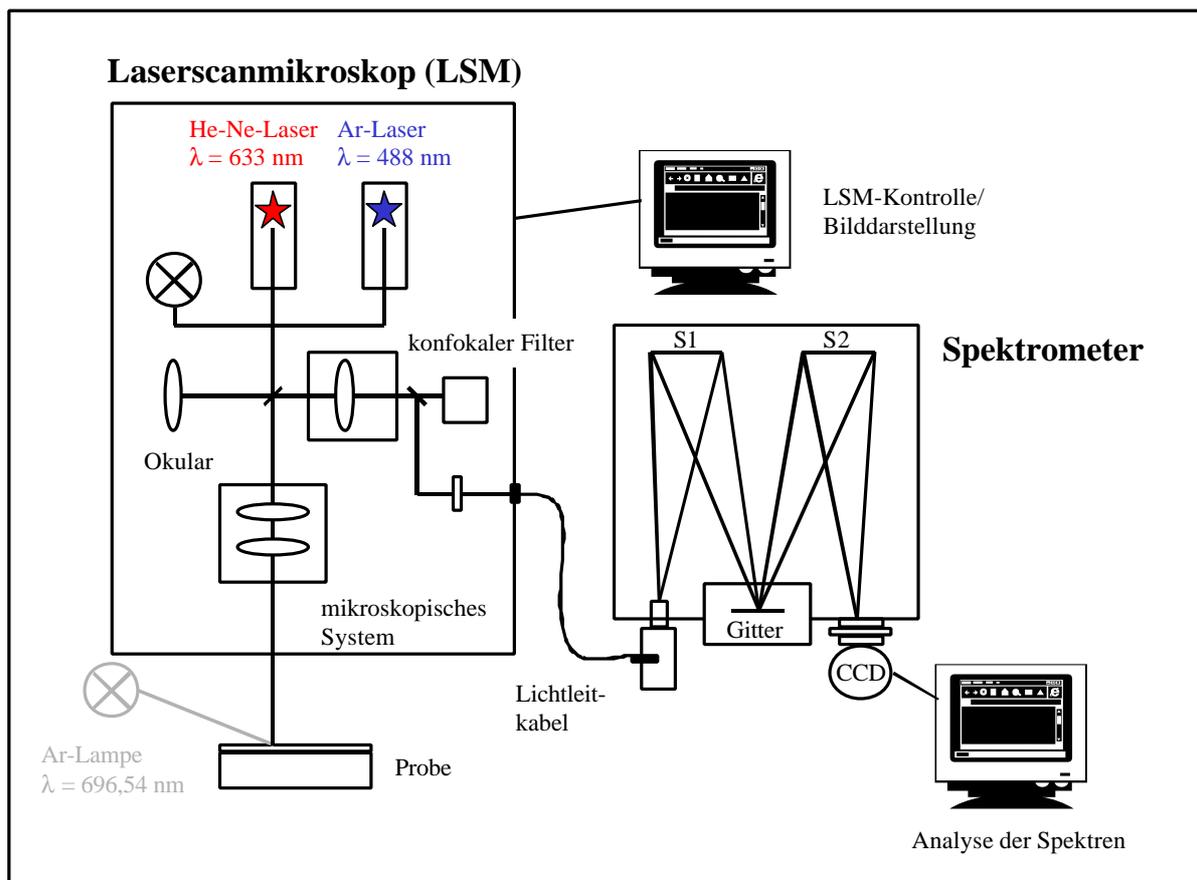
Neben der bereits beschriebenen Spannungsabhängigkeit ist die Frequenzverschiebung außerdem von der Temperatur und der Konzentration der Cr-Ionen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abhängig. Eine Temperaturerhöhung verschiebt die R-Linien zu geringeren Frequenzen nach  $\Delta\nu_T = \beta(T)T$  ( $\beta = 0,134 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ) [*Rag92*]. Ein erhöhter Chromgehalt in der Oxidschicht verschiebt das Signal zu höheren Wellenzahlen nach folgendem Zusammenhang:  $\Delta\nu = \alpha c_{\text{Cr}}$  ( $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}/\%$ ) [*Ma93*].

---

### Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Spannungsmessung besteht am MPI für Metallforschung Stuttgart aus einem Laserscanningmikroskop (Zeiss LSM 310) und einer CCD-Kamera mit Spektrometersystem (ISA-John Yvon), siehe Bild 4.10.

Das LSM ist mit zwei Lasern ausgestattet, einem He-Ne-Laser (Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) und einem Ar-Laser (Wellenlänge  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). Für die Anregung der Cr-Ionen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  musste der Ar-Laser verwendet werden, da seine Wellenlänge im blauen sichtbaren Bereich liegt. Bei Anregung mit dem Ne-He-Laser kann das Absorptionsniveau (siehe Bild 4.9) nicht erreicht werden, da seine Wellenlänge im roten, sichtbaren Bereich liegt.



**Bild 4.10** Schematischer Versuchsaufbau der optischen Fluoreszenzspektroskopie am MPI für Metallforschung Stuttgart.

Die Kombination von LSM mit dem Spektrometer (SM) ermöglicht räumlich hochauflösende Spannungsmessungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Verbindung der beiden Komponenten (LSM und SM) erfolgt über ein Lichtleitkabel (Querschnitt 0,95 cm), das ein Glasfaserbündel enthält. Die Faserankopplung wird durch einen Reflektor mit einem dichroitischen Teiler realisiert. Dabei wird die gesamte Strahlung, deren Wellenlänge größer als 600 nm ist, ausgekoppelt und zum Spektrometer geleitet. Die Strahlung mit kleinerer Wellenlänge ( $\lambda < 600 \text{ nm}$ ) kann weiterhin zur Bildentstehung genutzt werden.

Das Spektrometer hat einen Gittermonochromator ( $1200 \text{ mm}^{-1}$  bzw.  $1800 \text{ mm}^{-1}$ ). Das Signal vom Lichtleiter gelangt über Spiegel zum Monochromator. Danach wird es über weitere Spiegel (S1, S2) auf das Array der CCD-Kamera gebracht. Die CCD-Kamera wird stickstoffgekühlt, um das Signal zu Rauschverhältnis zu optimieren.

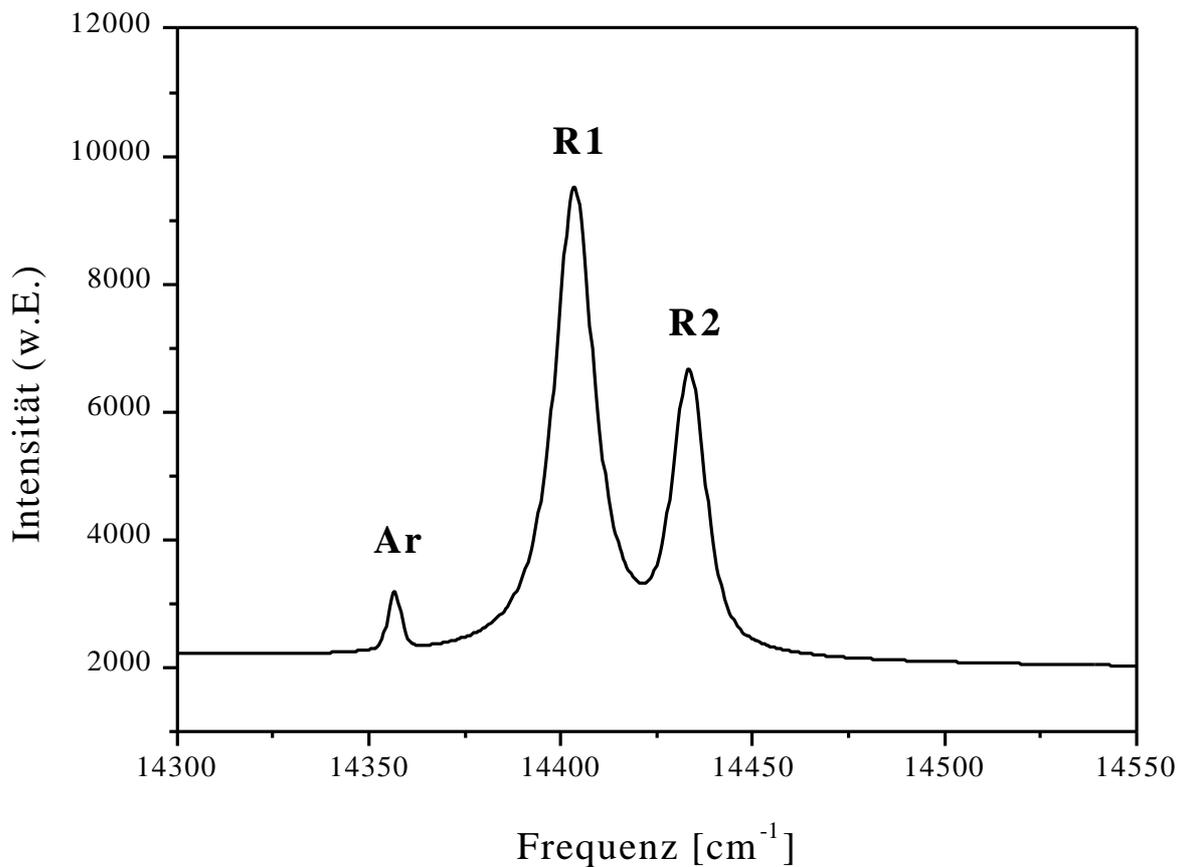
### **Versuchsdurchführung**

Die Untersuchungen umfassten bei jeder Probe 50 Messpunkte an lokal verschiedenen Probenstellen (zufällige Verteilung). Zusätzlich wurden jeweils 10 Messungen über eine bestimmte Probenfläche ( $120 \times 120 \mu\text{m}$ ) durchgeführt, um eine mittlere Frequenzverschiebung zu erhalten. In Tabelle 4.4 sind alle untersuchten Proben zusammengefasst. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

**Tab. 4.4 Zusammenstellung der Fluoreszenzmessungen**

Zusammensetzung (Proben)	Orientierung	Oxidationszeit
Ni50Al50	100, 110, 111	1h, 10 h, 100 h, 150 h
Ni47Al53	100	150 h
Ni53Al47	100	150 h

Bild 4.11 zeigt ein typisches Spektrum für spannungsfreies  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dabei ist die Frequenz bzw. Wellenzahl über der Intensität aufgetragen. Zur Kalibrierung der Frequenz diente eine Spektrallinie von Argon ( $14356,68 \text{ cm}^{-1} = 696,54 \text{ nm}$ ). Mit Hilfe einer Argoneichlampe konnte diese simultan zu jeder Messung aufgenommen werden (siehe Bild 4.11).



**Bild 4.11** Fluoreszenzspektrum von spannungsfreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zur Ermittlung der genauen Peakpositionen und Peakweiten erfolgten Fits der Spektren mit einer doppelten Voigtfunktion. Um die Peakpositionen diskreten Spannungswerten zuordnen zu können, wird ein Vergleichswert für unverspanntes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> benötigt. Dieser wurde anhand weiterer Fluoreszenzmessungen an einem dünnen (d = 1 mm) einkristallinem Saphirblättchen ermittelt.

Bild 4.12 zeigt Fluoreszenzspektren einer unverspannten und einer verspannten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, wobei die Verspannung der Schicht eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen (Wellenzahlen) aufgrund der Druckspannungen zur Folge hat. Zur Bestimmung der Frequenzverschiebung musste zusätzlich die temperaturbedingte Verschiebung berücksichtigt werden. Dazu wurden die bestimmten Werte um  $\Delta\nu_T = -0,134 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  [Rag92] auf 22 °C korrigiert. Da die Cr-Konzentration im Ausgangsmaterial im niederen ppm-Bereich lag (siehe

---

Tabelle 4.1), wurde der Einfluss des Chromgehaltes zur Auswertung als vernachlässigbar klein angesehen [Scha59].

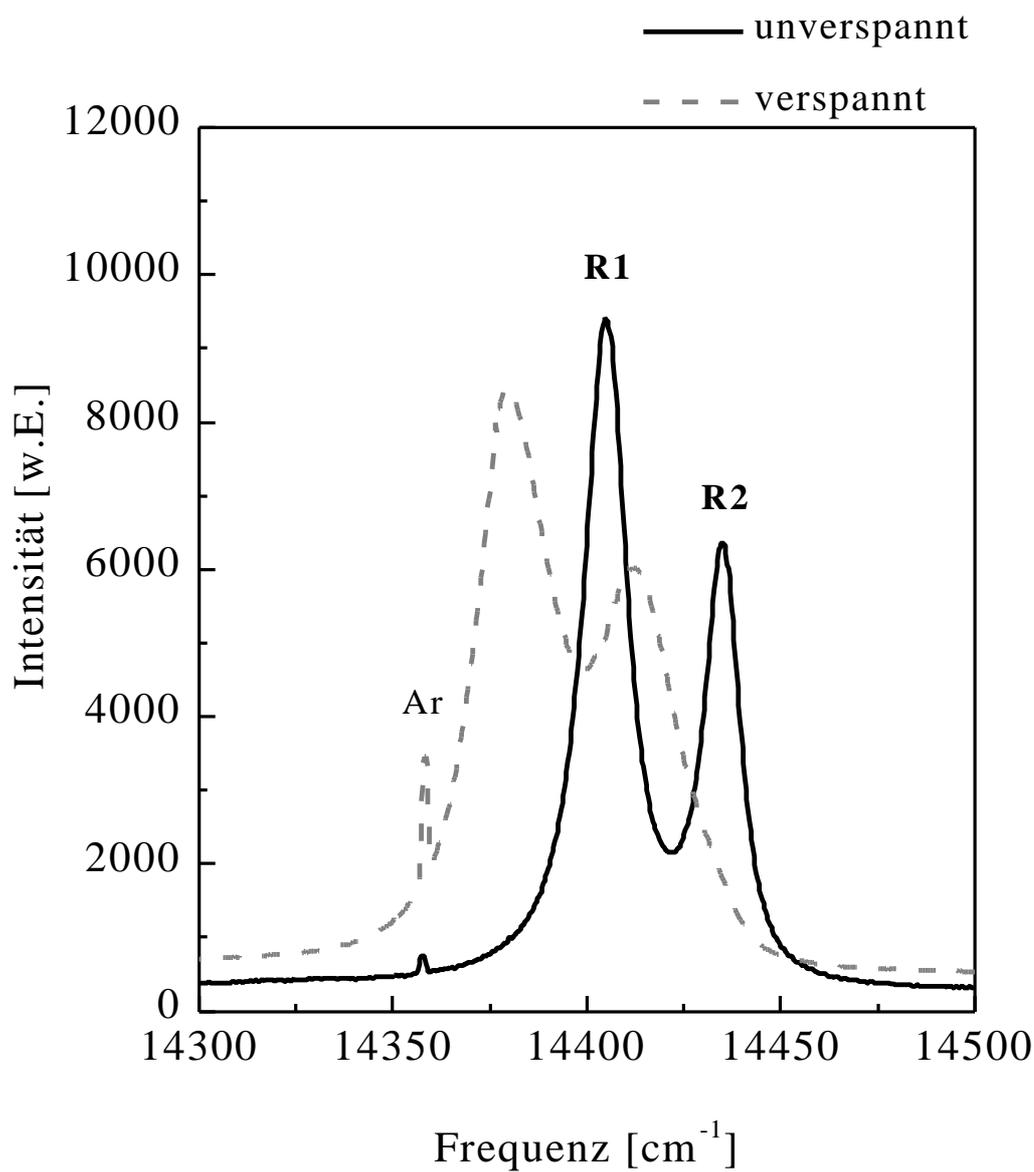


Bild 4.12 Cr-Fluoreszenzspektren von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Das durchgezogene Spektrum zeigt die R1/R2-Linien für einen unverspannten Zustand. Das gestrichelte Spektrum verdeutlicht eine verspannte Schicht.

## 5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgen die Zusammenstellung und Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, die von verschiedenen orientierten  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Einkristallen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gewonnen wurden. Diese beziehen sich auf das Verhalten von NiAl durch die Oxidation bei einer Temperatur von 1100 °C für verschiedene Oxidationszeiten. Die Untersuchungen umfassten die Analyse der Wachstumskinetik der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die Charakterisierung der strukturellen Entwicklung der Oxidschicht und der Metall/Oxid-Grenzfläche, der Spannungsentwicklung in der Oxidschicht und des Al-Verbrauchs im NiAl durch die Oxidation.

Es werden Ergebnisse vorgestellt, die durch elektronenmikroskopische Methoden, thermische Analytik und optische Spektroskopie gewonnen wurden.

### 5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen der Wachstumskinetik

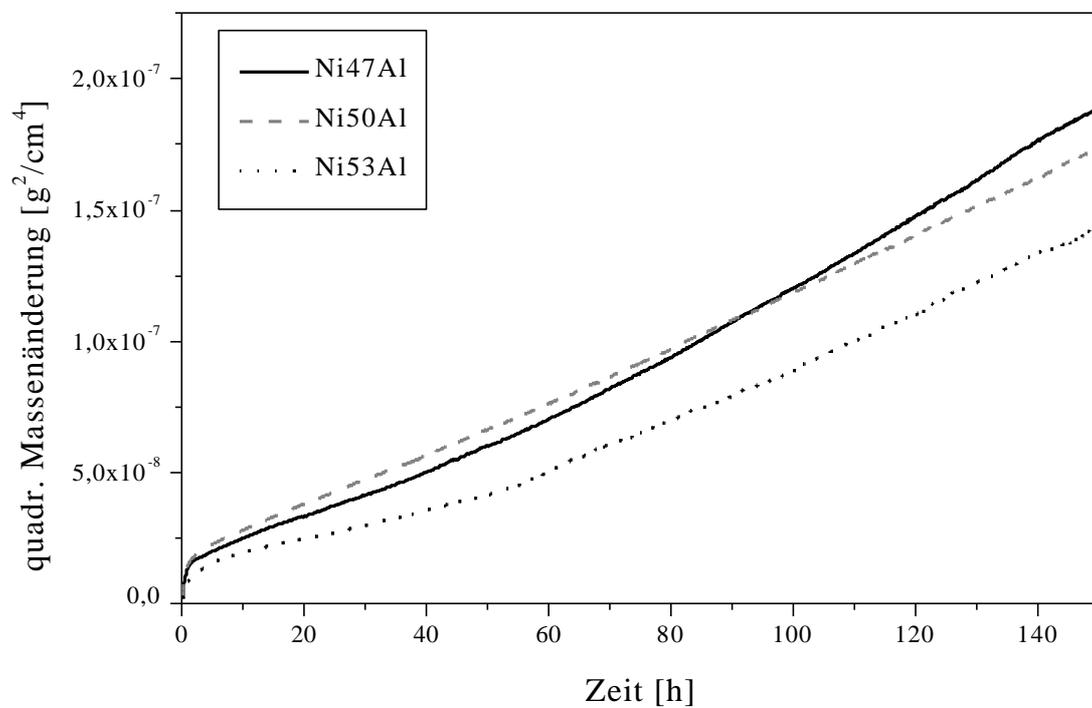
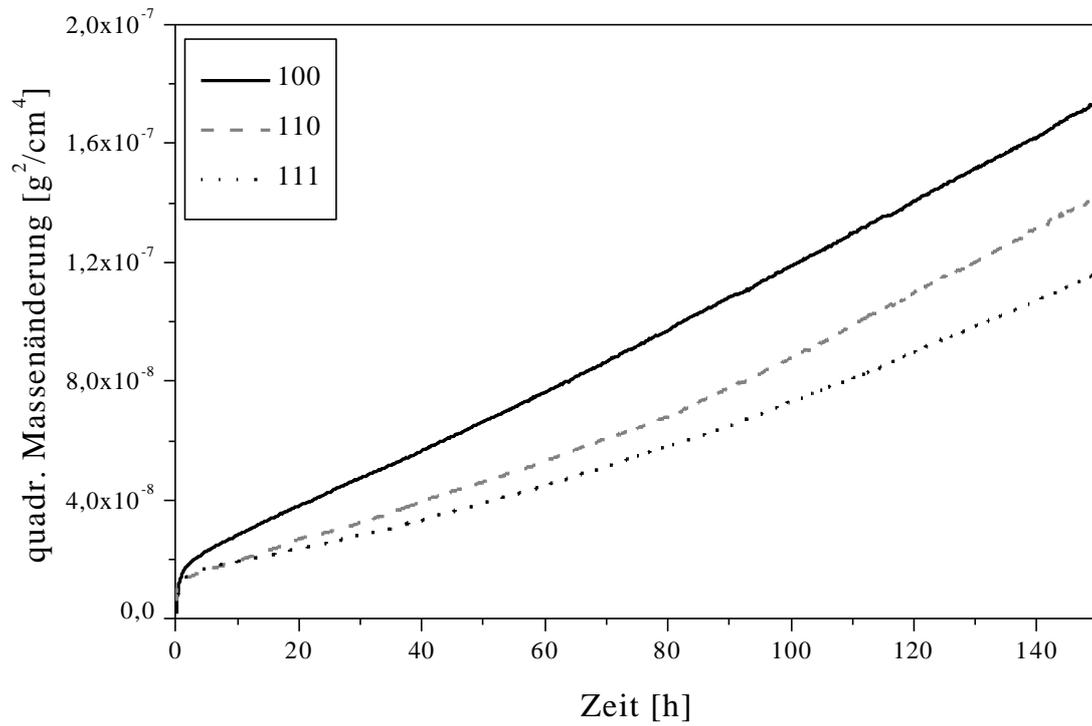
Die Bestimmung der Wachstumskinetik der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erfolgte aus Messungen der thermogravimetrischen Analyse (siehe Abschnitt 4.4.1). Hierbei wird die Massenänderung während des Oxidationsvorganges bestimmt. Diese Messungen erfolgten für die ausgewählten Oberflächen parallel zu (100), (110) und (111) und für verschiedene Zusammensetzungen von NiAl nahe der stöchiometrischen  $[\text{Ni}(47\text{-}53\text{at\%})\text{Al}(100)]$ .

Bild 5.1 zeigt die Ergebnisse verschiedener Messungen, in Bild 5.1 a für verschiedene Oberflächenorientierungen und in Bild 5.1 b für verschiedene Zusammensetzungen von NiAl (Ni-at%Al). Dabei wurde die Massenänderung, normiert auf die oxidierte Fläche, gegen die Zeit aufgetragen. Geht man von parabolischem Wachstum aus, so erhält man die Wachstumskonstante  $k_p$  nach:

$$k_p = \left( \frac{\Delta m}{A} \right)^2 / t. \quad (5.1)$$

Der Zusammenhang zwischen  $(\Delta m/A)^2$  zur Oxidationszeit  $t$  verläuft bei parabolischem Wachstum linear, aus der Steigung der Geraden geht  $k_p$  hervor. Tabelle 5.1 beinhaltet die so bestimmten parabolischen Wachstumskonstanten. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Bestimmung von  $k_p$  aus der Steigung (siehe Bild 5.1).

---



**Bild 5.1** Thermogravimetrische Messkurven von NiAl Proben während der Oxidation bei 1100 °C  
a) verschiedener Orientierungen und b) verschiedener Zusammensetzungen.

Im Folgenden werden zur besseren Übersichtlichkeit die einzelnen Proben nach folgender Nomenklatur bezeichnet: [Probe Ni x(at% Ni)Al (Orientierung) / Oxidationstemperatur) / Oxidationszeit / Atmosphäre].

Tab. 5.1. Zusammenfassung der durch TGA bestimmten parabolischen Wachstumskonstanten

Zusammensetzung	Orientierung	Oxid.zeit	$k_p$ [ $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$ ]
Ni50Al50	100	150 h	$2,85 \times 10^{-13} \pm 1,16 \times 10^{-16}$
	110	50 h	$3,45 \times 10^{-13} \pm 4,79 \times 10^{-16}$
		100 h	$2,00 \times 10^{-13} \pm 1,58 \times 10^{-16}$
		150 h	$2,45 \times 10^{-13} \pm 2,14 \times 10^{-16}$
	111	150 h	$1,85 \times 10^{-13} \pm 2,35 \times 10^{-16}$
Ni47Al53	100	150 h	$3,08 \times 10^{-13} \pm 3,80 \times 10^{-16}$
Ni53Al47	100	150 h	$2,21 \times 10^{-13} \pm 3,08 \times 10^{-16}$

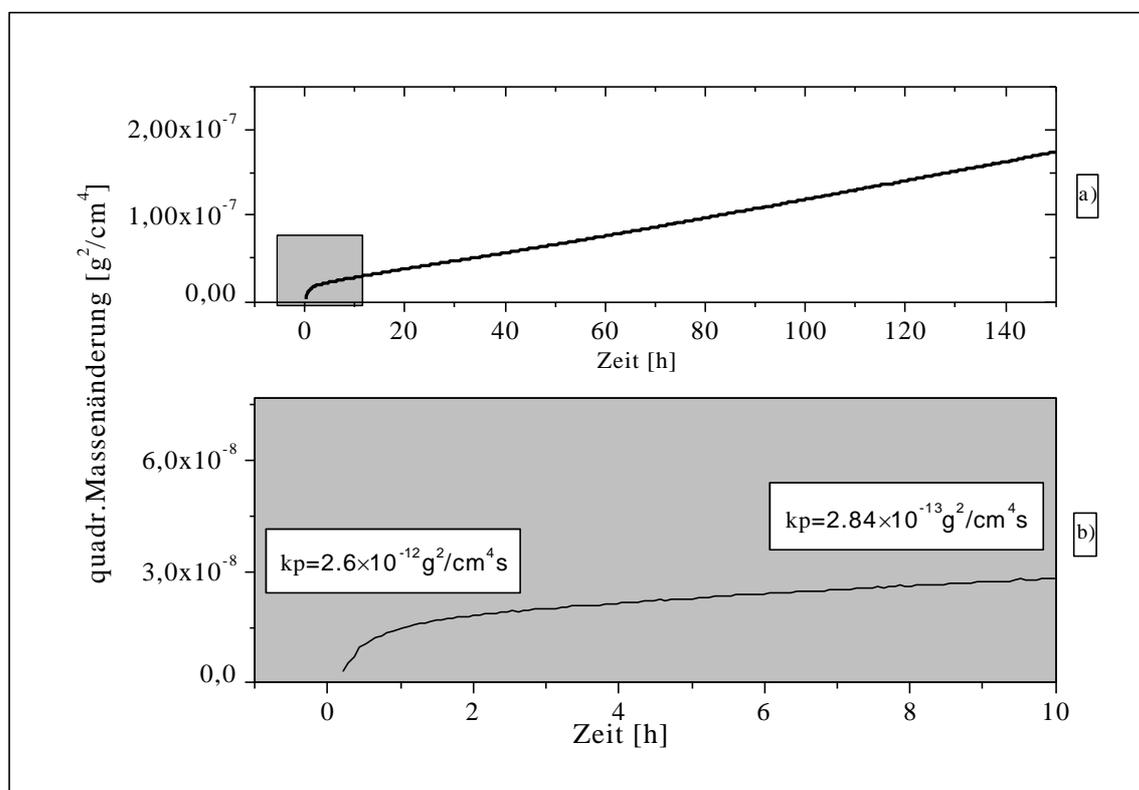


Bild 5.2 Darstellung einer TGA-Kurve bei der Oxidation. In Diagramm a) ist der gesamte Verlauf der Massenänderung während der Oxidation aufgetragen und in b) ist der Anfangsbereich und die Änderung von  $k_p$  dargestellt. [NiAl (100) / 1100 °C / 150 h]

---

Bei genauerer Betrachtung der Kurven in Bild 5.1 fällt auf, dass einige nach längeren Oxidationszeiten leicht nach oben abknicken. Da sich dadurch die Werte für die Wachstumskonstante nur geringfügig ändern, wurden die Werte gemittelt.

Die Bestimmung der  $k_p$ -Werte erfolgte stets über ein Zeitintervall der Oxidation, in dem nur Wachstum von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  stattfindet ( $t > 10$  h). In der Anfangsphase der Oxidation ändert sich die Wachstumskonstante relativ stark. Bild 5.2 zeigt eine TG-Kurve, die nicht ideal parabolisch verläuft. Die Wachstumskonstante zu Beginn der Oxidation ist um eine Größenordnung höher als nach dem Abknicken der Kurve (siehe Bild 5.2 b).

## 5.2 Gefügeuntersuchungen

Die Gefügeuntersuchungen erfolgten mit Hilfe lichtmikroskopischer Methoden, der REM und der CTEM.

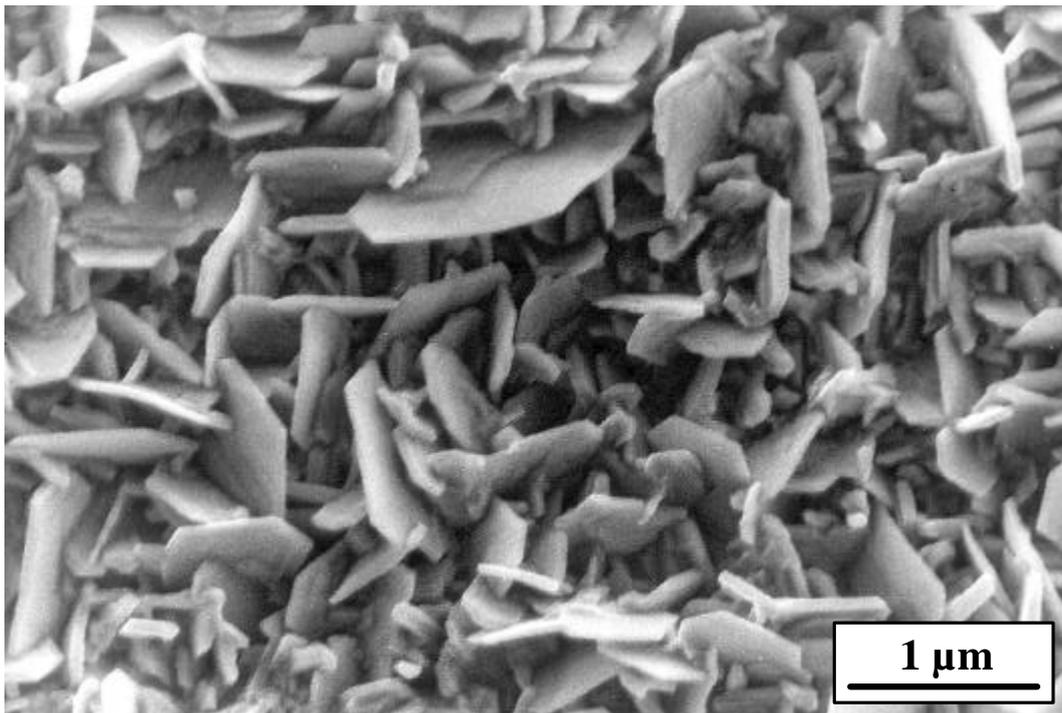
Da die Entwicklung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bei einer Oxidationstemperatur von 1100 °C einige Besonderheiten aufweist, sollen die Untersuchungen in verschiedene Abschnitte aufgeteilt werden. Der erste Teil umfasst Experimente mit einer Oxidationszeit von 1-10 h an Luft. Der zweite Teil beinhaltet die Experimente bei Oxidationszeiten größer als 10 h an Luft bzw. Sauerstoff. In einem weiteren Abschnitt werden Strukturuntersuchungen zur Auswirkung der Oxidation auf die NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche vorgestellt.

### *5.2.1 Entwicklung der Oxidschicht nach Oxidation bei 1100 °C für Oxidationszeiten zwischen 1h und 10 h*

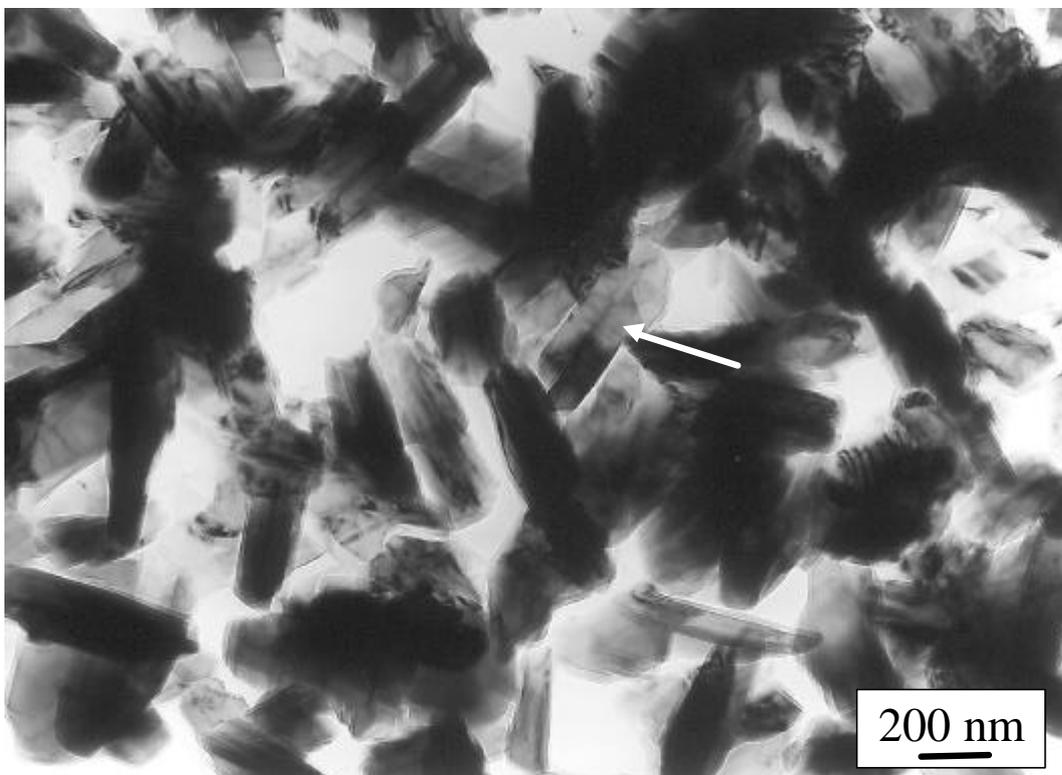
In der Anfangsphase der Oxidation besteht die Oxidschicht aus nadeligen, blättchenartigen (bzw. whiskerartigen) Körnern. Untersuchungen nach der Oxidation mit Hilfe der Elektronenbeugung (SAD) und der OFS (siehe Kapitel 5.3) ergaben, dass in dieser Phase des Oxidationsvorganges die Schicht aus metastabilem  $\theta$ - und stabilem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht. Bild 5.3 zeigt eine REM-Aufnahme der Struktur der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Die Blättchen zeigen eine unregelmäßige Form, es konnte kristallographisch gesehen keine einfache Orientierungsbeziehung zwischen  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  einerseits und NiAl andererseits bestimmt werden, so wie für die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\beta$ -NiAl Grenzfläche beobachtet ([Doy89b], [Yan95]).

---



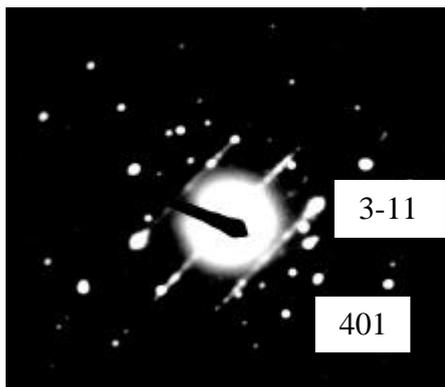
**Bild 5.3** REM-Aufnahme der Oberfläche nach der Oxidation mit der typischen Blättchenstruktur für metastabiles  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [Ni50Al150 (100) / 1100 °C / 1h / Luft]



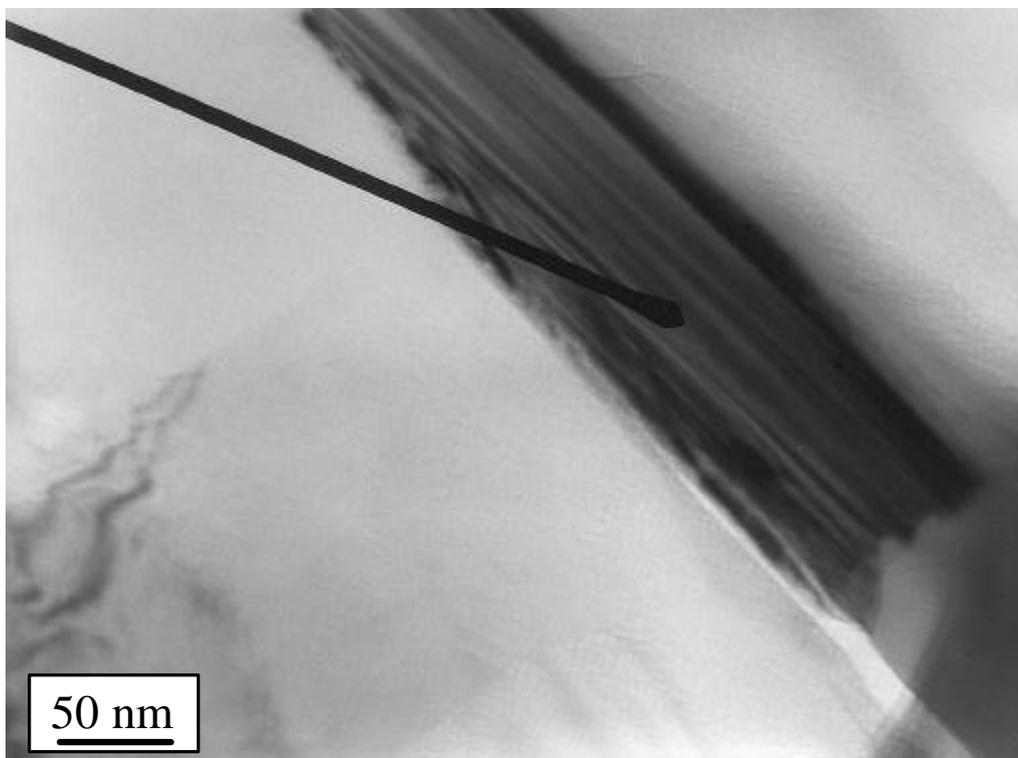
**Bild 5.4** TEM-Aufnahme der metastabilen Oxidschicht nach der Oxidation von NiAl. Die Whisker zeigen Zwillingsstrukturen (siehe Pfeil). [Ni50Al (110) / 1100 °C / 1h / Luft]

---

Bild 5.4. zeigt eine transmissionselektronische Aufnahme eines metastabilen Bereiches der Oxidschicht, nachdem die darunter liegende NiAl-Matrix präparativ entfernt wurde (siehe Abschnitt 4.4.2). Bild 5.5. zeigt ein SAD-Bild eines Whiskers (siehe Bild 5.6). Die Auswertung des Beugungsdiagramms ergab, dass die Blättchen (Whisker) aus  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  bestehen.



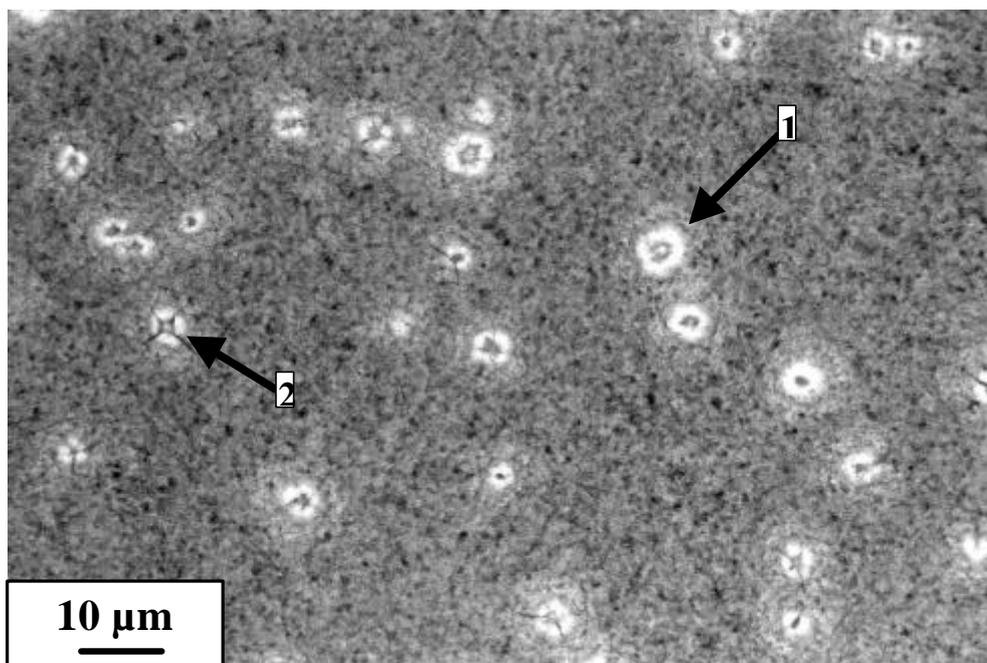
**Bild 5.5** SAD-Elektronenbeugungsbild von  $q\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der  $[114]$  Zone.



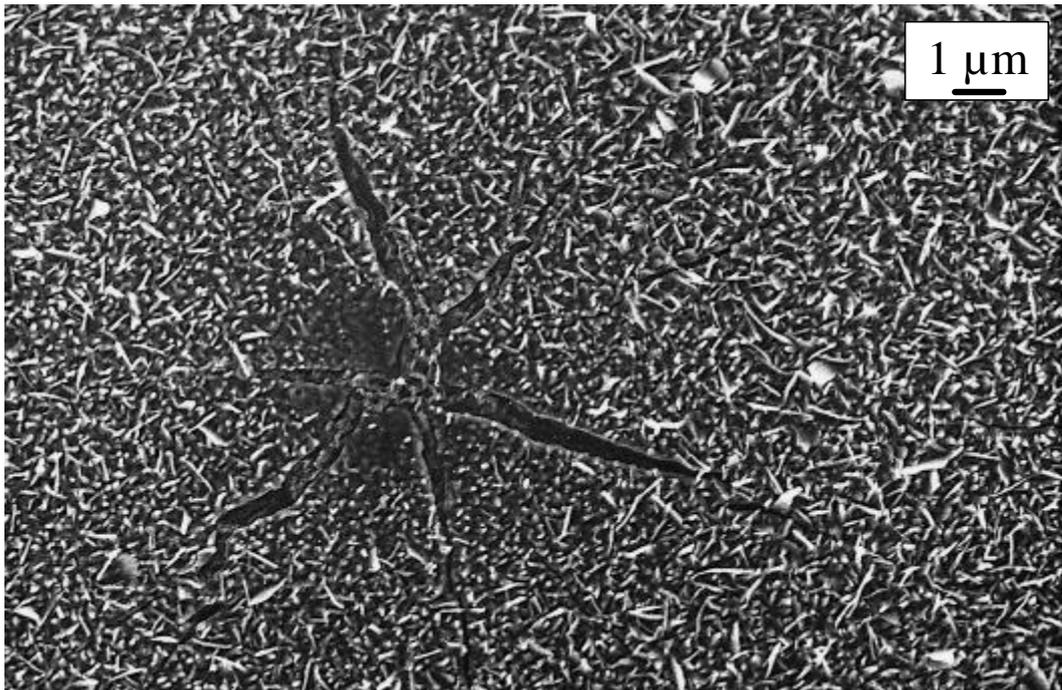
**Bild 5.6** TEM-Aufnahme eines metastabilen Whiskers. (Beugungsbild siehe Bild 5.5)

---

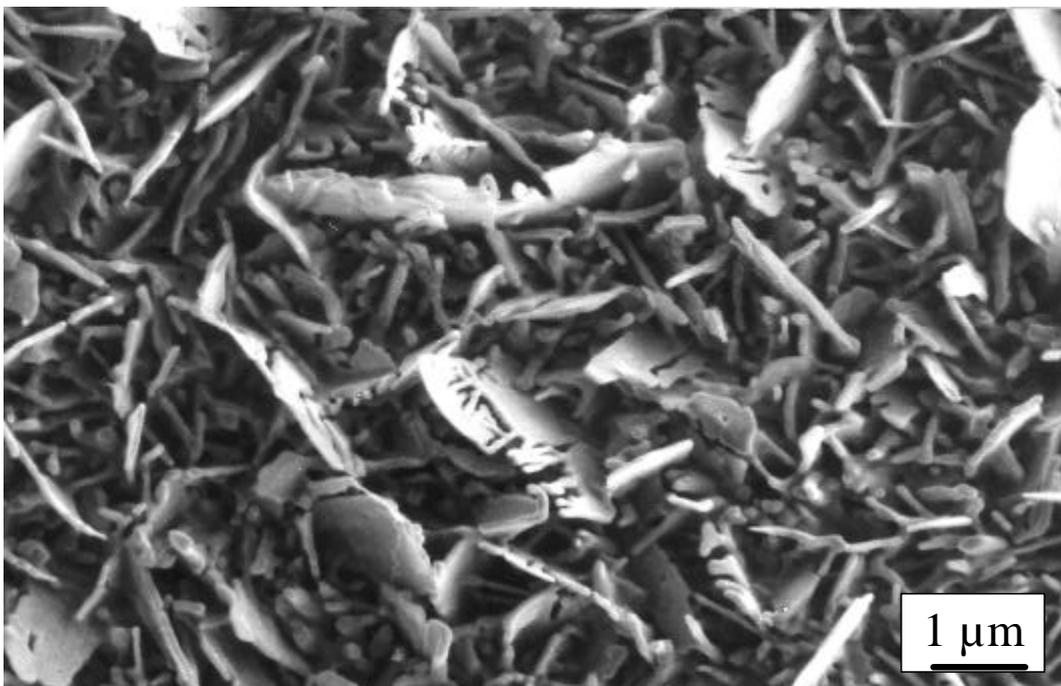
In der Anfangsphase der Oxidation wird das ursprünglich gebildete  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach einiger Zeit in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Der Beginn dieses Prozesses kann anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme der Oxidoberfläche beobachtet werden (siehe Bild 5.7). Man erkennt in der grauen Matrix Stellen bzw. Inseln (siehe Pfeil 1), die heller erscheinen, da in diesen Bereichen die Oxidschicht transparent ist. Das führt dazu, dass die unter der Oxidschicht liegende Metalloberfläche besser reflektiert, als in den anderen Bereichen der Schicht. Bild 5.8 zeigt eine REM-Aufnahme von der Oberfläche. Die helleren Inseln im lichtmikroskopischen Bild (siehe Bild 5.7) entsprechen dabei dem Bereich, der durch radiale Risse gekennzeichnet ist. Diese Risse sind z.T. auch in Bild 5.7 in den hellen Inseln zu erkennen (siehe z.B. Pfeil 2). Mit Hilfe der OFS konnten lokal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt werden. Genauere Erläuterungen zu diesen Untersuchungen werden in Kapitel 5.3 gegeben. Die hellen, mit Rissen versehenen Inseln bestehen ausschließlich aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entfernt man sich von diesen Stellen, wird sowohl  $\alpha$ - als auch  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  identifiziert. Liegen die Inseln weit genug auseinander, sind Bereiche vorhanden, die ausschließlich  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten (ca. 10-15  $\mu\text{m}$  Entfernung). Die Blättchenstruktur des metastabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verändert sich mit zunehmender Oxidationszeit zu nadelförmigen Strukturen, was in Bild 5.9 angedeutet ist. Die Oxidschicht zeigt nach 5 h eine deutlich andere Morphologie als nach 1h (siehe Bild 5.3).



**Bild 5.7** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oxidoberfläche mit hellen Flecken in der grauen Oxidmatrix. Diese Bereiche sind Keimstellen für  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sogenannte „ $\alpha$ -Inseln“ (siehe Pfeil1). [Ni50Al (100) / 1100 °C / 1h / Luft]



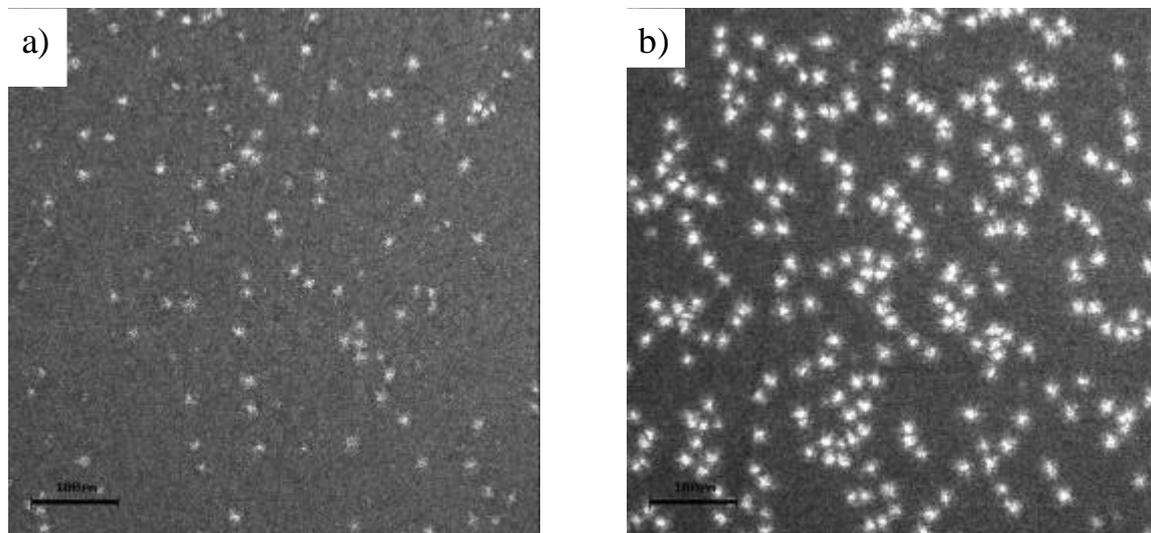
**Bild 5.8** REM Aufnahme einer Oxidoberfläche mit radialen Rissen. Die Bereiche stellen Inseln aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar. Die Risse werden durch die Volumenreduktion während der  $\eta$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasenumwandlung verursacht. [Ni50Al (110) / 1100 °C / 1h]



**Bild 5.9** REM-Aufnahme einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Die Blättchenstruktur ändert sich mit zunehmender Oxidationszeit im Vergleich zu Bild 5.3. [Ni49Al (110) / 1100 °C / 5 h / Luft]

---

Betrachtet man Oxidoberflächen nach der Oxidation von Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt im NiAl, so sind Unterschiede erkennbar. Bild 5.10 zeigt zwei lichtmikroskopische Aufnahmen. Man erkennt die hellen transparenten Bereiche, die aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen (siehe Bild 5.7). Bei der Untersuchung von Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt wurde beobachtet, dass unter gleichen Oxidationsbedingungen mit zunehmender Al-Konzentration die Anzahl der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bereiche ebenfalls zunimmt. Das bedeutet, es sind in der Schicht mehr Stellen vorhanden, an denen die Phasenumwandlung schon stattgefunden hat.



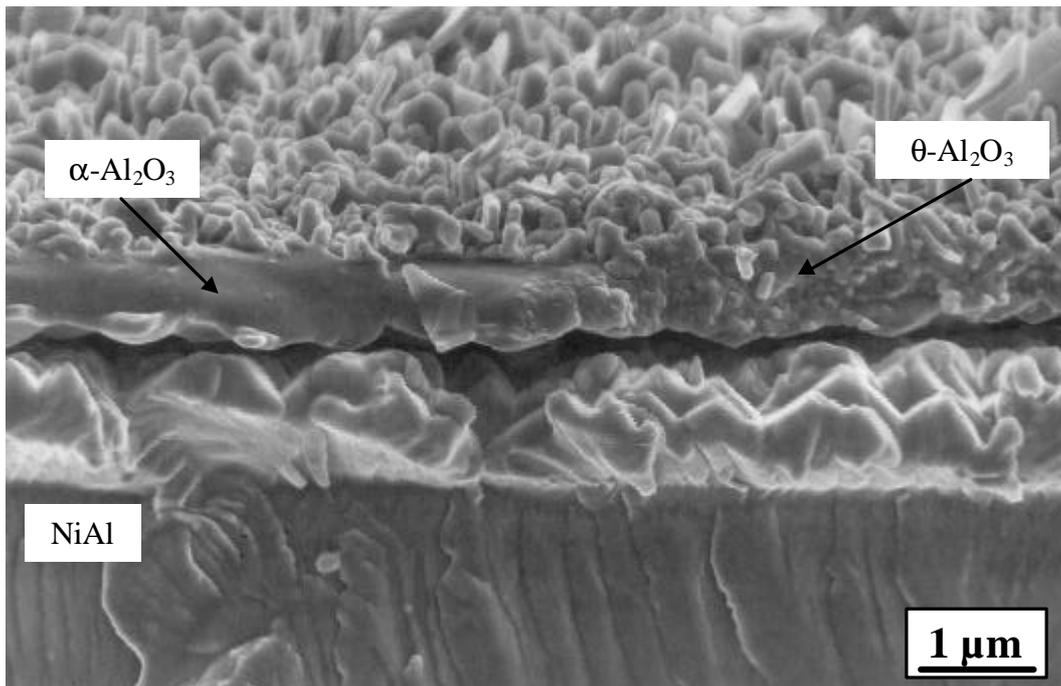
**Bild 5.10 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oxidoberfläche von Proben mit verschiedenem Al-Gehalt nach der Oxidation. Die hellen Stellen zeigen Bereiche mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an (siehe Bild 5.7).**

a) [Ni51Al (110) / 1100 °C / 3 h / Luft]

b) [Ni49Al (110) / 1100 °C / 3 h / Luft]

Die Korngrößen von  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind sehr unterschiedlich und deshalb können die beiden Phasen in der Oxidschicht lokalisiert werden. Am besten sind dafür Bruchflächen geeignet, da sie bei sprödem Bruch entlang der Korngrenzen die reale Kornstruktur wiedergeben. Bild 5.11 zeigt die Bruchfläche einer oxidierten Probe. Der grobkörnige Bereich (links im Bild) kann dabei  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der feinkörnige Bereich (rechts im Bild)  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden.

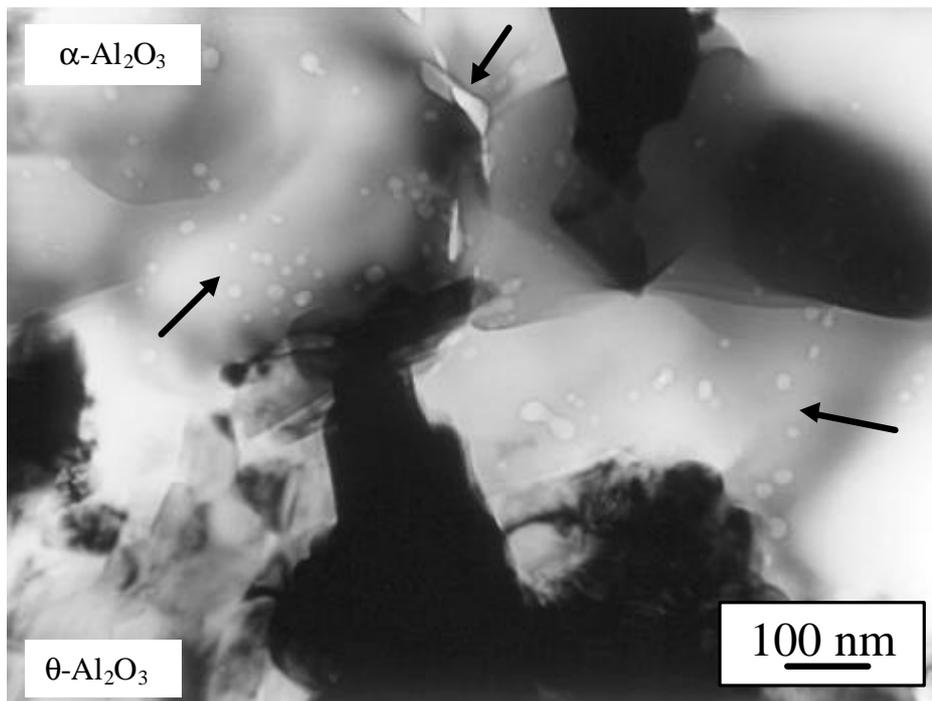
---



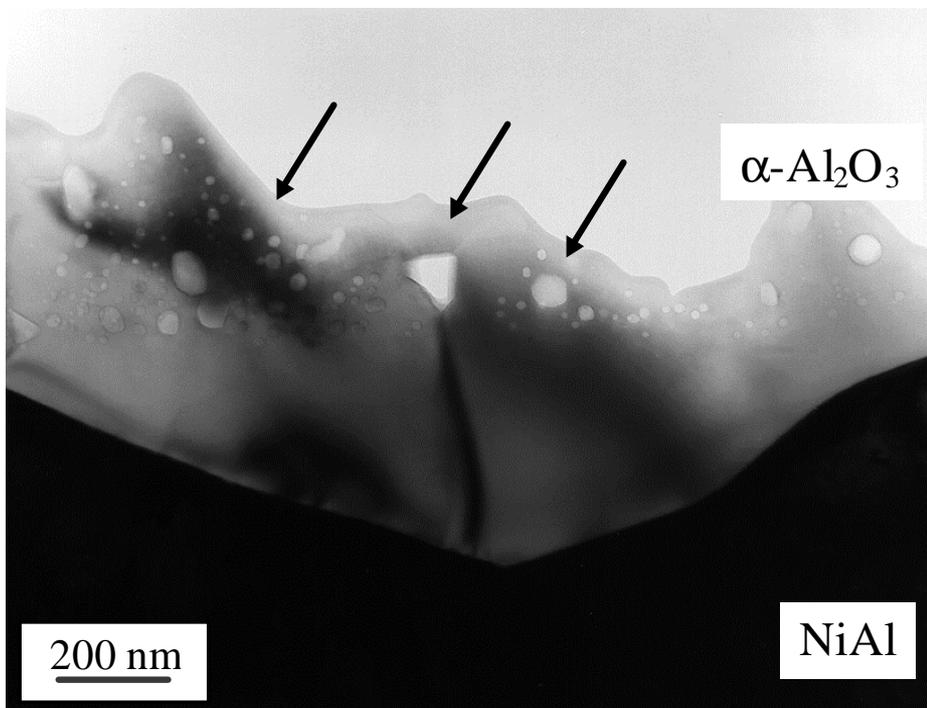
**Bild 5.11** REM-Querschnittsaufnahme einer Bruchfläche einer oxidierten NiAl-Probe. Im oberen Teile erkennt man die Oxidschicht, die aus grobkörnigem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) und feinkörnigem  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rechts) besteht. [Ni50Al (111) / 1100 °C / 1h / Luft]

TEM-Untersuchungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zeigten, dass in der Schicht Poren auftreten (siehe Bild 5.12), die sich ausschließlich in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bereichen befanden. Das lässt die Vermutung zu, dass sie durch die Umwandlung des  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet worden sind. Für diese Untersuchungen war es vorteilhaft, reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben zu analysieren. Dafür wurde die NiAl-Matrix während des Präparationsprozesses entfernt (siehe Kapitel 4.3.2). Damit lassen sich wesentlich größere Bereiche der Oxidschicht durchstrahlen.

Bild 5.13 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme nach einer Oxidationszeit von 10 h. Die Oxidschicht besteht aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in der sowohl auf den Korngrenzen als auch in den Körnern (intrakristalline) Poren eingelagert sind, ähnlich wie in Bild 5.12. Außerdem ist zu beobachten, dass im grenzflächennahen Bereich keine weiteren Poren auftreten. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Oxid nahe der MOI keine Poren gebildet werden.



**Bild 5.12** TEM-Aufnahme der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidschicht, die aus α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Im Bereich von α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind Poren zu beobachten (siehe Pfeile).

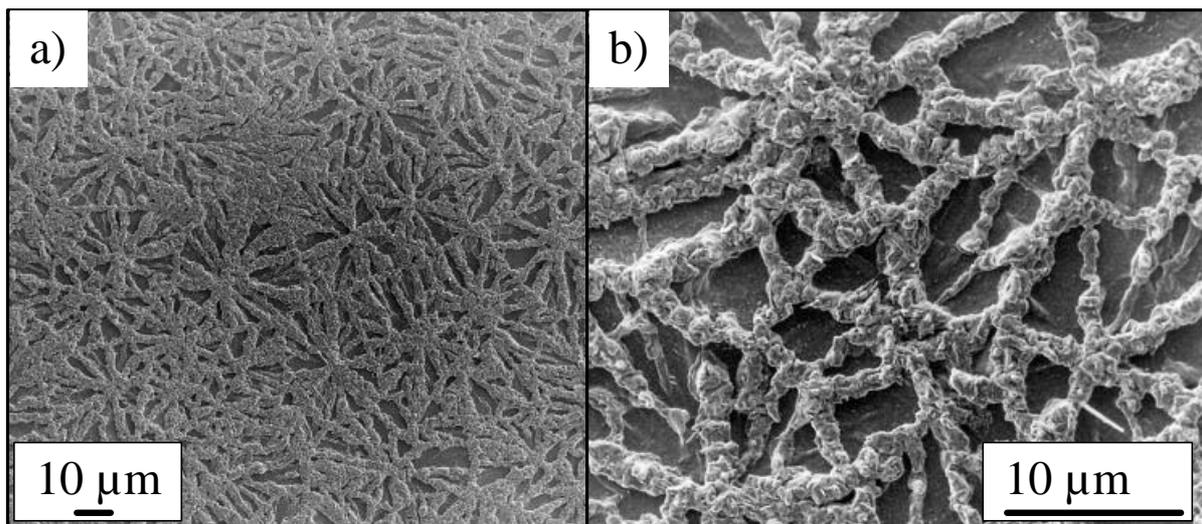


**Bild 5.13** TEM-Aufnahme eines Querschnitts einer oxidierten NiAl- Probe. Die Oxidschicht besteht aus α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im oberen Bereich der Schicht sind Poren zu erkennen (siehe Pfeile). [Ni50Al (111) / 1100 °C / 10 h / Luft]

### 5.2.2 Entwicklung der Oxidschicht bei 1100 °C für Oxidationszeiten $t > 10$ h

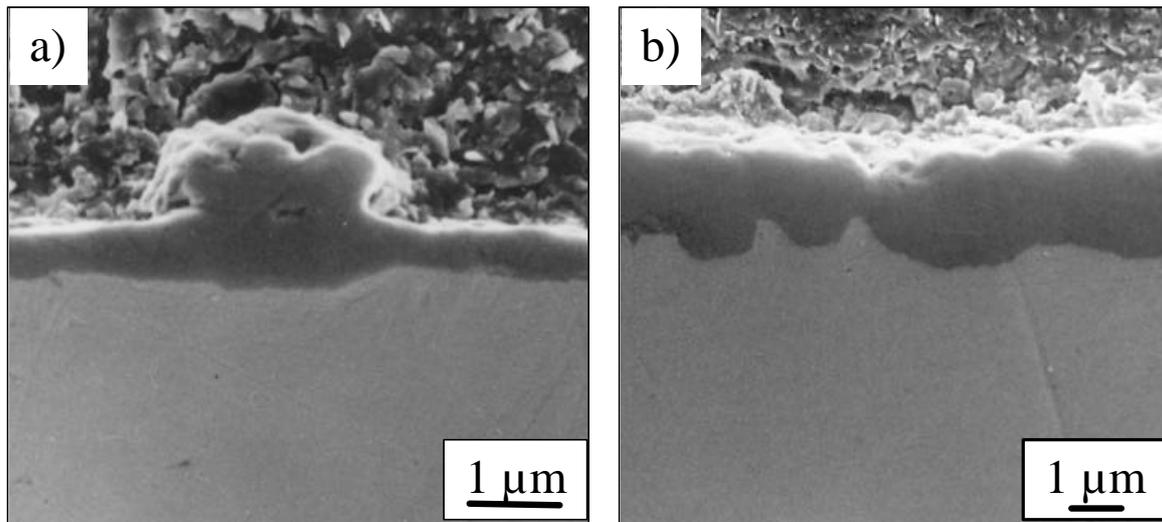
Während der zu Beginn der Oxidation ablaufenden Phasenumwandlung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, reißt die Schicht an Stellen auf, an denen sich sehr rasch  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gebildet hat (siehe Bild 5.8). Aus diesen Rissen wächst im weiteren Verlauf der Oxidation ausschließlich  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  heraus. Damit werden wulstartige Oxidrippen gebildet (siehe Bild 5.14). Dass es sich bei dem neu gebildeten Oxid um  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  handelt, konnte mit Hilfe der OFS bestimmt werden (siehe Kapitel 5.3).

Die Ergebnisse von oxidierten Proben mit  $t \geq 100$  h beziehen sich hauptsächlich auf die in reinem  $\text{O}_2$  oxidierten TGA-Proben, da unter diesen definierten Bedingungen der größte Teil der Oxidschicht noch intakt ist.



**Bild 5.14** REM- Aufnahmen der Oxidoberfläche mit der typischen Rippenstruktur von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf NiAl. [Ni50Al (100) / 1100 °C / 100 h /  $\text{O}_2$ ]

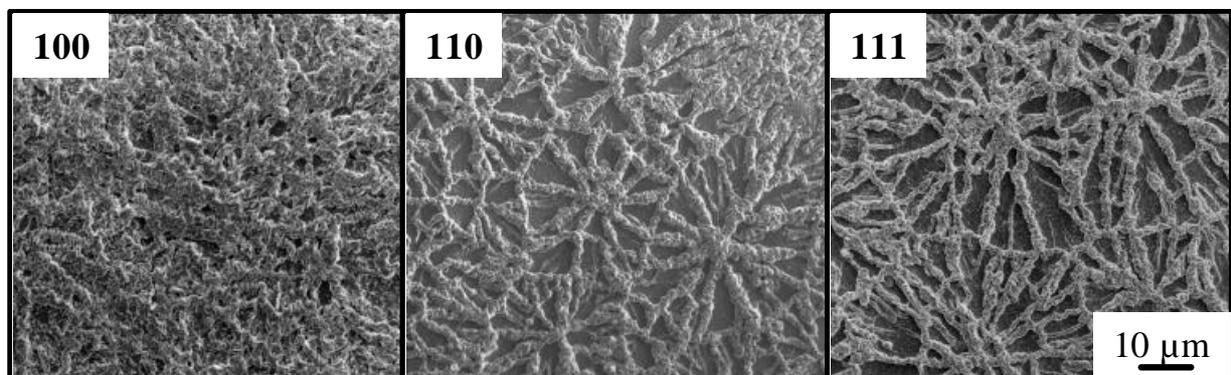
Aus Querschnittsaufnahmen (siehe Bild 5.15) ist zu beobachten, dass nach Oxidation für 10 h die Oxidrippen einen großen Teil der Schichtdicke ausmachen (Bild 5.15 a). Mit steigender Oxidationszeit wird die Gewichtung schwächer (Bild 5.15 b). Das ist auch in Bild 5.16 an der oxidierten (100) Oberfläche zu erkennen. Hier sind die Oxidrippen im Gegensatz zu den anderen beiden oxidierten Oberflächen sehr dicht zusammengewachsen.



**Bild 5.15** REM-Querschnittsaufnahmen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten auf NiAl nach unterschiedlichen Oxidationszeiten.

a) [Ni50Al / 1100 °C / 10 h / Luft]

b) [Ni50Al / 1100 °C / 100 h /  $\text{O}_2$ ]



**Bild 5.16** REM Aufnahmen von Oxidoberflächen mit verschiedenen Oberflächenorientierungen nach der Oxidation bei 1100 °C für 100 h. [Ni50Al50 / 1100 °C / 100 h /  $\text{O}_2$ ]

Bild 5.17 zeigt die beiden Bereiche Oxidschicht und Oxidrippen anhand einer planar präparierten Probe (siehe Kapitel 4.3.2). Die dunklen, strangartigen Bereiche entsprechen den polykristallinen Oxidrippen auf der Schichtoberfläche (siehe Bild 5.14). Bild 5.18 a zeigt eine Detailaufnahme des Bereiches zwischen den Oxidrippen. Das SAD-Beugungsdiagramm in Bild 5.18 b macht deutlich, dass diese Bereiche einkristallin oder sehr grobkristallin sind [Doy89b].

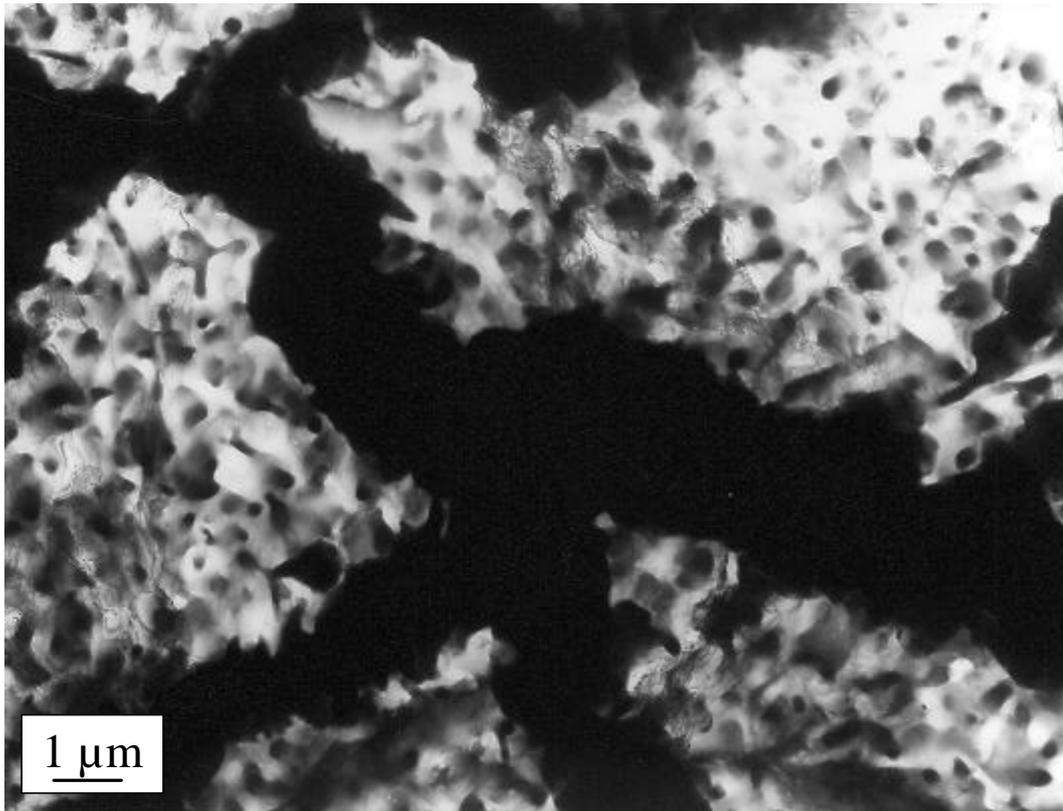


Bild 5.17 TEM-Aufnahme der Rippenstruktur von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl. [Ni50Al (110) / 1100 °C / 105h / Luft]

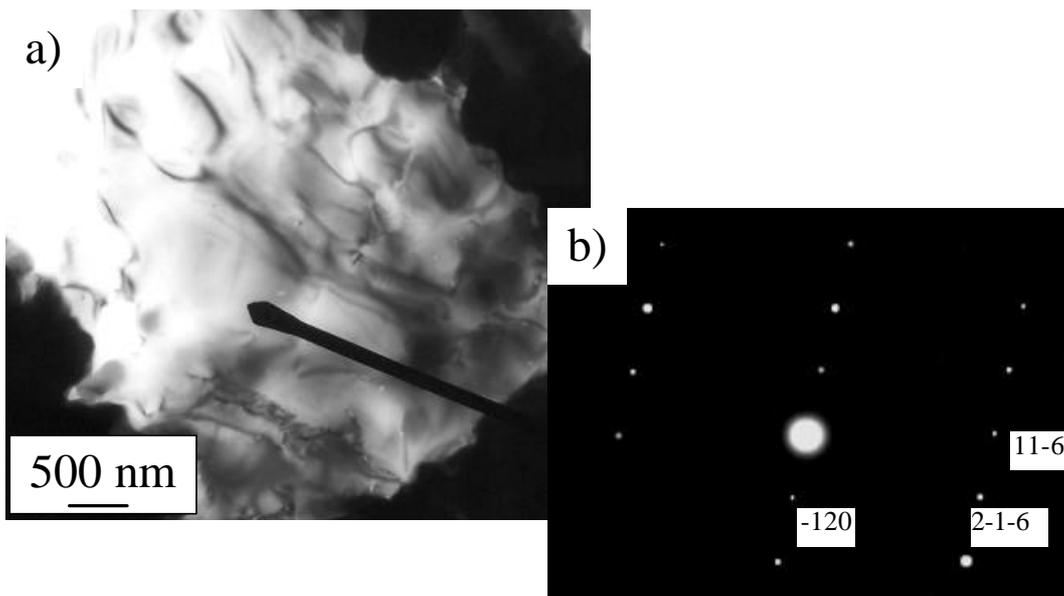


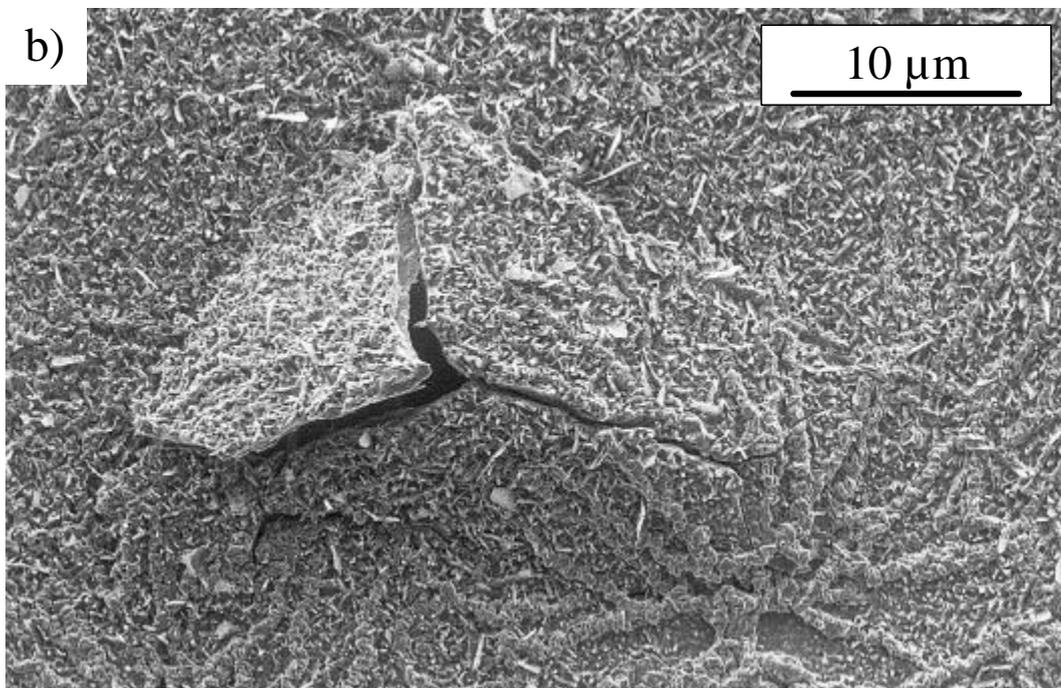
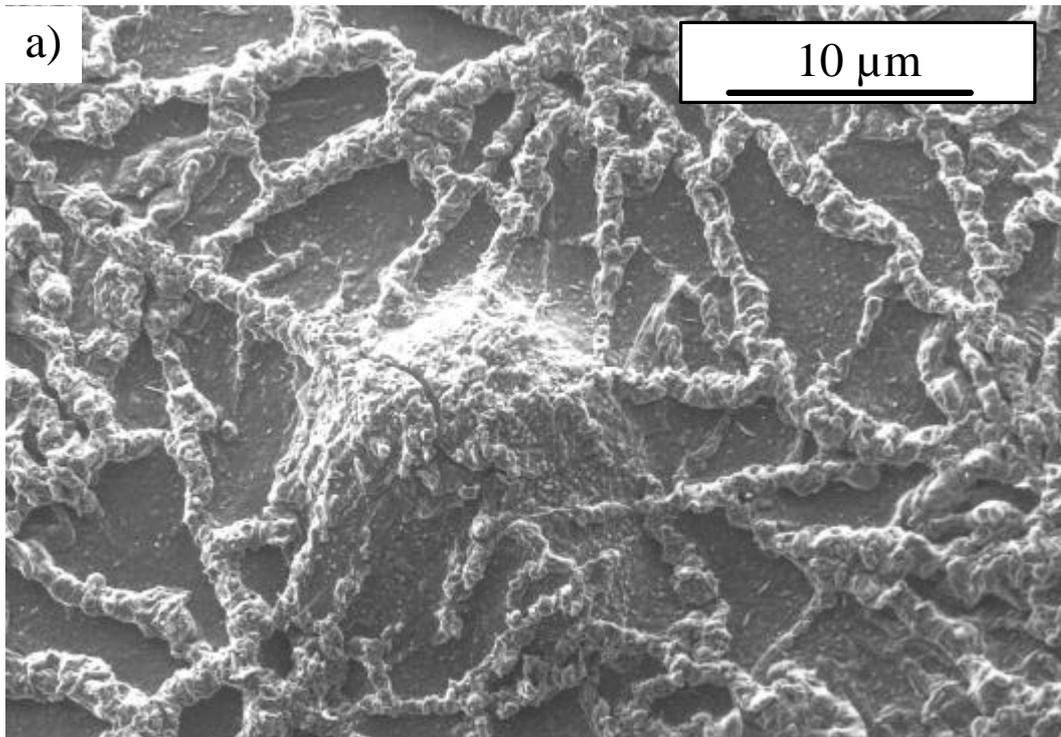
Bild 5.18 a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Bereiches der Oxidschicht zwischen zwei Oxidrippen (siehe Bild 5.15), b) zeigt das dazugehörige SAD-Bild ([421]-Pol).

Für den stark schwankenden Kontrast zwischen den dunklen Oxidrippen (siehe Bild 5.17) sind vermutlich Orientierungsunterschiede verantwortlich. Bedingt durch die kleinen Streuwinkel treten bei der CTEM schon bei geringen Orientierungsveränderungen unterschiedliche Kontraste auf.

Hauptsächlich nach längeren Oxidationszeiten ( $t > 50$  h) lässt sich ein Aufwölben der Oxidschicht beobachten, das in der englischsprachigen Literatur als „*buckling*“ bezeichnet wird [Eva89]. Bild 5.19 a zeigt eine solche Oxidaufwölbung, die im weiteren Verlauf der Oxidation zum Aufreißen der Oxidschicht führen kann (siehe Bild 5.19 b). Die Oxidaufwölbungen können lokal zum vollständigen Abplatzen der Oxidschicht führen (siehe Bild 5.20). Dabei wird die Metalloberfläche freigelegt, auf der Poren zu sehen sind. Die Bestimmung einer kritischen Größe an abgelöster Grenzfläche, bei der die Aufwölbung der Oxidschicht zum Abplatzen führt, wird in Kapitel 6.4 eingehender behandelt.

Bei stöchiometrischen Proben wurden selbst nach längerer Oxidation ( $t > 100$  h) nur lokale Abplatzungen der Oxidschicht bei der Oxidation in  $O_2$  beobachtet. Bei Ni-reichen Proben wiederum platzten durchaus große Teile der Oxidschicht ab. Bild 5.21 zeigt zwei REM-Aufnahmen von oxidierten Proben unterschiedlicher Zusammensetzungen, die diese Situation verdeutlichen.

---



**Bild 5.19** REM-Aufnahmen der Oxidoberfläche mit einer Oxidaufwölbung (buckling), die in Bild 5.19 a zu sehen ist. Im weiteren Verlauf der Oxidation reißt die Schicht auf (siehe Bild 5.19 b). [Ni50Al (110) / 1100 °C / 100 h / O<sub>2</sub>]

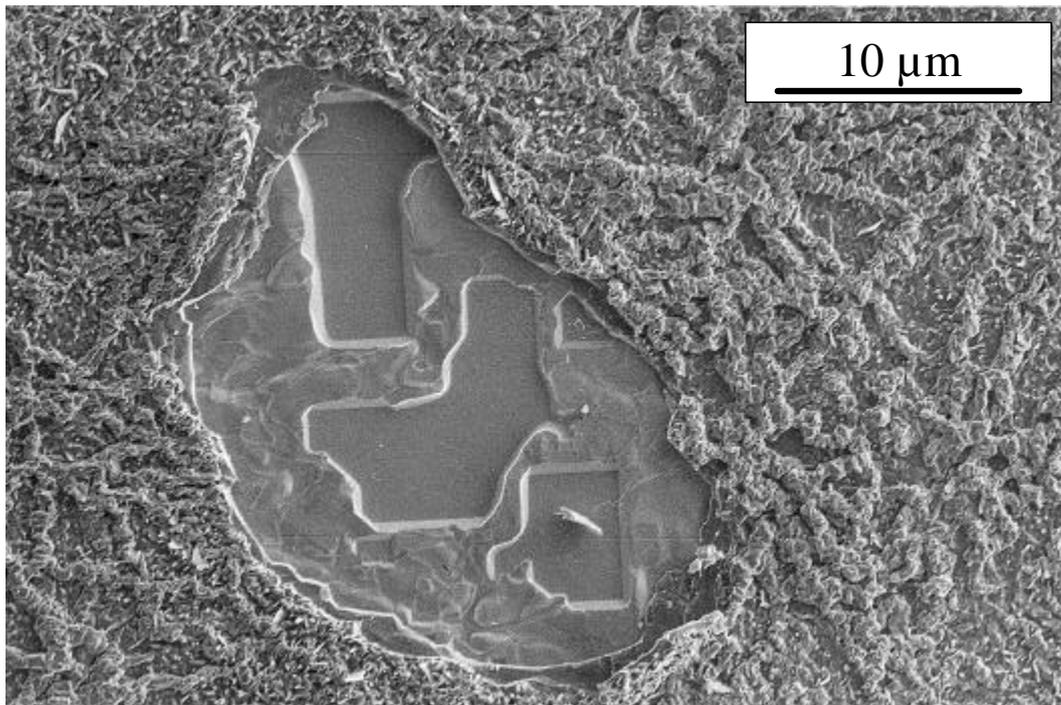


Bild 5.20 REM-Aufnahme der Oxidoberfläche, die lokal abgeplatzt ist. An der abgeplatzten Stelle wird die ehemalige Metalloberfläche sichtbar. [Ni50Al (100) / 1100 °C / 10 h]

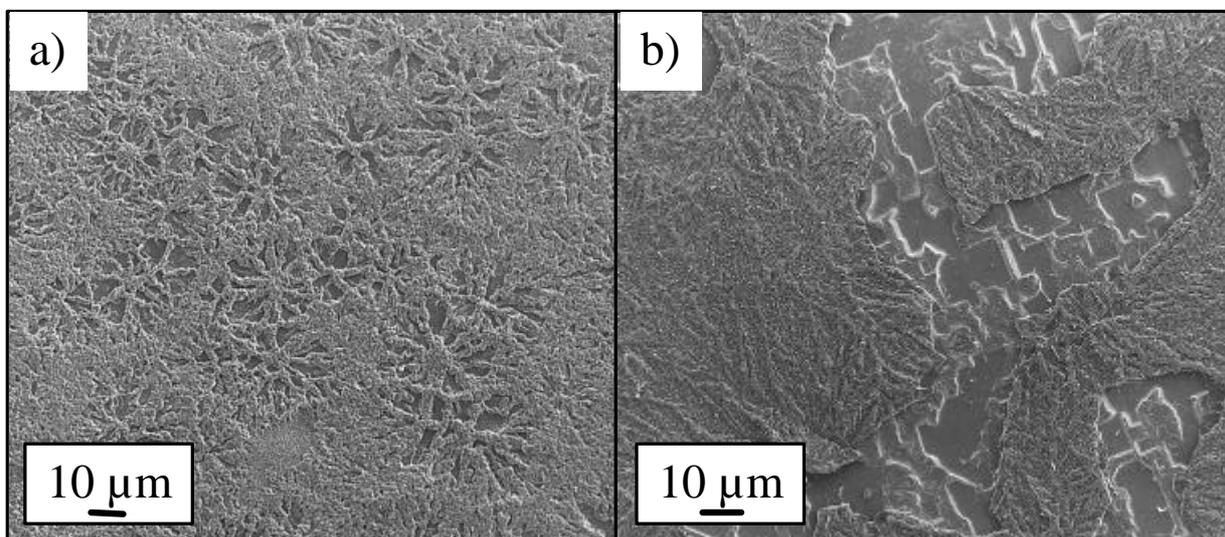
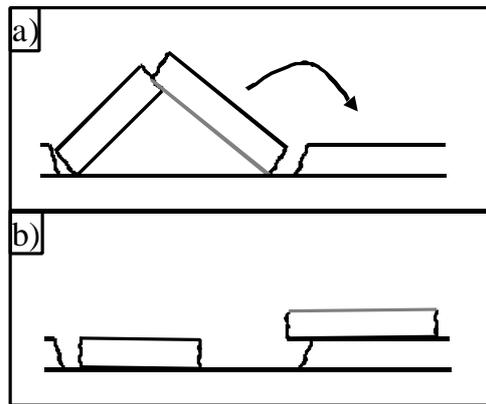


Bild 5.21 REM-Oberflächenaufnahmen oxidierten NiAl-Proben mit unterschiedlichen Al-Gehalten bei gleichen Oxidationsbedingungen. In Bild 5.21 b sind wesentlich größere Flächenanteile der Oxidschicht abgeplatzt.  
a) Ni50Al (100) / 1100 °C / 150 h / O<sub>2</sub>]      b) Ni53Al (100) / 1100 °C / 150 h / O<sub>2</sub>]

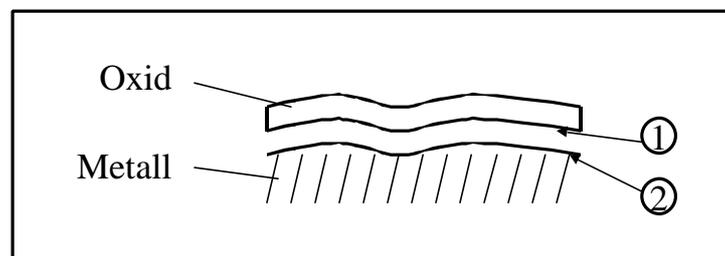
### 5.2.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Metall-Oxid Grenzfläche

Während der Abkühlung können Teile der Oxidschicht abplatzen. Dieser Vorgang findet hauptsächlich bei Oxidationszeiten  $t > 50$  h statt, es kann aber auch schon früher dazu kommen (siehe Bild 5.20). Dadurch gewinnt man Informationen über die freigelegte Metalloberfläche. Einige Oxidteile drehen sich beim Abplatzen (siehe Bild 5.22 a) und liegen danach mit der unteren Seite der Oxidschicht auf der Oberfläche (siehe Bild 5.22 b).



**Bild 5.22** Schematische Darstellung des lokalen Abplatzvorgangs der Oxidschicht.

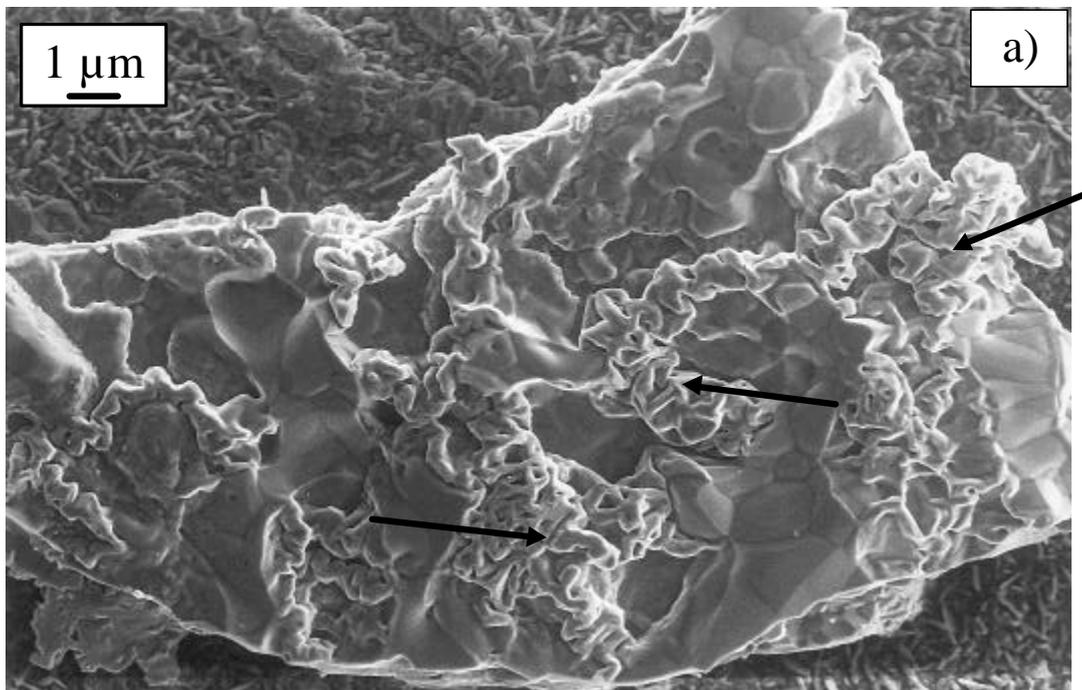
Bei den folgenden Untersuchungen wurde die Topographie der in Bild 5.23 gezeigten Bereiche (1) und (2) charakterisiert. Der in Bild 5.22 dargestellte Vorgang eröffnet die Möglichkeit, die Beschaffenheit der dem Metall zugewandten Seite der Oxidschicht zu untersuchen.



**Bild 5.23** Darstellung der Untersuchungen an der Metall/Oxid-Grenzfläche.

---

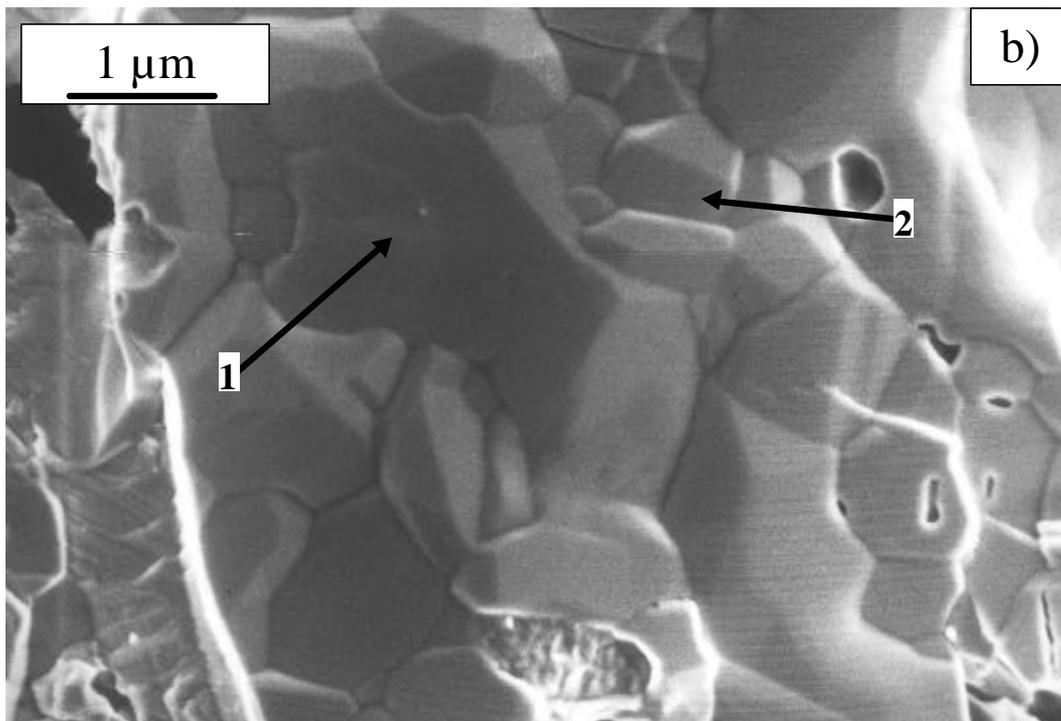
Aus den beiden REM-Bildern 5.24 a und b können verschiedene Informationen gewonnen werden. Zum einen lässt sich die Kornstruktur des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erkennen. In Bild 5.24 b sind z.T. Körner mit einer Größe von mehreren  $\mu\text{m}$  zu beobachten (siehe Pfeil 1), aber auch Bereiche mit kleineren Körnern (siehe Pfeil 2). In Bild 5.24 a fällt weiterhin auf, dass es Bereiche auf der unteren Seite der Oxidschicht gibt, auf denen sich ähnlich zur Oberfläche, Oxidrippen (siehe Pfeile) gebildet haben (innere Rippen [Pin97a]).



**Bild 5.24** REM-Aufnahmen von abgeplatzten, gedrehten Oxidteilen (siehe Bild 5.22). Dadurch ist die Unterseite der Oxidschicht sichtbar.

a) Die Kornstruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist auf der Unterseite der Oxidschicht erkennbar. Die Pfeile kennzeichnen Oxidrippen ähnlich zur Oxidoberfläche.

---

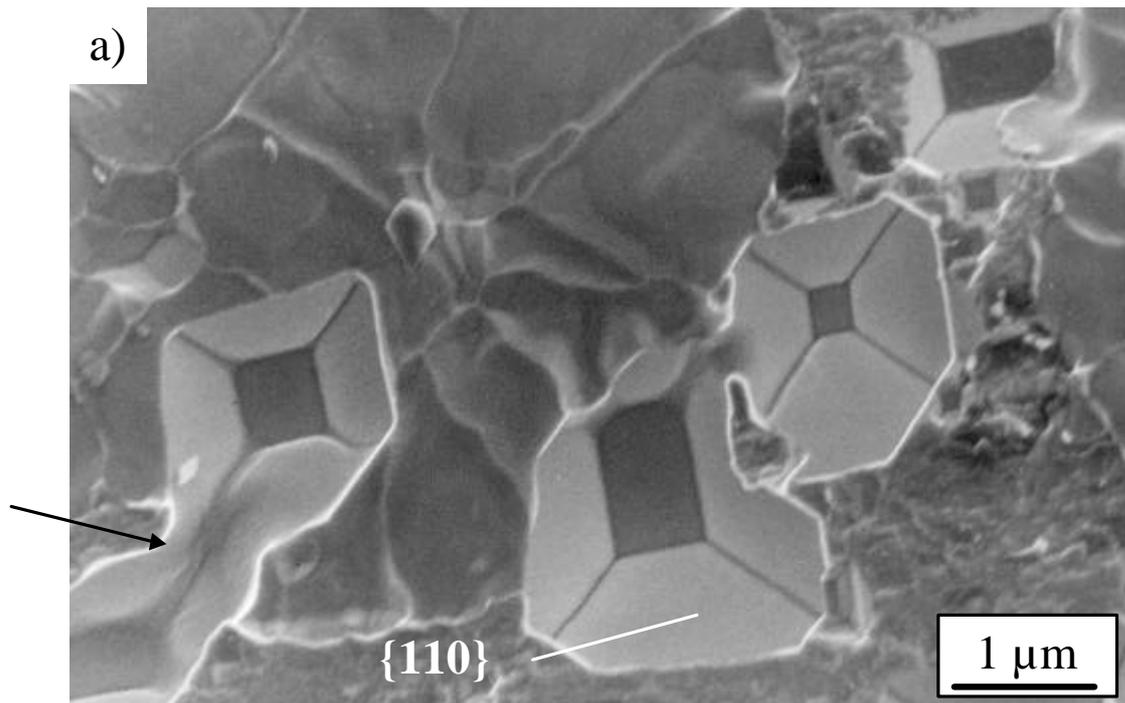


**Bild 5.24 b)** Oxidunterseite, auf der die Kornstruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mit sehr unterschiedliche Korngrößen, erkennbar ist.

In Kapitel 5.2.1 wurde bereits auf die gute Haftung der Oxidschicht nach einer Oxidationszeit von 1h hingewiesen. Um trotzdem Untersuchungen an der Metalloberfläche unter der Oxidschicht durchführen zu können, wurden die Proben mechanisch belastet und zerbrochen. Dadurch erfolgte ein teilweises Abplatzen der Oxidschicht. Die Untersuchung der ursprünglichen Metalloberfläche ergab, dass sich dort Poren gebildet haben, die auf den niedrigindizierten Flächen (100), (110) und (111) facettiert sind. Das kann den drei REM-Aufnahmen in Bild 5.25 entnommen werden.

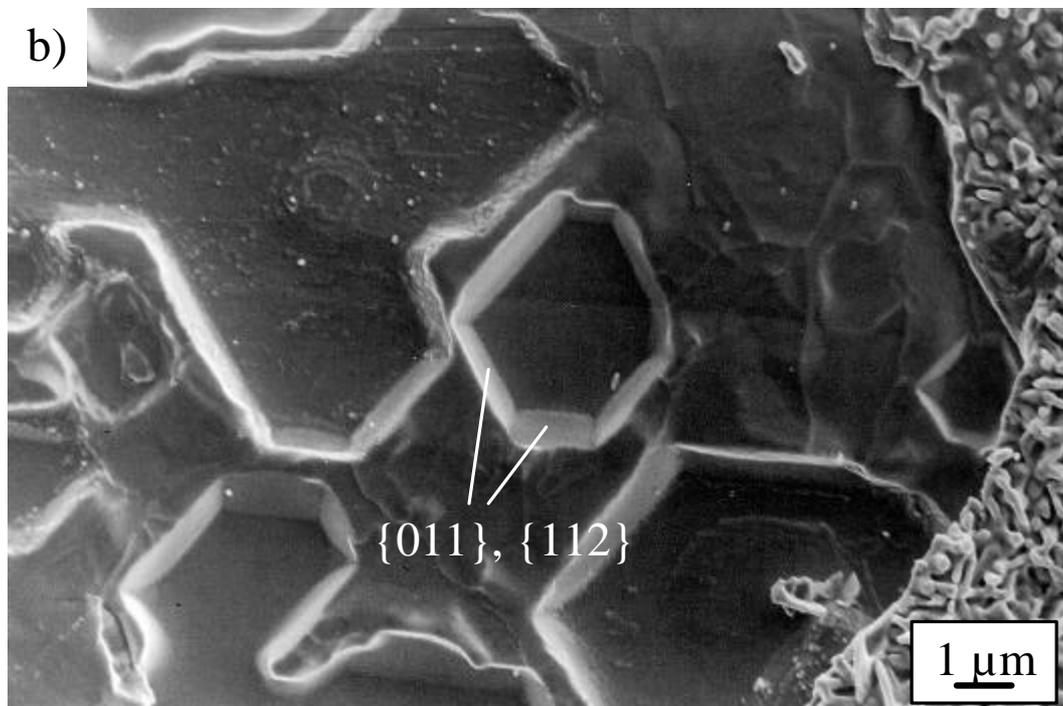
An TEM-Querschliffen der oxidierten Proben wurden die Winkel zu den Seitenflächen der Poren bestimmt (siehe Bild 5.28). Die Untersuchungen ergaben, dass es sich dabei um niedrigindizierte Ebenen von NiAl handelt. Dabei bleiben bevorzugt {011} und {112} Ebenen bestehen.

Wenn durch die Belastung z.T. größere Bereiche abgeplatzt sind, können nach der Oxidation auf der Metalloberfläche relativ porenarme Gebiete beobachtet werden. Das ist in Bild 5.26 durch den Pfeil gekennzeichnet. Die oberhalb noch teilweise intakte Oxidschicht beinhaltet eine Insel, die aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besteht (siehe Bild 5.8)

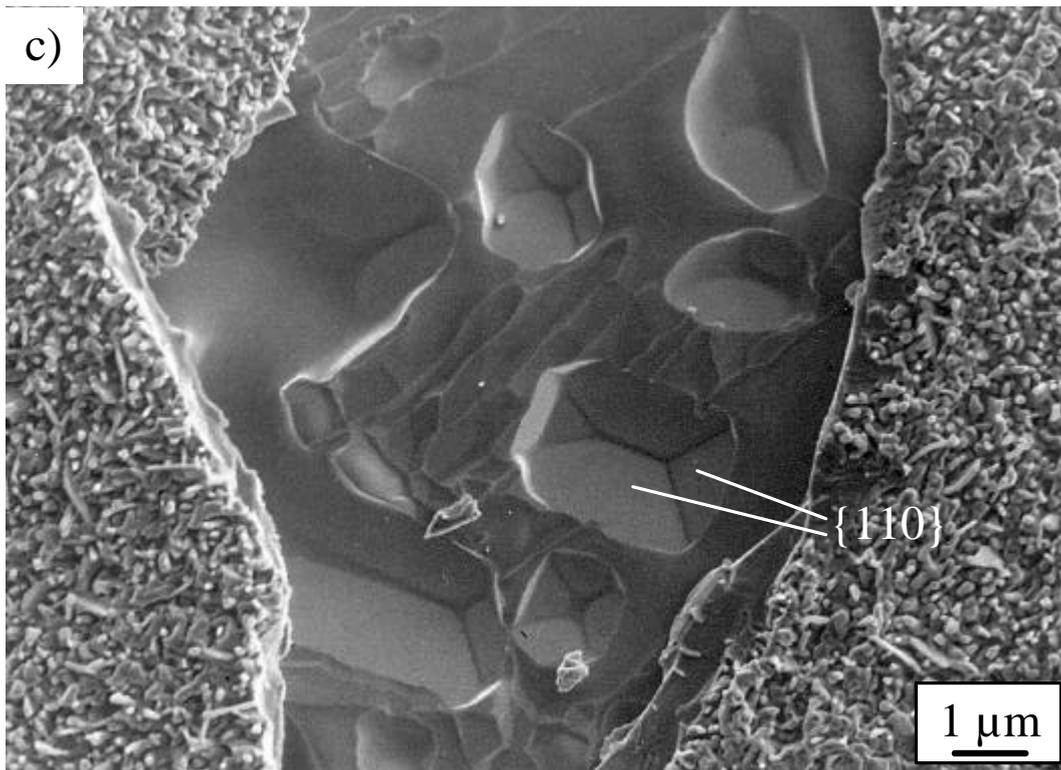


**Bild 5.25** REM-Aufnahmen von NiAl Oberflächen nach der Oxidation. Auf der Oberfläche sind facettierte Poren erkennbar.

a) (100) Oberfläche von NiAl mit {110}-facettierte Porenseitenflächen [Ni50Al / 1100 °C / 1h / Luft]



b) (110) Oberfläche von NiAl mit {011} und {112}-facettierte Porenseitenflächen [Ni50Al / 1100 °C / 1h / Luft]



c) (111) Oberfläche von NiAl mit {110}-facettierten Porenseitenflächen [Ni50Al / 1100 °C / 1h / Luft]

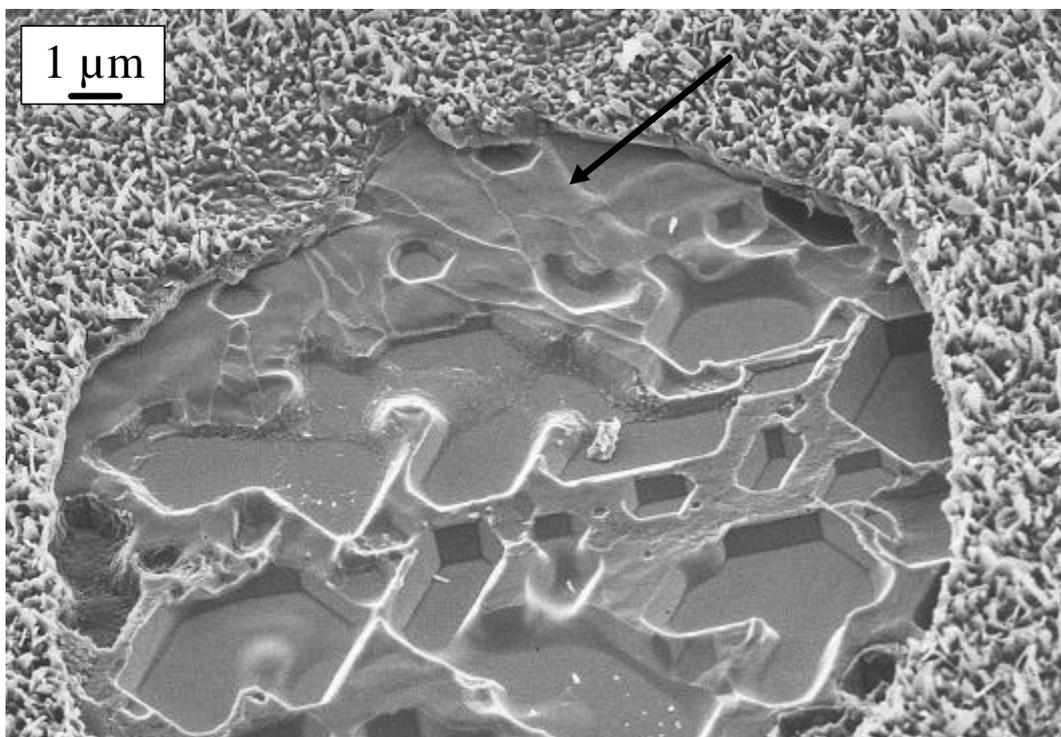
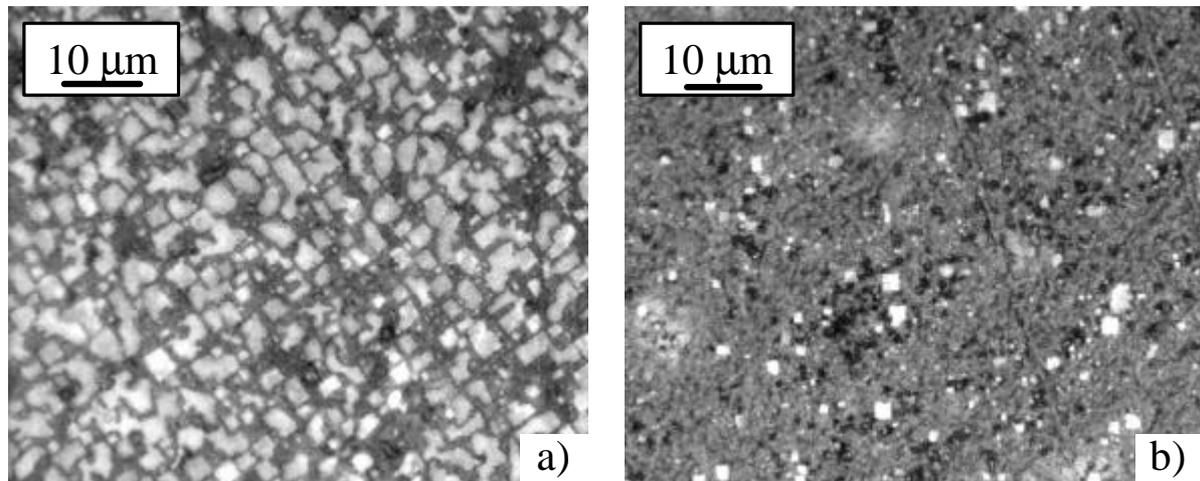


Bild 5.26 REM-Aufnahme einer oxidierten Probe. Die Oxidschicht ist teilweise abgeplatzt. Der Pfeil kennzeichnet einen Bereich der Metalloberfläche mit weniger Poren. [Ni50Al (110) / 1100 °C / 1h / Luft]



**Bild 5.27** LM-Aufnahmen oxidierter NiAl Proben mit unterschiedlichen Al-Gehalten. Die hellen Stellen sind Poren auf der Metall/Oxid-Grenzfläche.

a) [Ni52Al (100) /1100 °C / 1h/ Luft]

b) [Ni50Al (100) /1100 °C / 1h/ Luft]

Nach kurzen Oxidationszeiten ( $t \leq 1\text{h}$ ) ist die Schichtdicke des Oxids mit  $d \leq 1\ \mu\text{m}$  noch so gering, dass die Oxidschicht im Lichtmikroskop transparent erscheint. Dadurch sind die Poren, die sich auf der ursprünglichen Metalloberfläche gebildet haben, sichtbar (siehe Bild 5.27). Da die Porenbereiche ohne Haftung zur Oxidschicht sind, reflektiert das Licht stärker auf der Metalloberfläche. Diese Bereiche erscheinen dadurch heller als die benachbarten Bereiche, die in Kontakt zur Oxidschicht sind. Bild 5.27 a und b zeigen Oberflächenaufnahmen von Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Dabei ist auffällig, dass scheinbar mit fallendem Al-Gehalt die Anzahl der Poren ansteigt. Auf diese Abhängigkeit wird in Kapitel 6.3 noch genauer eingegangen werden.

---

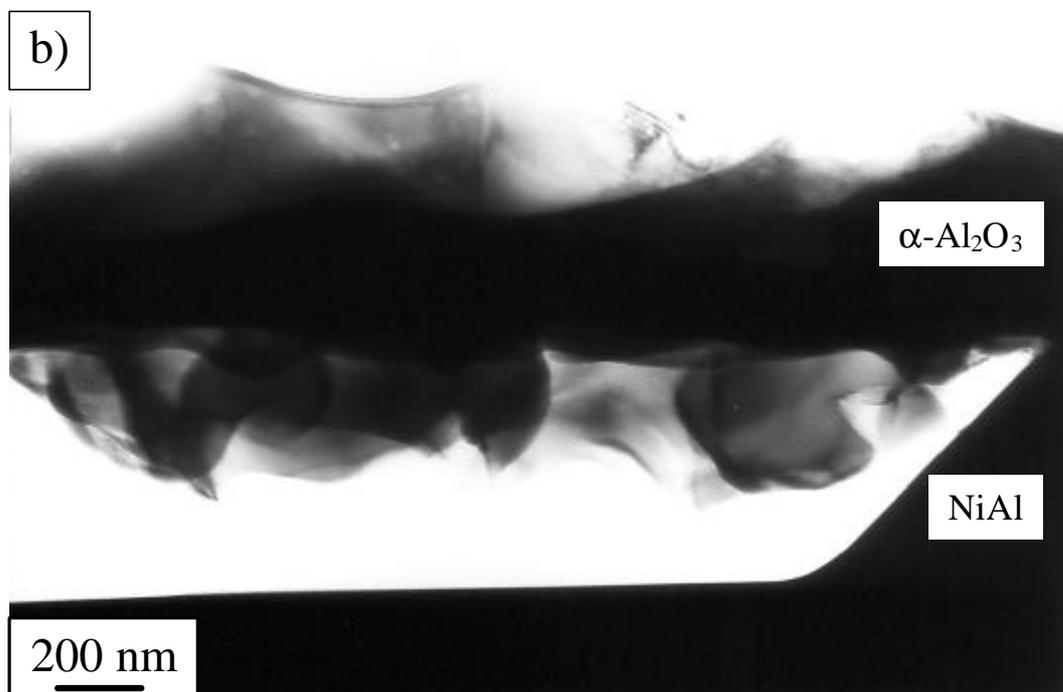
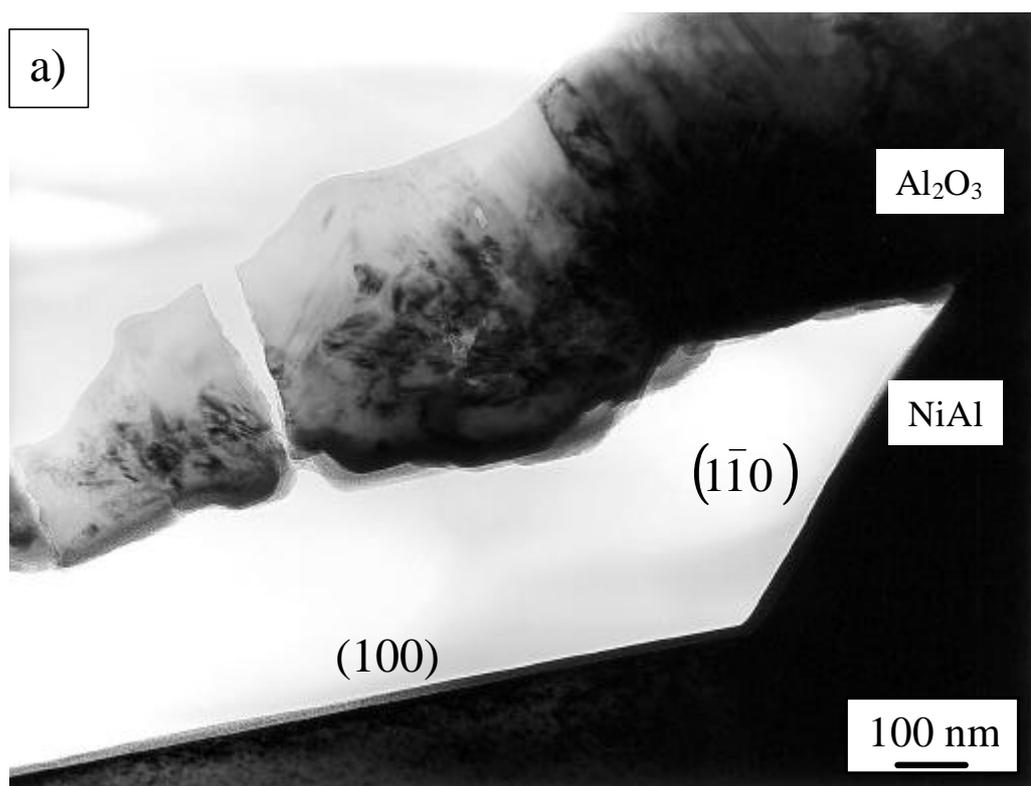


Bild 5.28 TEM-Querschnittsaufnahme von oxidierten NiAl-Proben. Man erkennt den Teil einer facettierten Grenzflächenpore.

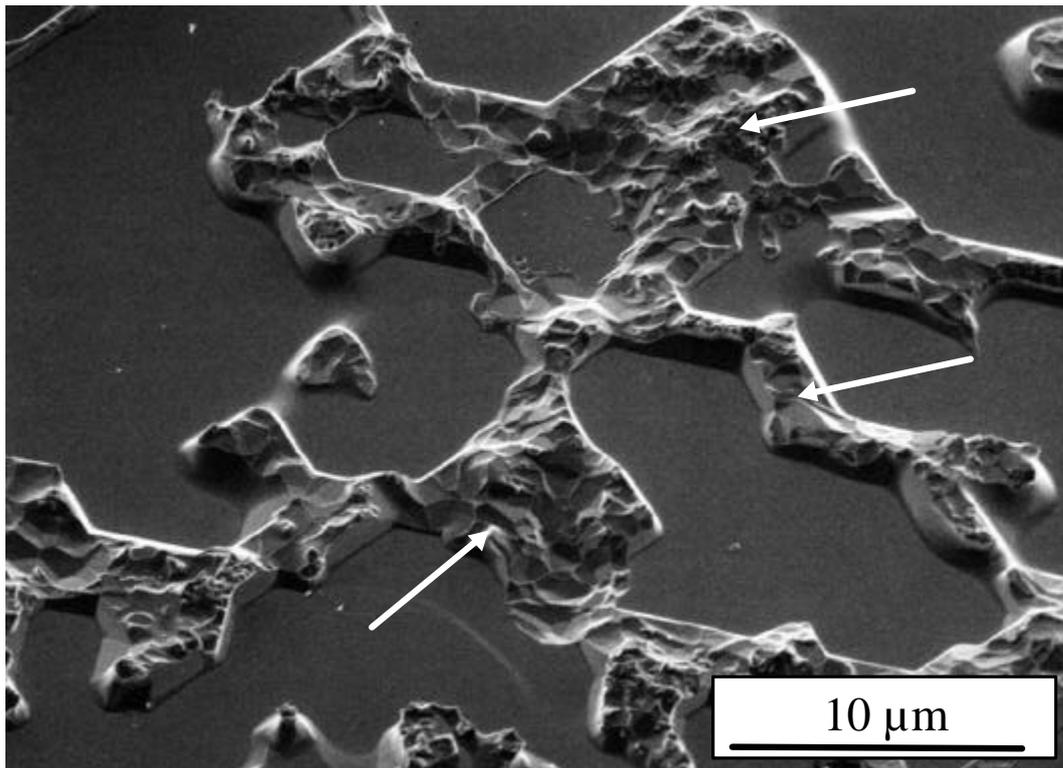
a) [Ni 50Al (100) / 1100 °C / 1h / Luft] und b) [Ni50Al (100) / 1100 °C / 10 h / Luft]

Nach der Oxidation für 1h sind auf der ehemaligen Metalloberfläche Poren zu beobachten, die eine Größe von ungefähr 2-3  $\mu\text{m}$  aufweisen (siehe Bild 5.25). Mit steigender Oxidationszeit beginnen die Poren zu wachsen. In Bild 5.25 a erkennt man auf der linken Seite zwei Poren, die z.T. miteinander verbunden sind (siehe Pfeil).

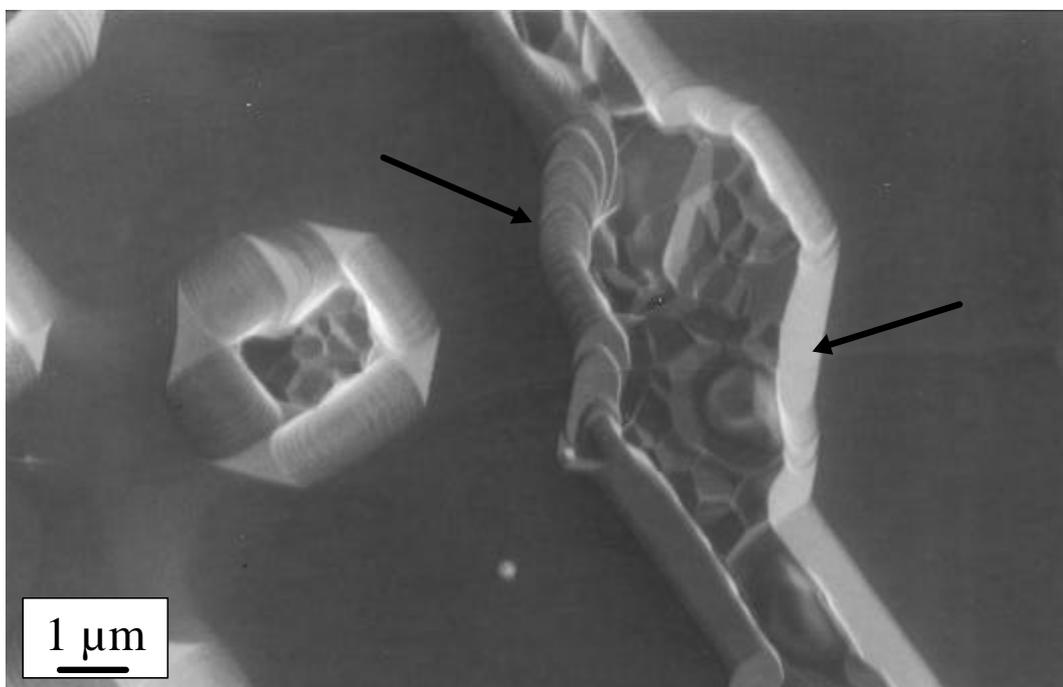
An TEM-Querschliffproben kann man die Porenentwicklung gut verfolgen. Bild 5.28 zeigt Querschliffaufnahmen an der Grenze zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und NiAl mit einer Pore auf der Metallseite. In Bild 5.28 a nach Oxidation für 1h ist die Porenkante sehr scharf, bereits nach 10 h hat sich die Kante abgerundet (siehe Bild 5.28 b). Die Facettierung der Seitenflächen bleibt aber erhalten. Anhand der Untersuchungen der Poren an Querschliffproben zeigte sich, dass der Hauptanteil des Porenwachstums lateral verläuft.

In Bild 5.29 ist sehr eindrucksvoll zu erkennen, dass sich mit zunehmender Oxidationszeit ein zusammenhängendes Hohlraumnetzwerk auf der ursprünglichen Metalloberfläche ausgebildet hat. Die Oxidschicht ist in diesen Bereichen bereits abgeplatzt. Nur die Stellen, auf denen Korneindrücke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner zu sehen sind (siehe Pfeile), waren vor dem Abplatzen mit der Schicht in Kontakt. Die Oxidschicht hat nach längeren Oxidationszeiten nur noch wenige Verbindungspunkte zum metallischen Substrat (siehe Bild 5.29). Betrachtet man diese Metallstege genauer, fällt auf, dass die Seitenflächen stufige Strukturen aufweisen. Dieses Phänomen ist anhand der REM-Aufnahme der Metalloberfläche in Bild 5.30 verdeutlicht (siehe Pfeile).

---



**Bild 5.29** REM-Aufnahme der Metalloberfläche nach der Oxidation. Die Oxidschicht ist abgeplatzt, wobei sie vorher nur über die schmalen Stege (siehe Pfeile) mit dem Metall verbunden war. [Ni50Al (110) / 1100 °C / 100 h / Luft]



**Bild 5.30** REM-Aufnahme der Metalloberfläche nach der Oxidation. Die Oxidschicht ist vollständig abgeplatzt. Die Pfeile kennzeichnen die stufigen Seitenflächen der Metallstege, die vor dem Abplatzen der Oxidschicht mit dieser in Kontakt waren. [Ni53Al (100) / 1100 °C / 150 h / O<sub>2</sub>]

### 5. 3 Untersuchungen zur Spannungsentwicklung und zur Phasenentwicklung in der Oxidschicht mit OFS

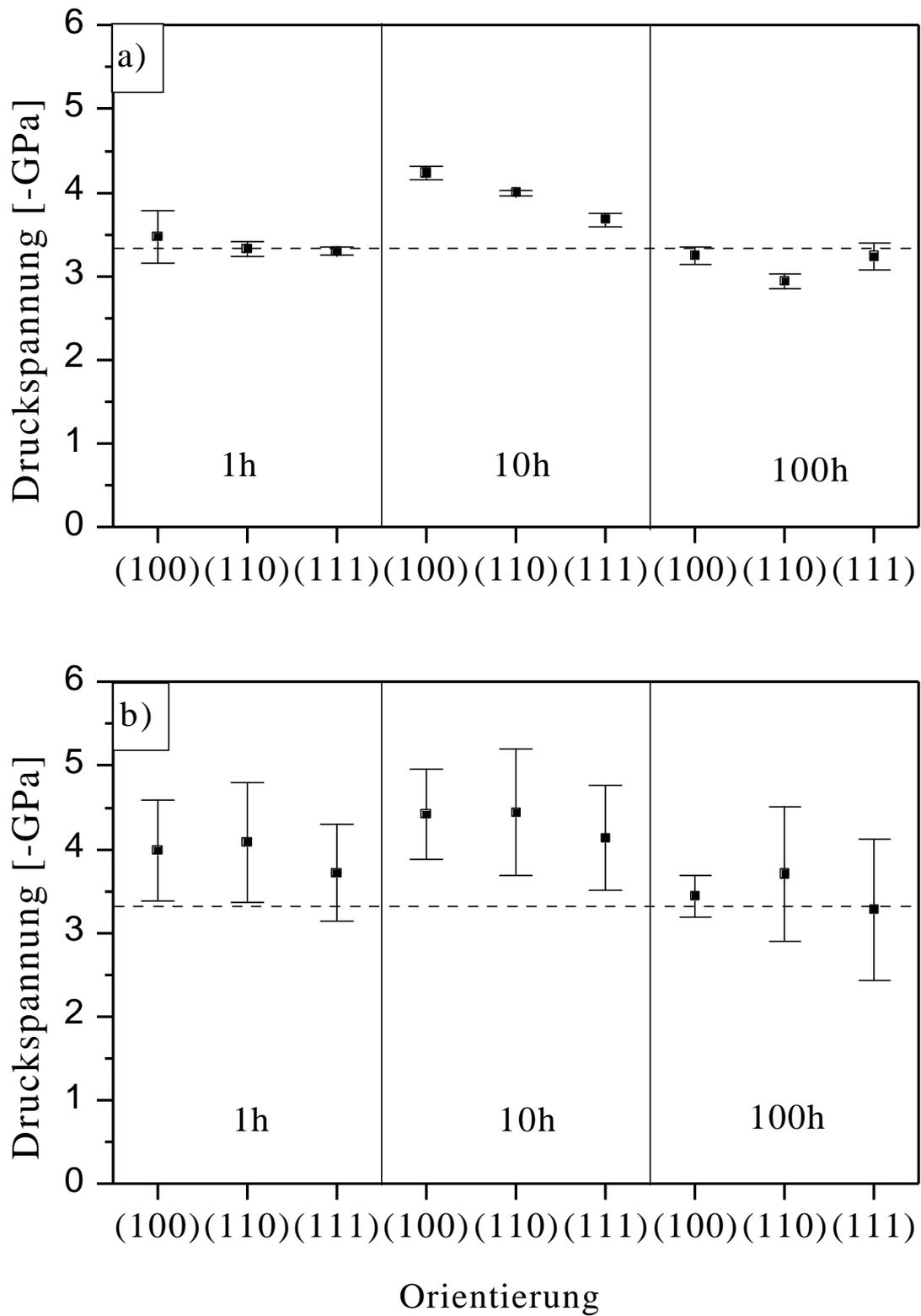
Die Spannungsmessungen erfolgten mit Hilfe der optischen Fluoreszenzspektroskopie (OFS) nach der Oxidation bei 1100 °C nach Abkühlung auf Raumtemperatur. Die bestimmten Spannungswerte stellen damit Restspannungen (residual stress) dar. Eine ausführliche Beschreibung der Methode zur Spannungsbestimmung erfolgte in Kapitel 4.4.4.

Bei Raumtemperatur wurden in den Oxidschichten sehr hohe Druckspannungen zwischen –3GPa und –4GPa in allen Proben bestimmt. Bild 5.31 zeigt die gemessenen Restspannungen für Proben nach verschiedenen Oxidationszeiten und für die drei ausgewählten Oberflächenorientierungen. Die Spannungswerte beinhalten theoretisch Spannungen, die durch thermische Fehlpassung bedingt sind, solche, die durch Umwandlungen hervorgerufen werden und eventuell auch Wachstumsspannungen (siehe Kapitel 2.4.1).

Die Berechnung der thermischen Fehlpassungsspannung erfolgte nach Gleichung 2.11 für elastische Spannungen im Oxid, in einer vereinfachten Form [Chr97]:

$$\sigma_T = \frac{E_{ox}}{(1 - \nu_{ox})} \Delta\alpha\Delta T, \quad (5.2)$$

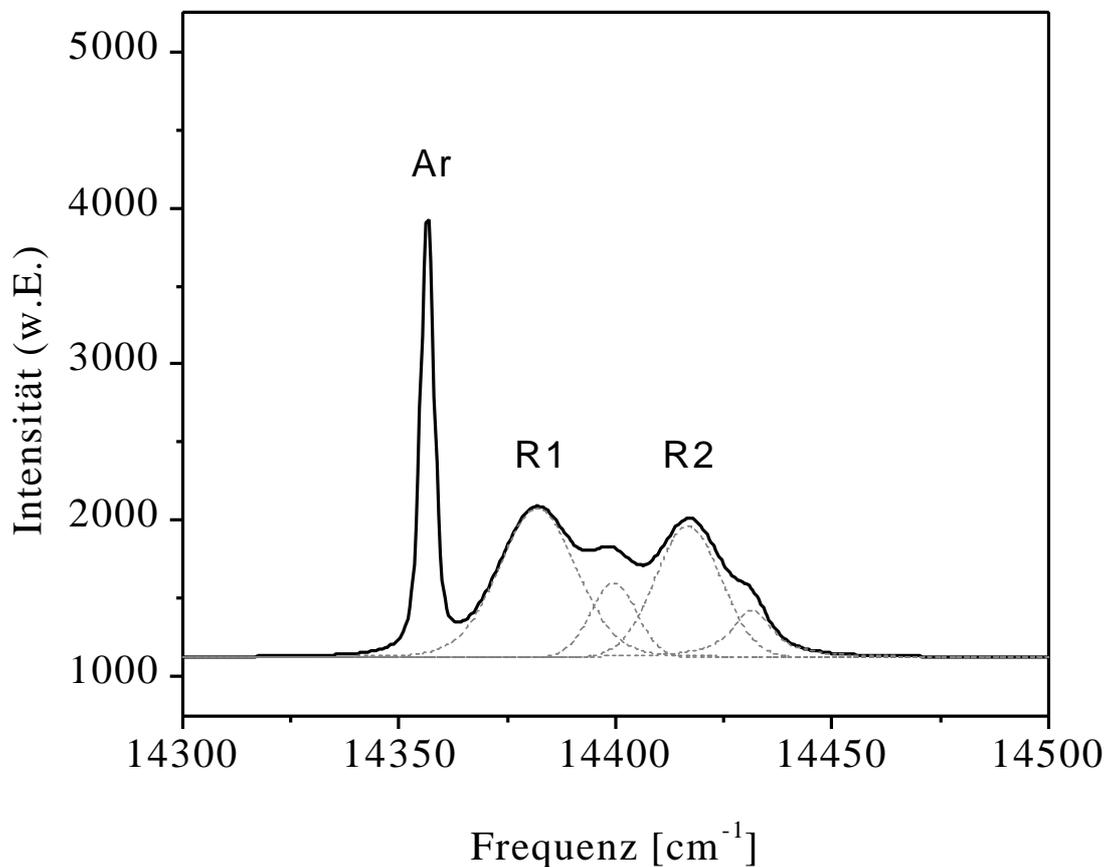
wobei  $\sigma_T$  die thermische Spannung,  $E_{ox}$  der Elastizitätsmodul von  $Al_2O_3$ ,  $\nu_{ox}$  die Poissonzahl von  $Al_2O_3$ ,  $\Delta\alpha$  die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von NiAl und  $Al_2O_3$  und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen der Oxidationstemperatur und Raumtemperatur angibt. Diese Vereinfachung ist möglich, wenn die Annahme gemacht werden kann, dass die Dicke des Oxids im Vergleich zur Substratdicke sehr klein ist. Bei den verwendeten Probendicken von  $h_m = 0,5-1,5$  mm werden mittlere  $Al_2O_3$ -Schichtdicken von  $h_x = 1-3$   $\mu m$  durch Oxidation erreicht. Deshalb kann Gleichung 5.2 verwendet werden, um die thermische Spannung  $\sigma_{th}$  bei 1100 °C abzuschätzen. Für die Oxidation von  $\beta$ -NiAl bei 1100 °C wurde daraus  $\sigma_{th} = - 3,3$  GPa bestimmt, die als Vergleichswert in Bild 5.31 eingetragen wurde (siehe gestrichelte Linie). Die ermittelten Restspannungen liegen in der Größenordnung der thermischen Fehlpassungsspannung (siehe Bild 5.31). Um eine mittlere Spannung für die Oxidschicht anzugeben, wurden größere Probenbereiche (siehe Kapitel 4.4.4) mit dem Laserstrahl abgerastert. Diese Werte sind in Bild 5.31 a aufgetragen. Nach der Oxidation für 10 h ist zusätzlich eine leichte Spannungserhöhung zu erkennen (siehe Bild 5.31 a).



**Bild 5.31** Auftragung der Restspannungen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Raumtemperatur für verschiedene Oberflächenorientierungen und verschiedene Zeiten. In a) sind Flächenmessungen aufgetragen, in b) Punktmessungen. Die gestrichelte Linie zeigt die thermischen Spannungen (-3,3 GPa bei 1100 °C) an.

In Bild 5.31 b sind Spannungswerte für lokale Messungen aufgetragen (ca. 2-3  $\mu\text{m}$ ). Dabei ist zu beobachten, dass bei der Mittelung der Spannungswerte der 50 Einzelmessungen (siehe Kapitel 4.4.4) große Fehler auftreten. Die Schwankungen liegen z.T. zwischen 1-1,5 GPa.

In einigen Spektren wurden z.T. sehr asymmetrische Peaks beobachtet. Bild 5.32 zeigt ein solches Spektrum von der Cr-Fluoreszenz. Bei der Angleichung dieser Spektren können zwei Peakpaare separiert werden, die unterschiedliche Frequenzverschiebungen verdeutlichen. Diese asymmetrischen Peakpaare liefern ebenfalls Hinweise auf Spannungsschwankungen in der Oxidschicht.



**Bild 5.32** Spektrum der  $\text{Cr}^{3+}$ -Fluoreszenz von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  einer für 1h bei 1100 °C oxidierten Probe.

Aus den Signalen der OFS kann zusätzlich die Phasenzusammensetzung der Oxidschicht bestimmt werden. In den metastabilen Modifikationen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination vorhanden. Dadurch geben sie ebenfalls bei Anregung durch den Laser Fluoreszenzsignale ab [Wen98]. Diese unterscheiden sich in der Peaklage und der Intensität von den Peaks der Cr-Fluoreszenz in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

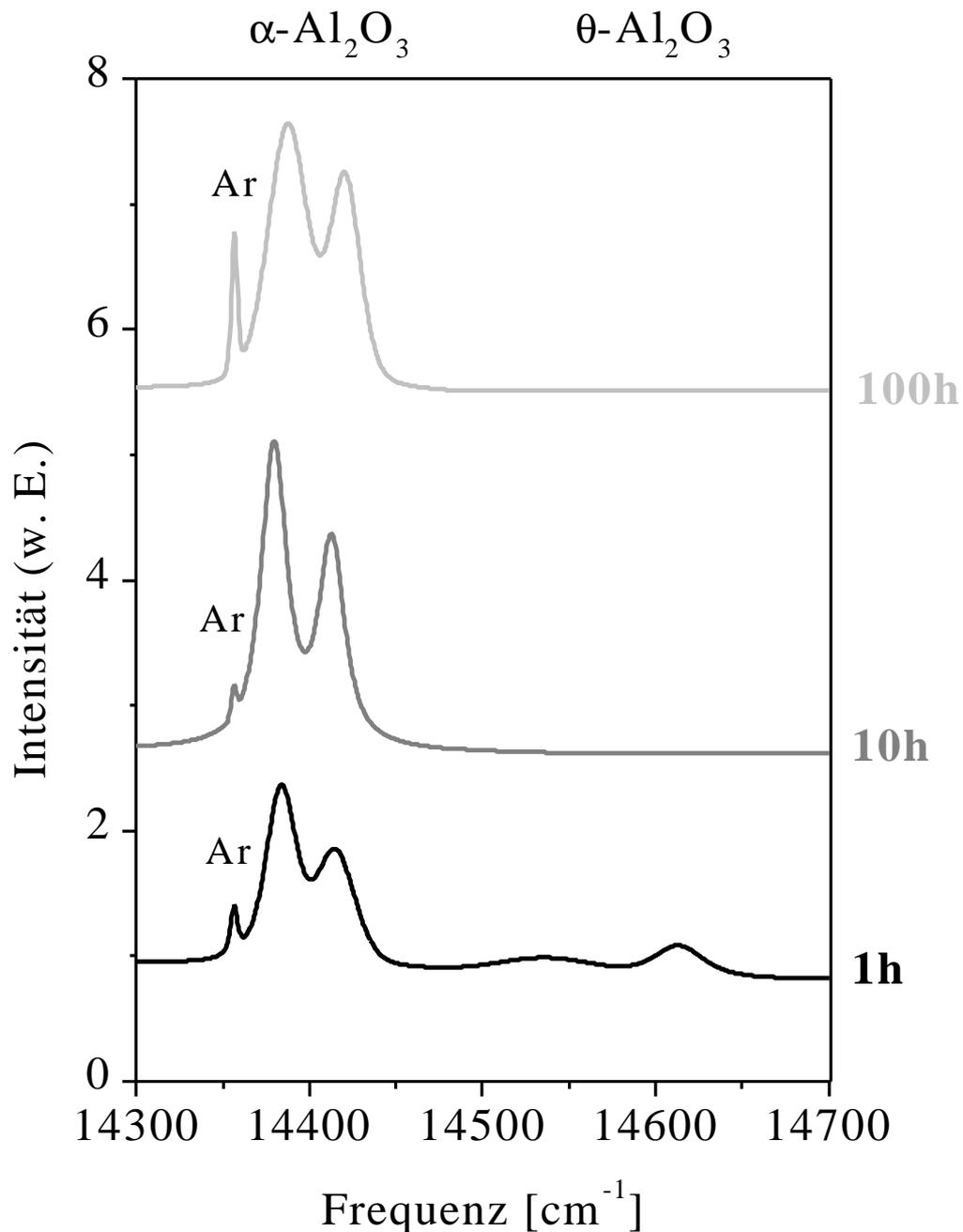


Bild 5.33 Fluoreszenzspektren der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach verschiedenen Oxidationszeiten.

In Bild 5.33 sind Fluoreszenzspektren für verschiedene Oxidationszeiten zu sehen. Dabei ist auffällig, dass bei Oxidation für 1h zusätzlich zu den beiden Peaks von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 14400-14450  $\text{cm}^{-1}$ , ein weiteres, intensitätsschwächeres Peakpaar bei ca. 14500-15650  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Diese Peaks wurden bereits  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet [Wen98]. Die Phasenzusammensetzung nach der Oxidation für 1h deckt sich mit den Ergebnissen, die durch Elektronenbeugung gewonnen wurden (siehe Kapitel 5.2.1). In Bild 5.33 wird außerdem deutlich, dass die Phasenumwandlung spätestens nach 10 h abgeschlossen sein muss, da im Spektrum nur noch  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu finden ist, ebenso nach der Oxidation für 100 h.

#### 5.4 Bestimmung der Aluminiumkonzentration mit Hilfe der ESMA

Zur Bestimmung der Elementkonzentrationen im NiAl erfolgten Messungen senkrecht zur NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche (siehe Kapitel 4.4.3). Dabei war hauptsächlich die Änderung der Aluminiumkonzentration von Interesse, da Aluminium während der Oxidation aus der Legierung zur Oberfläche bzw. Grenzfläche diffundiert.

In Bild 5.34 sind verschiedene gemessene Linienprofile der Aluminiumkonzentration als Funktion des Abstandes von der Metall/Oxid-Grenzfläche dargestellt. Allgemein ist zu beobachten, dass die Aluminiumkonzentration mit dem Abstand zur Grenzfläche zunimmt.

In Bild 5.34 a sind verschiedene Linienprofile der Al-Konzentration von oxidierten Proben aufgetragen, deren Oxidationszeit variiert wurde. Die Messungen erfolgten nach 50 h, 100 h und 150 h in Sauerstoffatmosphäre. Es ist zu beobachten, dass mit steigender Oxidationszeit die Grenzflächenkonzentration von Aluminium abnimmt.

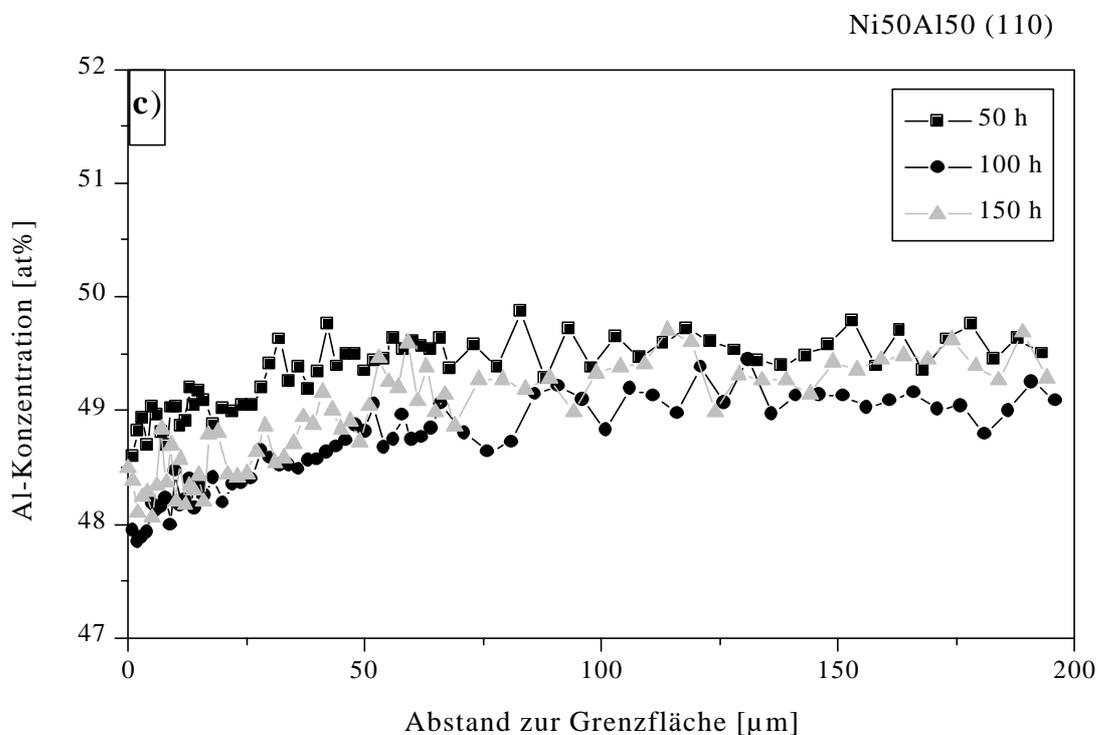
Bild 5.34 b zeigt die Abhängigkeit der Al-Konzentrationen vom Abstand zur Grenzfläche aufgetragen, wobei sich bei diesen Proben die Oberflächenorientierungen von NiAl unterscheiden. Alle drei Proben wurden für 150 h in Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Wiederum ist ein Anstieg der Al-Konzentration nach der Oxidation zu beobachten. Aus diesen Profilen unterschiedlicher Oberflächenorientierungen ist kein nennenswerter Einfluss auf die Änderung der Al-Konzentration zu beobachten.

Bei der Betrachtung der Aluminiumkonzentration als Funktion des Abstandes von der Metall/Oxid-Grenzfläche an Proben mit unterschiedlichen Al-Ausgangsgehalten sind große Unterschiede an den gemessenen Linienprofilen festzustellen (siehe Bild 5.34 c). Nach vorheriger Abschätzung der Aluminiumverarmung aus Diffusionskoeffizient und Oxidations-

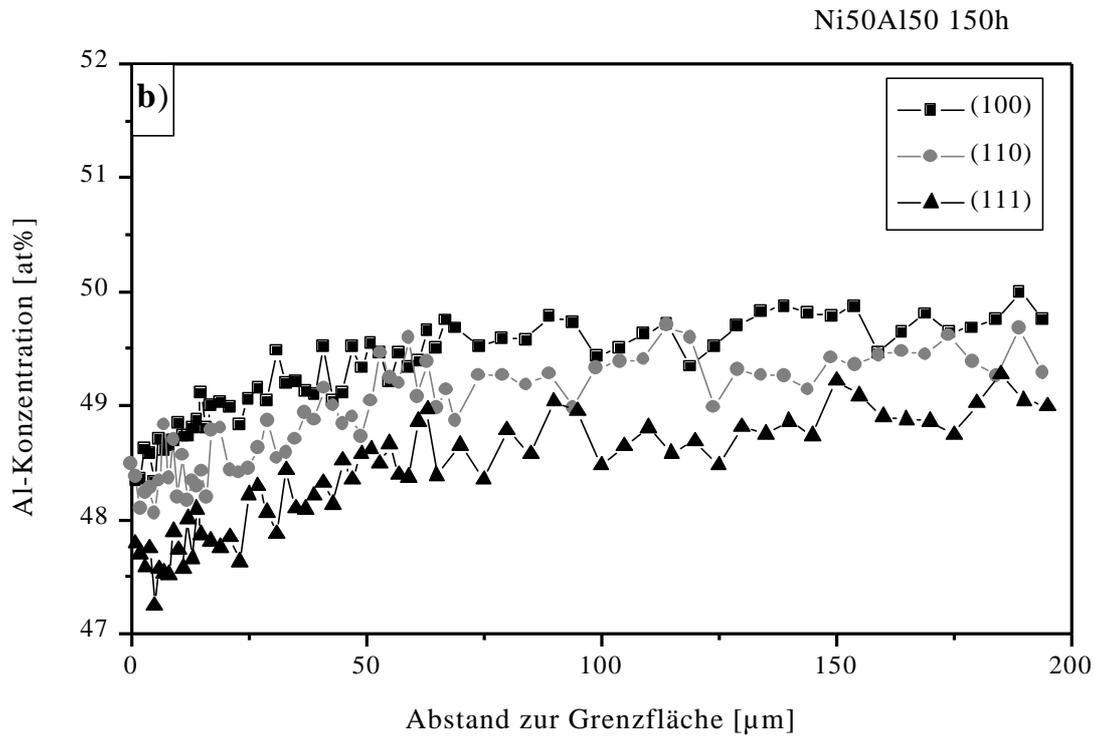
---

zeit ergab sich für die aluminiumreiche Probe ein Wert von 0,5 mm. Deshalb wurde die Messung bis zu einem Abstand von 600  $\mu\text{m}$  von der Metall/Oxid-Grenzfläche ausgeführt (siehe Bild 5.35). Dieses unterschiedliche Verhalten kann ein Indiz für unterschiedliche Diffusionseigenschaften sein.

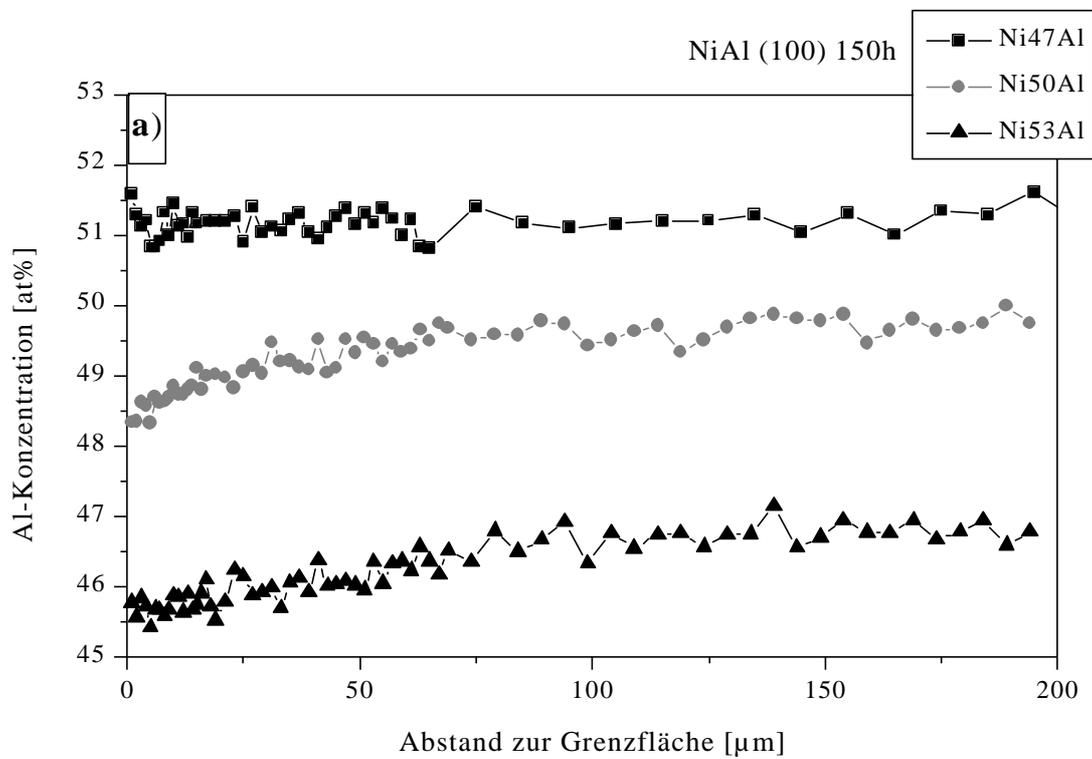
Genauere Aussagen zum Verhalten des Al-Gehaltes sind anhand der realen Messkurven relativ schwierig, da die Schwankungen der Messwerte im Fehlerbereich der Mikrosonde liegen. Zur Auswertung dieser Messergebnisse sollen die erhaltenen Kurven angeglichen werden. Auf diese Berechnungen und die Beeinflussung der Diffusionseigenschaften soll in Kapitel 6.5 genauer eingegangen werden.



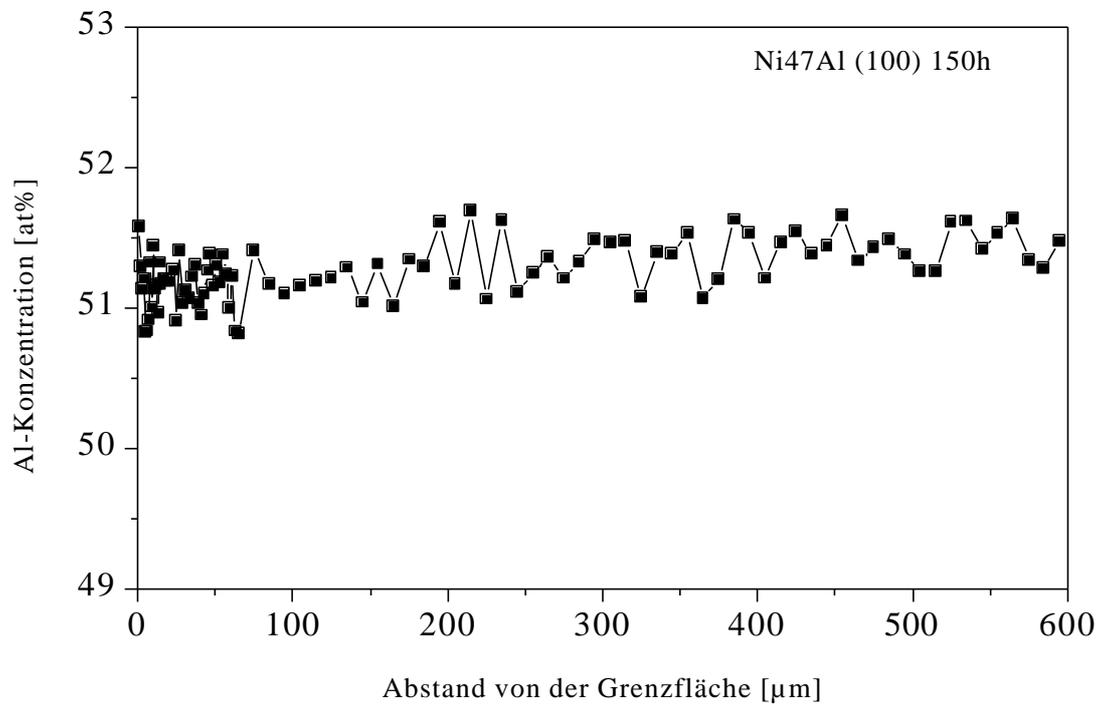
**Bild 5.34** Linienprofile der Al-Konzentration (in at%) in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche.  
a) Variation der Oxidationszeit [Ni50Al (110) / 1100 °C / xh]



b) Variation der Oberflächenorientierung [Ni50Al (xxx) / 1100 °C / 150 h]



c) Variation der Ausgangskonzentration von NiAl [NixAl (100) / 1100 °C / 150 h]



**Bild 5.35** Auftragung der Al-Konzentration in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche.  
[Ni<sub>47</sub>Al<sub>53</sub> (100) / 1100 °C / 150 h]

## 6 Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt eine ausführliche Auswertung der in Kapitel 5 beschriebenen Ergebnisse. Dabei werden alle möglichen Faktoren betrachtet, die den Oxidationsprozess von  $\beta$ -NiAl beeinflussen. Im Einzelnen werden die Wachstumskinetik von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Einfluss der Phasenumwandlung auf das Wachstum der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht besprochen. Die Porenentwicklung auf der ursprünglichen Metalloberfläche und die Spannungsentwicklung in der Oxidschicht werden in Bezug auf kritische Haftungsbedingungen diskutiert. Der Al-Verlust im NiAl durch die Oxidation wird anhand berechneter Profile, in Bezug auf Abhängigkeiten von der Oxidationszeit, der Orientierung und der Ausgangskonzentration von NiAl, charakterisiert.

Abschließend werden, ausgehend von den oben genannten Faktoren, der Einfluss der Oberflächenorientierung und der Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten von  $\beta$ -NiAl zusammengefasst und diskutiert.

### 6.1 Charakterisierung der Wachstumskinetik der $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht

Die Wachstumsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf NiAl verläuft abnehmend mit der Zeit und über weite Zeitintervalle parabolisch. Die Wachstumskonstanten  $k_p$  wurden aus den Steigungen der thermogravimetrisch bestimmten Massenänderung als Funktion der Zeit (siehe Bild 5.1) nach Gleichung 5.1 bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der  $k_p$ -Werte zu prüfen, lässt sich nach Gleichung 2.7 die parabolische Wachstumskonstante aus der Schichtdicke ermitteln. Dafür wurden an Querschnittsproben (siehe Bild 5.15) Oxidschichtdicken nach verschiedenen Oxidationszeiten bestimmt. In Bild 6.1 sind diese für die alle oxidierten Proben als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Bestimmung von  $k_p^*$  erfolgt aus den gemessenen Schichtdicken nach einer Oxidationszeit von 150 h. Die nach Gleichung 2.7 berechneten Wachstumsraten haben die Dimension [g/cm<sup>2</sup>]. Um diese in vergleichbare Werte der Dimension [g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s] umzuformen, wie sie aus thermogravimetrischen Messungen gewonnen werden, muss zusätzlich die Dichte von Sauerstoff im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berücksichtigt werden.

---

Unter diesen Voraussetzungen erhält man einen vergleichbaren Wert aus der Kombination von Gleichung 2.7 und 2.8 nach folgendem Zusammenhang:

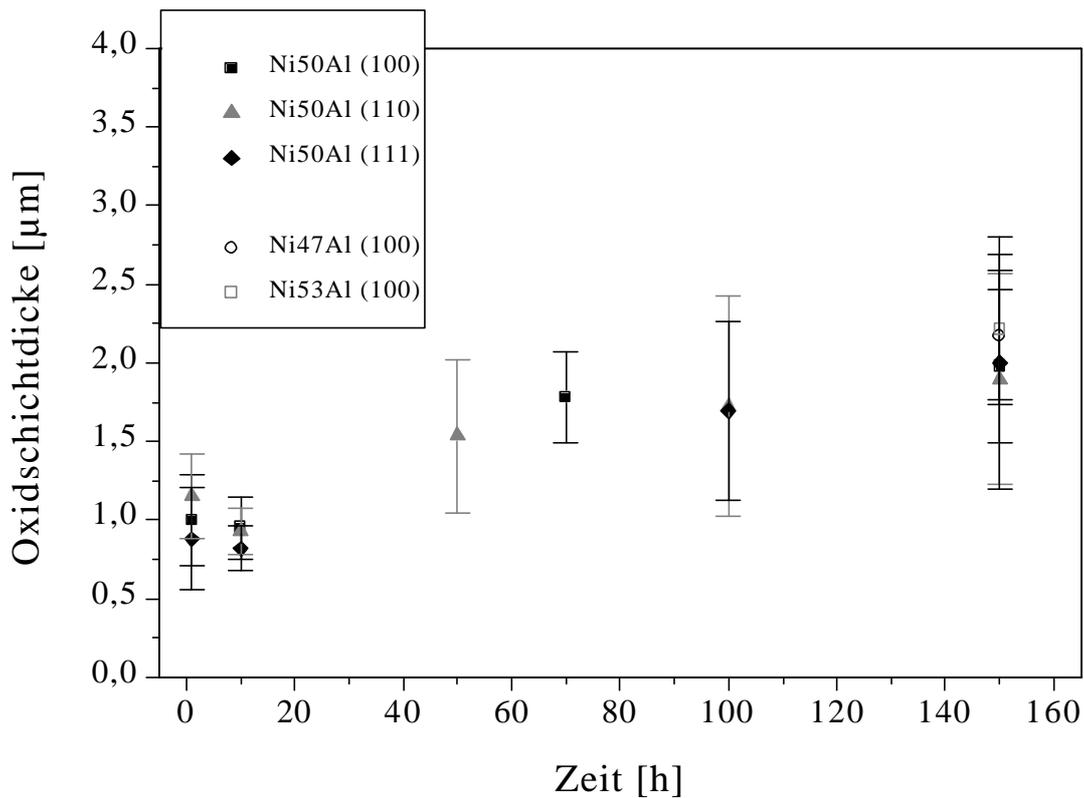
$$k_p^* = \frac{1}{2} \frac{1}{\rho_{O_2}} k', \quad (6.1)$$

$$\text{mit } \rho_{O_2}(\alpha - Al_2O_3) = 1,87 \text{ g/cm}^3 \text{ aus } \rho_{O_2}(\alpha - Al_2O_3) = \frac{3M_{O_2}}{M_{Al_2O_3}} \rho_{Al_2O_3}.$$

**Tab. 6.1 Vergleich der parabolischen Wachstumsraten, erhalten aus der Massenänderung ( $k_p$ ) bzw. aus der Bestimmung der Oxidschichtdicke ( $k_p^*$ ) bei 1100 °C für 150 h.**

Probe	Oberfläche	$k_p$ [g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> ]	Fehler	$k'$ [g/cm <sup>2</sup> ] → $k_p^*$ [g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s]	Fehler
Ni50Al50	100	$2,32 \times 10^{-13}$	$1,16 \times 10^{-16}$	$2,53 \times 10^{-13}$	$0,62 \times 10^{-13}$
	110	$2,45 \times 10^{-13}$	$2,14 \times 10^{-16}$	$2,33 \times 10^{-13}$	$0,81 \times 10^{-13}$
	111	$1,85 \times 10^{-13}$	$2,35 \times 10^{-16}$	$3,28 \times 10^{-13}$	$1,15 \times 10^{-13}$
Ni53Al47	100	$2,21 \times 10^{-13}$	$3,08 \times 10^{-16}$	$3,17 \times 10^{-13}$	$0,63 \times 10^{-13}$
Ni47Al53	100	$3,08 \times 10^{-13}$	$3,40 \times 10^{-16}$	$3,06 \times 10^{-13}$	$0,61 \times 10^{-13}$

In Tabelle 6.1 sind alle parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$ ,  $k_p^*$  der oxidierten Proben für eine Oxidationstemperatur von 1100 °C mit den bestimmten Fehlern zusammengetragen (siehe Kapitel 5.1). In der Auftragung der Schichtdicke als Funktion der Oxidationszeit in Bild 6.1 ist zu erkennen, dass die Fehlergrenzen sehr groß sind, sie liegen zwischen 20-35%. Durch Fehlerfortpflanzung übertragen sich diese Fehler auf die nach Gleichung 6.1 ermittelten Wachstumskonstanten  $k_p^*$  (siehe Tabelle 6.1). und liegen somit in der Größenordnung von  $k_p^*$  und drei Zehnerpotenzen über den Fehlern der aus TGA-Messungen bestimmten  $k_p$ .



**Bild 6.1** Auftragung der Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Oxidationszeit für verschiedene Oberflächenorientierungen und Zusammensetzungen.

Die starken Schwankungen in der Schichtdicke werden durch die ungleichmäßige Struktur der Oxidschicht verursacht, vor allem durch die Oxidrippen auf der Oberfläche (siehe Bild 5.14). Zusätzlich wird die Grenzfläche nach längerer Oxidation immer welliger (siehe Bild 5.15 b), was ebenfalls Schwankungen in der Schichtdicke hervorruft. Beim Vergleich der  $k_p$ ,  $k_p^*$ -Werte ließen sich trotzdem recht gute Übereinstimmungen feststellen. Die Abweichungen bei NiAl (111) und Ni53Al47 (100) können vermutlich durch die bereits beschriebenen starken Schwankungen in der Schichtdicke erklärt werden. Für weitere Betrachtungen erscheint es anhand der Fehlergrenzen sinnvoller, die Werte der TGA-Messungen zu bevorzugen.

Betrachtet man nun die Wachstumsraten für die Oxidation von Proben mit unterschiedlichen Al-Gehalten (siehe Bild 5.1 b), so ist zu erkennen, dass Material mit Al-Überschuss schneller oxidiert wird. Bei stöchiometrischen und Al-armen NiAl-Material liegt die Oxidationsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen im gleichen Bereich. Bei der Betrachtung der Defektstruktur von NiAl [Tay72] erscheint das durchaus plausibel. Ist der Al-Gehalt größer als der Ni-Gehalt im NiAl, treten verstärkt Ni-Leerstellen auf. Im Vergleich zu stöchio-

metrischen oder Ni-reichem NiAl ist hierbei die Punktdefektdichte ziemlich hoch. Dadurch kann verstärkt Al-Diffusion stattfinden, die auf der Al-reichen Seite der Ni-Diffusion überwiegt [Bru92]. Das führt vermutlich zum schnelleren Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Al-reichem NiAl. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Untersuchungen von *Doychak et al.* [Doy89c] und *Brumm und Grabke* [Bru93], die übereinstimmend feststellten, dass bei Ni-Überschuss die Oxidation schneller abläuft. Die Untersuchungen in [Doy89c] beziehen sich auf die Ni-reiche Seite, die Al-reiche Seite wurde außer Acht gelassen. Beim Vergleich mit [Bru93] ist festzustellen, dass polykristallines Material verwendet wurde. Dadurch kann zusätzlich Materialtransport auf den Korngrenzen stattfinden. Da es sich dabei um kurze Diffusionswege handelt, ist dieser Anteil sicherlich nicht unerheblich und kann zu Unterschieden im Vergleich zu Einkristallen führen.

Bei der Beurteilung des Wachstums auf NiAl-Oberflächen unterschiedlicher Orientierung lässt sich keine klare Aussage treffen. In Bild 5.16 sind nach Oxidation für 100 h schon unterschiedliche Strukturen erkennbar. *Doychak et al.* [Doy89b] erklärten dazu, dass sich verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten mit der Struktur der Oxidschicht korrelieren lassen. Eine dichtere Oxidrippenstruktur ist mit schnellerem Wachstum verbunden. Das könnte vermutlich das schnellere Wachstum auf der (100) Oberfläche erklären, aber nicht den Unterschied zur geringeren Wachstumskonstante der oxidierten (111)-Oberfläche (siehe Tabelle 5.1 bzw. 6.1). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [Doy89b, Rou93], wo die Oxidation der (100) Oberfläche als die langsamste beschrieben wird (siehe Kapitel 3.2).

Anhand dieser Ergebnisse konnte keine klare Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung herausgearbeitet werden. Aber auch andere Autoren [Jed87] wiesen bei ihren Untersuchungen darauf hin, dass die Wachstumskinetik relativ unabhängig von der Oberflächenorientierung ist.

## 6.2 Einfluss der Phasenumwandlung auf das Oxidationsverhalten

Bei der Untersuchung der Oxidation von NiAl wurde in der Literatur auf den Einfluss der Phasenumwandlung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hingewiesen ([Hin80 a,b], [Doy89a-c], [Ryb89], [Bru92], [Yan95], [Pin97a]). Bei den vorliegenden Untersuchungen bei 1100 °C hat die Phasenumwandlung verschiedenartige Aspekte des Oxidationsverhaltens von NiAl beeinflusst.

---

Einen eindeutigen Beweis für die Phasenumwandlung liefert die Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit zu Beginn der Oxidation (siehe Bild 5.2). Die Massenänderung steigt stark an und flacht nach ca. 10 h ab. Dieses Ergebnis ist übereinstimmend mit Aussagen von *Rybicki und Smialek [Ryb89]* und *Brumm und Grabke [Bru92]*. Die starke Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit wurde in *[Ryb89]* auch schon für eine Oxidationstemperatur von 1000 °C festgestellt.

Auch die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass das Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf NiAl nicht gleichmäßig einer parabolischen Zeitabhängigkeit folgt, aber mit der Zeit kontinuierlich abnimmt. Bestimmt man eine Wachstumskonstante zu Beginn der Oxidation, so kann diese eine Zehnerpotenz höher liegen als für das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum (siehe Bild 5.2). Das ist ein Beweis dafür, dass eine schnellwachsendere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase in der Schicht vorliegen muss. Das schnellere Wachstum in der Anfangsphase der Oxidation von NiAl kann durch das Auftreten von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Oxidschicht erklärt werden (siehe Bild 3.9). Die parabolische Wachstumskonstante von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  müsste nach *Brumm und Grabke [Bru92]* bei ca.  $8\text{-}9 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  liegen. Die experimentell bestimmten Werte für die Anfangsphase der Oxidation liegen niedriger (siehe Bild 5.2). Das deutet darauf hin, dass eine gemischte Oxidschicht aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorliegt. Durch die Phasenanalyse mit Hilfe der OFS konnte bestimmt werden, dass bereits nach 1h bei 1100 °C sowohl  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Oxidschicht vorliegen (siehe Bild 5.33). In Bild 5.7 ist zu sehen, dass sich  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  inselförmig ausbildet. Bis zum Abschluss der Phasenumwandlung liegen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  gemeinsam in der Oxidschicht vor. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird während der Phasenumwandlung von beiden Phasen bestimmt, allerdings in der Anfangsphase vorwiegend vom schnellwachsenden  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mit zunehmenden  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil verlangsamt sich die Wachstumsgeschwindigkeit. Nach Beendigung der Umwandlung wird das Wachstum ausschließlich von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bestimmt.

In Bild 6.2 ist die Änderung der Wachstumskonstanten  $k_p$  in Abhängigkeit der Temperatur für  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dargestellt. Im Folgenden soll an dieser Darstellung verdeutlicht werden, wie sich die Wachstumsgeschwindigkeit während der Phasenumwandlung verändert.

---



bisher sowohl für die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Umwandlung ([Doy85], [Chr97]) als auch für die  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Umwandlung [Doy89b] beobachtet.

Anhand der kinetischen Daten wird deutlich, dass  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  entschieden schneller wächst als  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Das Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen ist durch unterschiedliche Diffusionsvorgänge gekennzeichnet. Das metastabile  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  wächst größtenteils durch Al-Auswärtsdiffusion [Pin95]. Die sehr offene Struktur des Kationenuntergitters von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist dafür verantwortlich, dass bevorzugt Gitterdiffusion stattfindet. Der Al-Auswärtstransport lässt sich durch die Blättchenstruktur auf der Oberfläche bestätigen (siehe Bild 5.3). Im Vergleich dazu wächst  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowohl durch Al-Auswärtsdiffusion als auch durch O-Einwärtsdiffusion. Dabei überwiegt die Korngrenzendiffusion der Volumendiffusion [Bal97]. Auch hier lässt sich die Diffusionsrichtung anhand der Struktur verfolgen. Typisch für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf NiAl sind Oxidrippen, die sowohl auf der Oberfläche (siehe Bild 5.14) als auch auf der unteren Oxidseite (siehe Bild 5.24) zu beobachten sind. Die Rippen auf der Oxidoberfläche sind nach dem Aufreißen der Oxidschicht durch die Phasenumwandlung entstanden. Für das Wachstum spielt die Auswärtsdiffusion von Al eine tragende Rolle. Die sogenannten inneren Rippen (siehe Bild 5.24) können nur in Bereichen ohne Kontakt zum Metall, z.B. über Poren, entstehen. Sie liefern einen Beweis dafür, dass auch  $\text{O}_2$  durch die Oxidschicht wandert. Diese Rippen wachsen auf den Korngrenzen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner, was in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Pint *et al.* [Pin97] ist. Diese Ergebnisse werden außerdem durch die Aussagen in Balmain *et al.* [Bal97] gestützt, die zeigten, dass die vorherrschende Diffusion in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $\beta\text{-NiAl}$ , die Diffusion entlang von Korngrenzen ist.

Die für die Anfangsphase der Oxidation von NiAl typische metastabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Morphologie (siehe Bild 5.3) besteht ausschließlich aus  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte bei 1100 °C nicht bestimmt werden.

Ausgehend von den Phasenuntersuchungen mit OFS (siehe Bild 5.33) wurde durch den Vergleich mit Untersuchungen von Wen *et al.* [Wen98]  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  bestimmt. Das ist möglich, da  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ähnlich wie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination im Gitter eingebaut hat. Die Fluoreszenzsignale der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in diesen beiden Modifikationen können durch ihre verschiedenen Peakpositionen und unterschiedliche Intensitäten klar getrennt werden. Die Schwierigkeit der Unterscheidung zwischen  $\theta$ - und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tritt hierbei nicht auf, da in neueren Untersuchungen ([Wen98], [Chr97]) gezeigt wurde, dass  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nur zu einer

---

Erhöhung des Untergrundsignals führt,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aber charakteristische Peaks der Cr-Fluoreszenz, vergleichbar zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt.

Dass  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als einzige metastabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase bei einer Oxidationstemperatur von  $1100^\circ\text{C}$   $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auftritt, konnte zusätzlich anhand von Beugungsaufnahmen (SAD) der Oxidblättchen bestätigt werden (siehe Bild 5.5). Diese Ergebnisse sind übereinstimmend mit der Literatur ([Doy89b], [Bru92]), die ebenfalls  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als metastabile Phase bestimmten und feststellten, dass die Phasenumwandlung bei  $1100^\circ\text{C}$  von  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  stattfindet. Das metastabile  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde in diesen Untersuchungen nicht beobachtet. Bei Schumann [Schu95] und Yang et al. [Yan98] wird im Gegensatz dazu bei der Oxidation von NiAl bei  $950^\circ\text{C}$  gezeigt, dass die Phasenumwandlung  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  stattfindet, wobei darauf hingewiesen wird, dass als Zwischenphase auch  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegen kann. Hier zeigt sich sehr deutlich, dass die Phasenzusammensetzung von der Oxidationstemperatur abhängig ist. Betrachtet man in Bild 3.9 das Wachstum der unterschiedlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur, findet man diese Aussage bestätigt [Bru92].

Ein strittiger Punkt in der Literatur zur, ist die Frage, von welcher Grenzfläche (Metall/Oxid oder Gas/Oxid) die Phasenumwandlung im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgeht und wo die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung beginnt. Rybicki und Smialek [Ryb89] und Doychak et al. [Doy89] prägten die Aussage, dass  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Gas/Oxid-Grenzfläche gebildet wird. Yang et al. [Yan95] wiesen jedoch anhand von Querschnittsuntersuchungen nach, dass  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuerst an der Metall/Oxid-Grenzfläche unter dem metastabilen Oxid gebildet wird. Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit kann die Aussage von [Yan95] bestätigt werden.

Bei der Vorstellung der Untersuchungen der Oxidschicht und der grenzflächennahen Bereiche während der Phasenumwandlung (siehe Kapitel 5.2.1) wurde bereits auf Poren in der Oxidschicht hingewiesen. Die Poren treten ausschließlich im  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf (siehe Bild 5.12). Diese sind vermutlich durch die Volumenreduktion bei der Umwandlung von  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstanden. Diese Schlussfolgerung kann durch Querschnittsuntersuchungen bestätigt werden. Nach weiterer Oxidation werden im  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  keine neuen Poren gebildet (siehe Bild 5.13), die grenzflächennahen Bereiche sind porenfrei. Das lässt außerdem den Schluss zu, dass an der MOI neues  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet wurde, wenn man beachtet, dass die Poren während der Phasenumwandlung entstanden sind. Zu diesem Ergebnis kamen auch Pint et al. [Pin97]. Bei ihren Untersuchungen wurde eine weitere Möglichkeit in Betracht gezogen, die von Smialek und

---

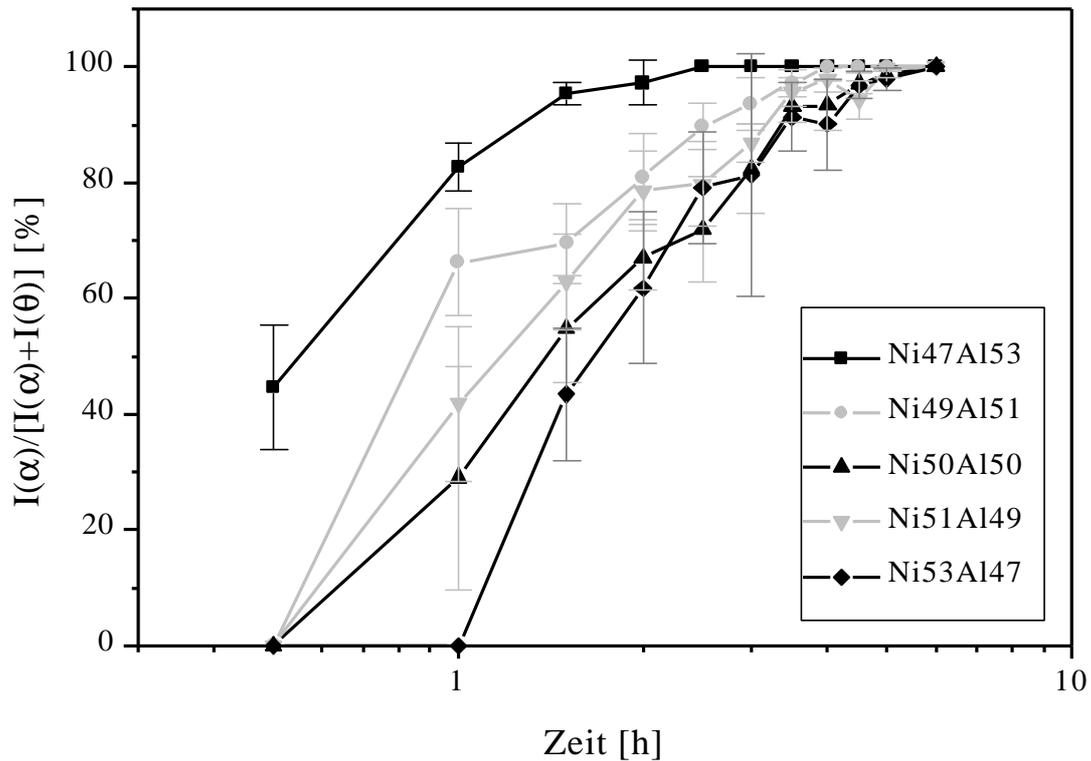
*Gibbala [Smi83b]* gezeigt wurde. Sie erklärten, dass intrakristalline Porosität aufgrund von Leerstellenübersättigung infolge des Oxidwachstums auftreten kann.

Die zur Identifizierung der Oxidphasen verwendeten Fluoreszenzspektren können zur quantitativen Charakterisierung der Phasenumwandlung im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herangezogen werden. Frühere Untersuchungen von *Doychak et al. [Doy89b]* geben zwar Auskunft über die Phasenzusammensetzung des Oxids, machen aber nur grobe Angaben zum zeitlichen Verlauf der Phasenumwandlung bei 1100 °C.

Da sowohl  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination eingebaut haben und dadurch ein charakteristisches Fluoreszenzsignal aussenden, kann man die Phasenumwandlung zeitlich verfolgen. *Mennicke et al. [Men99]* wiesen darauf hin, dass die Quanteneffizienz der  $\text{Cr}^{3+}$ -Fluoreszenz in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ungefähr eine Größenordnung höher ist als in  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die damit verbundenen starken Intensitätsunterschiede der Fluoreszenzsignale von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  verbieten eine direkte Volumenangabe der verschiedenen Phasen in der Schicht. Allerdings können anhand der Intensitätsverhältnisse bezogen auf die Gesamtintensität Aussagen über relative Volumina von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Schicht gemacht werden.

Bild 6.3 zeigt das Intensitätsverhältnis der Signale von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Gesamtintensität ( $\alpha + \theta$ ) für verschiedene Proben als Funktion der Zeit (logarithmisch) aufgetragen. Mit zunehmender Zeit steigt die relative Intensität und damit der Anteil an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Schicht.

---



**Bild 6.3** Auftragung der relativen Intensität der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fluoreszenz als Funktion der Zeit. Die unterschiedlichen Kurven symbolisieren verschiedene Zusammensetzungen von NiAl.

In Kapitel 6.1 wurde bereits festgestellt, dass die Oxidschicht in der Anfangsphase der Oxidation aus einem Gemisch aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Im Diagramm in Bild 6.3 ist zu erkennen, dass bei den meisten untersuchten Proben nach 1h Oxidation das Intensitätsverhältnis bei 0% liegt. Dies weist eigentlich darauf hin, dass die Schicht vollständig aus  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Das erscheint ungewöhnlich, da in Bild 5.33 nach 1h bei 1100 °C, sowohl  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Spektrum erkennbar sind. Das hängt vermutlich damit zusammen, dass bei diesen Versuchen die Oxidation nicht isotherm durchgeführt werden konnte. Da die Messungen mit der OFS bei Raumtemperatur durchgeführt werden, mussten die Proben abgekühlt werden. Nach der Messung wurde die Oxidation weitergeführt. Es ist möglich, dass durch die zyklische Belastung die Phasenumwandlung später einsetzt und deshalb noch kein Signal von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detektiert werden konnte. Zum Teil konnten nach 1h überhaupt keine auswertbaren Fluoreszenzsignale detektiert werden. Durch diese zyklische Oxidation ist zu erwarten, dass die Oxidschicht dünner ist als nach einer zeitgleichen isothermen Oxidation und somit ist auch das Messvolumen kleiner.

Neuere Untersuchungen von *Mennicke et al. [Men99]* an einer NiCoCrAlY-Legierung zeigten, dass die Zunahme der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Intensität bei einer Oxidationstemperatur von 1000 °C logarithmisch verläuft. Für 1100 °C wurde keine logarithmische Abhängigkeit mehr beobachtet. Das ist übereinstimmend mit diesen Untersuchungen (siehe Bild 6.3).

Erreicht die relative Intensität 100 % (siehe Bild 6.3) ist die Phasenumwandlung beendet. Die Oxidschicht besteht nur noch aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist nicht mehr nachweisbar. Dieser Prozess ist für alle untersuchten Proben bis max. 6h abgeschlossen.

Aus Bild 5.10 geht hervor, dass unter gleichen Oxidationsbedingungen (Temperatur und Zeit), die Anzahl der hellen Inseln, die aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen, qualitativ mit steigendem Al-Gehalt zunimmt. Bestimmt man die Anzahl der Inseln pro Fläche, so wird das noch deutlicher. Bei der Ni-reichen Probe (siehe Bild 5.10 a) sind ca. 3 Inseln/ 10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup> zu beobachten, bei der Al-reichen Probe (siehe Bild 5.10 b) ca. 7 Inseln/ 10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup>. Diese Beobachtung ist anhand des Diagramms in Bild 6.3 nachvollziehbar. Besonders klar wird das, wenn man die beiden Proben vergleicht, die in ihrer Zusammensetzung am weitesten von der stöchiometrischen abweichen (Ni<sub>47</sub>Al und Ni<sub>53</sub>Al). Auf der Al-reichen Seite steigt der relative Anteil an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Oxidschicht viel schneller an, als auf der Ni-reichen Seite. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass eine erhöhte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Inseldichte (siehe Bild 5.10 b) auf einen größeren  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil hinweist, kann abgeleitet werden, dass bei Al-reichem Material die Phasenumwandlung schneller abgeschlossen ist.

### 6.3 Porenentwicklung an der Metall/Oxid-Grenzfläche

Die Entwicklung von Poren auf der Grenzfläche verursachen einen lokalen Haftungsverlust der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Da bei den Untersuchungen festgestellt wurde, dass erst nach längerer Oxidation (t > 50 h) größere Abplatzungen auftreten (siehe Bild 5.20 / 21 b), führt die Porenbildung zu Beginn des Oxidationsprozesses nicht zum Abplatzen.

Qualitative Aussagen zur Porenentwicklung wurden mit Hilfe der REM und CTEM erlangt. Bei der Untersuchung oxidierten Proben mit unterschiedlicher Oberflächenorientierung wurde deutlich, dass die Poren auf der einstigen Metalloberfläche facettiert sind (siehe Bild 5.25). Die Facettenebenen nehmen niedrigenergetische Ebenen von NiAl ein. Bei der Bestimmung der Oberflächenenergie mittels molekulardynamischer Simulationen wurde in *Clapp et al. [Cla89]* die (100) Ebene von NiAl als niedrigstenergetische Ebene bestimmt.

---

Im Gegensatz dazu findet man bei *Sha et al.* [Sha96] folgende Oberflächenenergien  $\gamma$ :

$$\gamma[110] < \gamma[112] / \gamma[100] / \gamma[111].$$

Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden anhand der Winkel zu den Seitenflächen {110} und {112} als Facettenebenen bestimmt (siehe Bild 5.28 a). Die hier erzielten Ergebnisse sind übereinstimmend mit Untersuchungen von *Yang et al.* [Yan95] an (100) Oberflächen und *Roux et al.* [Rou93] an (100)/(110) und (111) Oberflächen bei 950 °C. Außerdem lässt sich anhand der von [Sha96] ermittelten Oberflächenorientierungen die Aussage bestätigen, dass die Facettenebenen niedrigerenergetischen Ebenen von  $\beta$ -NiAl bevorzugen.

Die Porengröße steigt mit anhaltender Oxidation. Es wurde festgestellt, dass der Hauptanteil des Wachstums lateraler Natur ist. Stoßen dabei benachbarte Poren aneinander, koaleszieren sie (siehe Pfeil in Bild 5.25 a). Nach Oxidationszeiten  $t > 100$  h hat sich unter der Oxidschicht ein Hohlraumnetzwerk gebildet, das der Oxidschicht keinen stabilen Halt mehr verleiht (siehe Bild 5.29). Die Untersuchung der Querschnittsproben zeigt, dass trotz der erheblichen Zunahme der Porengröße die Seitenflächen der Poren ihren facettierten Charakter erhalten. In Bild 5.30 ist der stufenartige Abbau des Materials zu beobachten. Diese Beobachtungen wurden in früheren Untersuchungen von *Smialek* [Smi78] beschrieben.

Durch die unterschiedlichen Korngrößen von  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Bild 5.11) konnten anhand der Korneindrücke auf der Metalloberfläche Bereiche dieser beiden Phasen unterschieden werden (siehe Bild 5.25 a). In Bereichen unterhalb der Inseln, die aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen (siehe Bild 5.7) sind erheblich weniger Poren erkennbar (siehe Pfeil in Bild 5.26). Bedingt durch das schnellere Wachstum von  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Bild 5.2) ist der Materialtransport zu Beginn der Oxidation größer. Diese Bereiche bieten vermutlich eine bessere Ausgangsposition für die Entstehung von Poren als die Bereiche, in denen die Phasenumwandlung bereits stattgefunden hat und das Oxid ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lokal langsamer wächst.

Bei der Beurteilung der Konzentrationsabhängigkeit der Porenbildung wurden anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen in Bild 5.27 Unterschiede deutlich. Bei einer quantitativen Auswertung der Bilder wurde für die Ni-reiche Probe (Ni52Al) eine Porendichte von 40,3% (siehe Bild 5.27 a) und für die stöchiometrische Probe (Ni50Al) von 1,7% (siehe Bild 5.27 b) bestimmt. Das weist auf eine starke Abhängigkeit der Porosität vom Al-Gehalt der metallischen Probe hin. Anhand ihrer Diffusionsuntersuchungen für NiAl bestimmten *Shankar und Seigle* [Sha78] eine starke Änderung der Diffusionseigenschaften nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung.

*Brumm und Grabke [Bru93]* beschreiben NiAl als Al-Reservoir, wobei sich bei Al-Überschuss kaum Poren bilden, da die Al-Ionen die Leerstellen der auswandernden Ionen kompensieren.

Eine mögliche Erklärung ist die variable Defektstruktur bei Abweichungen von der Stöchiometrie. Bei nickelreichem Material besetzt Nickel Aluminiumplätze. Dabei wird der Aluminiumgehalt während der Oxidation noch geringer. Nickel versucht diesen Gradienten auszugleichen. Ein erhöhter Materialverlust begründet die verstärkte Porenbildung auf der Grenzfläche bei diesen Proben. Bei Al-reichem Material entstehen bis zu 25% Ni-Leerstellen, da Aluminium keine Nickelplätze besetzt. Während der Oxidation besetzt Nickel sowohl Ni- als auch Al-Plätze. Die leeren Al-Plätze entstehen wiederum durch die Oxidbildung. Bei diesen Proben überwiegt die Aluminiumdiffusion, der Gradient zur Grenzfläche ist geringer durch den Al-Überschuss und die langsamere Diffusion von Nickel. Der geringere Materialverlust an der Grenzfläche ist durch weniger Poren nachvollziehbar.

Als Hauptursache der Entstehung von Poren auf der ehemaligen Metalloberfläche wird anhand der erzielten Ergebnisse der Kirkendall-Effekt angesehen. Das bestätigt die Untersuchungen von *Brumm und Grabke [Bru93]* an polykristallinem NiAl, die zu ähnlichen Ergebnissen kamen.

Die Porenbildung durch Leerstelleninjektion [*Hin80 b, Hut81*] kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall, unabhängig von der Zusammensetzung, im Gegenzug zum Al-Transport ein entgegengesetzter Leerstellenfluss stattfinden würde, der zur Porenbildung beiträgt.

Das Aufspüren von Poren, die durch Wachstumsspannungen entstanden sind, ist schwierig, da diese nach Abplatzen der Oxidschicht nicht mehr erkennbar sind. Die vorhandenen Poren sind eindeutig nicht durch Wachstumsspannungen entstanden. Darauf weisen die facettierten Seitenflächen hin, die diffusionsgesteuerte Ursachen haben.

---

---

## 6.4 Spannungsentwicklung in der Oxidschicht - kritische Haftungsbedingungen

Die aus Gleichung 4.5 bestimmten Restspannungen, die in Bild 5.31 als Funktion der Oxidationszeit und der Oberflächenorientierung aufgetragen sind, verdeutlichen, dass nahezu alle gemessenen Werte die berechneten thermischen Fehlpassungsspannungen von  $\sigma = -3,3$  GPa nur unwesentlich überschreiten. Daraus kann geschlossen werden, dass während der Oxidation keine merklichen Wachstumsspannungen in der Schicht entstehen oder diese relativ schnell wieder abgebaut werden. Dieses Resultat ist analog zu neueren Erkenntnissen von *Schumann et al. [Schu00]*, die durch Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf NiAl keine Wachstumsspannungen bestimmen konnten.

Der bei diesen Untersuchungen vorübergehende Spannungsanstieg, der nach der Oxidation für 10 h bei 1100 °C ermittelt wurde (siehe Bild 5.31a), kann vermutlich durch die Phasenumwandlung von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erklärt werden. Da diese, wie schon beschrieben, unter Volumenreduktion abläuft, können sich in der Oxidschicht zusätzliche Spannungen entwickeln.

Durch weitere Oxidation wird dieser Spannungsbeitrag wieder abgebaut, wie sich anhand der Spannungswerte nach 100 h verfolgen lässt (siehe Bild 5.31). Der genaue Mechanismus dieser Spannungsrelaxation ist nicht bekannt. In früheren Arbeiten [*Hol97*] wurde erläutert, dass durch diffusionsgesteuerte Kriechvorgänge Spannungen bei hohen Temperaturen abgebaut werden können. In polykristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten gewinnt dabei das Coble-Kriechen an Bedeutung. Es handelt sich dabei um einen Kriechvorgang, der durch Korngrenzendiffusion dominiert wird [*Pal63*].

Die in Bild 5.31 b erkennbaren Spannungsschwankungen, die sich in den Fehlergrenzen von 1-1,5 GPa widerspiegeln, werden durch lokale Spannungsänderungen in der Schicht verursacht. Treten diese Schwankungen innerhalb des Messvolumens auf, wird das anhand asymmetrischer Peaks im Spektrum deutlich (siehe Bild 5.32). Bei der Auswertung der Spektren konnten mit Hilfe vorgegebener Peakparameter mindestens zwei Peakpaare der R-Linien der Cr-Fluoreszenz separiert werden. Die Peaks unterscheiden sich in ihrer Frequenz und in ihrer Intensität. Dieses Phänomen hat mikrostrukturelle Ursachen. Eine Begründung dafür ist die blättchen- bzw. nadelartige Struktur der Oxidschicht zu Beginn der Oxidation (siehe Bild 5.3). Während der Phasenumwandlung bestehen diese Oberflächenstrukturen z.T.

---

auch aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Diese Nadeln/Blättchen sind freistehend und daher nahezu spannungsfrei. Zu Beginn der Oxidation ist der Anteil von Nadeln zu kompakter Schicht noch relativ groß, da die Schicht noch relativ dünn ist (siehe Bild 6.1). Deshalb wird im Fluoreszenzspektrum ein zusätzliches R-Linienpaar sichtbar, dessen Frequenzen nahe dem Wert für unverspannten Saphir liegt und von den Oxidnadeln herrührt. Diese Erklärung ist übereinstimmend mit den Ergebnissen von *Tolpygo und Clarke [Tol00a]*, die analoge Untersuchungen an (Pt,Ni)Al durchführten.

Auch nach längeren Oxidationszeiten treten lokal starke Spannungsschwankungen auf (siehe Bild 5.31), deren Ursache in der Rippenstruktur der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht begründet liegen. Die unterschiedlichen Spannungszustände an den Oxidrippen sind in der bisherigen Literatur schon ausführlich beschrieben und simuliert worden (siehe Kapitel 3.2.9, [Hol97]). Der einachsige Spannungszustand in den Oxidrippen (siehe Bild 3.10) verursacht eine geringere Frequenzverschiebung als die Schicht selbst. Das würde bei einem ebenen Spannungszustand einer geringeren Spannung entsprechen.

Die in Kapitel 6.3 diskutierte Porenbildung auf der ursprünglichen Metalloberfläche verhindert den Kontakt zwischen NiAl und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Deshalb führen die Poren lokal zu einer Entspannung in der Schicht, die im Fluoreszenzspektrum ebenfalls durch eine geringere Frequenzverschiebung im Vergleich zu einer haftenden Schicht zu erkennen ist.

Durch mechanische Spannungen in der Oxidschicht kann die Schicht bei einer kritischen Schichtdicke hauptsächlich während der Abkühlung abplatzen (siehe Bild 5.20).

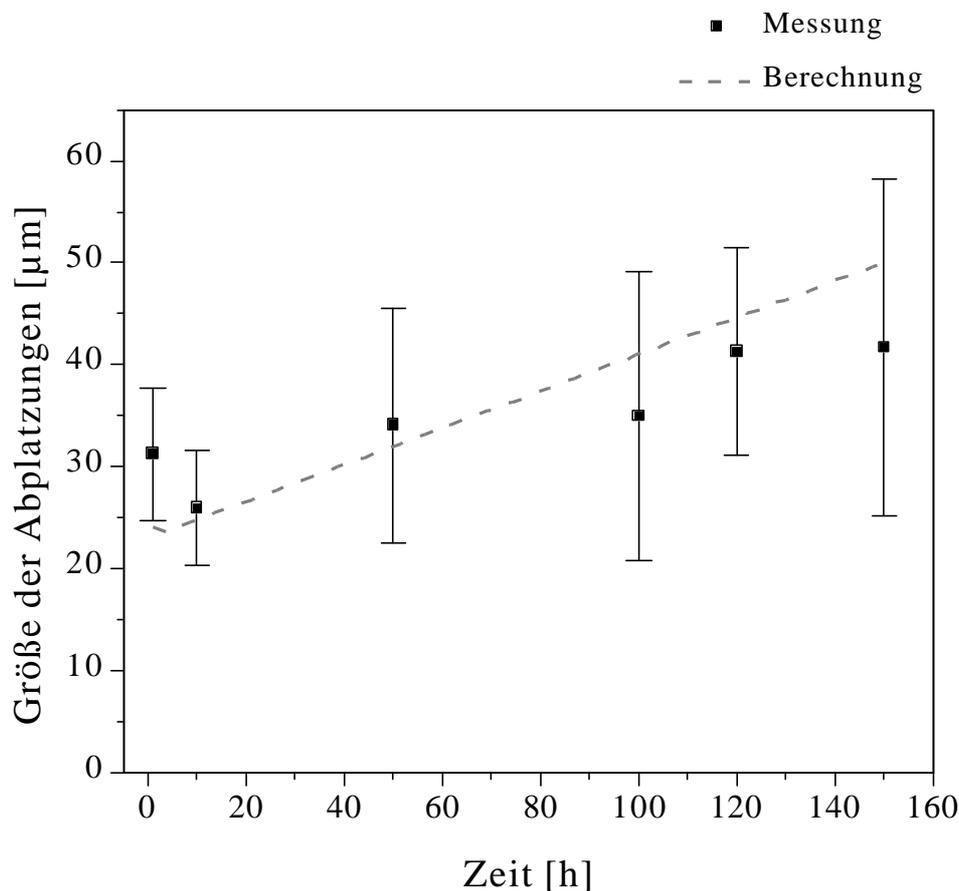
Bevor die Oxidschicht lokal abplatzt, wölbt sie sich auf. Allgemein kann eine kritische Größe der Aufwölbung, die zum Abplatzen führt, nach folgendem Zusammenhang beschrieben werden:

$$d_b = 2.2h_{\text{ox}}\sqrt{E_{\text{ox}}/\sigma}. \quad (6.2)$$

Aus der Kenntnis der Spannungswerte  $\sigma$ , des Elastizitätsmoduls  $E_{\text{ox}}$  und der Oxidschichtdicke  $h_{\text{ox}}$  lässt sich so die kritische Größe der Oxidaufwölbung  $d_b$  berechnen. Durch diese einfachen Bedingungen lässt sich z.B. „*buckling*“ bei der Oxidation von FeCrAl-Legierung nach der Abkühlung beschreiben [Tol00b]. Dieser einfache Zusammenhang ist gültig, da bei der Oxidation von FeCrAl nahezu kreisrunde Separationen entstehen. Für diese Untersuchungen wurde aus REM-Aufnahmen (siehe Bild 5.20) der Durchmesser der abgeplatzten Fläche bestimmt. Diese sind in Bild 6.4 als Funktion der Oxidationszeit aufgetragen. Die gestrichelte Linie wurde aus Gleichung 6.2 unter Vorgabe der Spannung (thermische

Fehlpassungsspannung bei 1100 °C ( $\sigma = -3,3$  GPa) und dem E-Modul ( $E(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 390$  GPa [Kin76]) und den in Bild 6.1 bestimmten Schichtdicken berechnet.

Gemessene Größen für Abplatzungen sind durch die großen Abweichungen des Längen-Breiten-Verhältnisses und der schlechten Statistik mit sehr großen Fehlern behaftet (siehe Bild 6.4). Gegeben durch die viel komplexere Mikrostruktur der Oxidschicht auf NiAl (siehe Kapitel 5.2), sind die Abplatzungen in diesem System völlig unsymmetrisch (siehe Bild 5.20). Dafür sind unter anderem die stark schwankenden Schichtdicken und damit verbunden die wellige Grenzfläche (siehe Bild 5.15 b) und die Oxidrippen (siehe Bild 5.14 / 15 a) verantwortlich.



**Bild 6.4** Auftragung einer mittleren Abplatzgröße über die Zeit. Die gestrichelte Linie gibt einen kritischen Wert nach Gleichung 6.2 an.

Bild 6.5 zeigt eine schematische Darstellung, die den Ablauf des Abplatzens von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilen auf NiAl verdeutlichen soll. Teil (1) zeigt die Ausgangssituation während der Oxidation. Auf der ursprünglichen Metalloberfläche haben sich Poren gebildet. In diesem Bereich ist die Oxidschicht bereits ohne Haftung. In der Oxidschicht liegen Druckspannungen vor. Aufgrund der hohen Spannungen beginnt die Oxidschicht sich über der Pore aufzuwölben (2). Am Rand der Poren kommt es aufgrund lokaler Zugspannungen zu Separationen. Dieser Vorgang wurde in *Evans et al. [Eva83]* ausführlich beschrieben. Die Aufwölbung wird immer stärker, am oberen Teil können ebenfalls lokale Zugspannungen auftreten. Überschreiten die Spannungen einen kritischen Wert, so beginnt die Oxidschicht, wie in Teil (3) von Bild 6.5 dargestellt, aufzureißen. Ist der Riss durch die gesamte Schicht gedrunken, platzt das Oxid an dieser Stelle vollständig ab (4).

Die kritische Größe  $d_b$  der Aufwölbungen (siehe Gleichung 6.2) wird durch die Spannung und die Schichtdicke bestimmt (Bsp. FeCrAl). Bei der Oxidation kommt die Porenbildung als entscheidender Faktor hinzu. Hierbei platzen Oxidteile ab, da sie durch darunter liegende Poren viel früher die Haftung verlieren. Das ändert die Situation entscheidend gegenüber FeCrAl. Der in Gleichung 6.2 dargestellte Zusammenhang ist für den komplexen Vorgang des lokalen Abplatzens von Oxidteilen auf NiAl zu einfach.

---

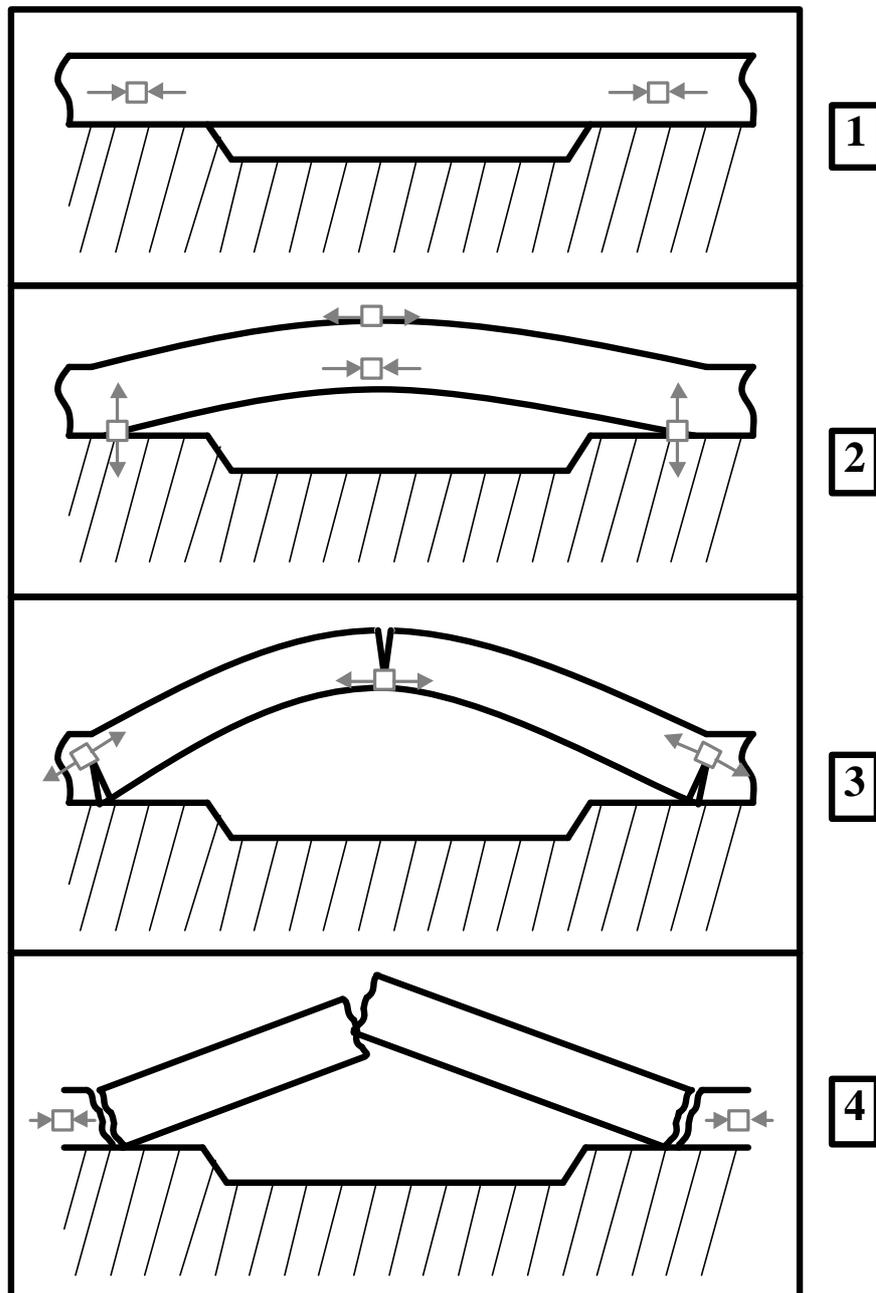


Bild 6.5 Schematische Darstellung des lokalen Haftungsverlustes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf  $\text{NiAl}$ .

## 6.5 Aluminiumverarmung im NiAl durch Oxidation

Der zur Bildung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht benötigte Al-Anteil führt im NiAl zu einer Verarmung an Aluminium, die zur Metall/Oxid-Grenzfläche hin zunimmt. Das geht klar aus den gemessenen Linienprofilen der Al-Konzentration in Bild 5.34 hervor. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren überein [Bru93, Bob95]. Aufgrund der begrenzten Messgenauigkeit der Mikrosonde sind die Streuungen der gemessenen Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie die Änderungen des Al-Gehaltes von nur etwa 1 at.%. Um Aussagen über den Interdiffusionskoeffizient in NiAl treffen zu können, wurden theoretische Kurvenverläufe aus den Messdaten gefittet\*. Im Falle starker Al-Verarmung von mehreren at.% kann hierfür eine eigens für die selektive Oxidation binärer Legierungen modifizierte Boltzmann-Matano-Analyse angewandt werden [Bob95]. Im vorliegenden Falle erwiesen sich die gemessenen Konzentrationsänderungen aufgrund der relativ hohen Oxidationstemperatur jedoch als so gering, dass für die Auswertung eines Verarmungsprofils in guter Näherung auf eine analytische Lösung des Problems der selektiven Oxidation für konzentrationsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten zurückgegriffen werden konnte. Diese Lösung wurde erstmalig von Wagner angegeben [Wag52].

Allgemein wird dabei von der Interdiffusionsgleichung für Al-Diffusion im NiAl ausgegangen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(c) \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (6.3)$$

wobei  $c$  den Molenbruch von Al in NiAl angibt,  $t$  die Oxidationszeit bzw. Diffusionszeit und  $x$  die Entfernung von der ursprünglichen Metalloberfläche.

---

\* Die folgende Angleichung der Messkurven und die Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurden von Herrn Dr. M. Bobeth, TU Dresden durchgeführt.

---

Dabei gelten folgende Randbedingungen: In großer Entfernung  $x \rightarrow \infty$  entspricht die Al-Konzentration  $c$  der Al-Ausgangskonzentration (bzw. *bulk*-Konzentration)  $c_b$ :

$$c(x \rightarrow \infty, t) = c_b. \quad (6.4)$$

Das Wachstum der Oxidschichtdicke  $\dot{\xi}$  und die Geschwindigkeit des Metallrückgangs  $v$  stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\dot{\xi} = \frac{\Omega_{\text{AlO}_{1.5}}}{\Omega} v = \Pi v \quad (6.5)$$

$\Omega_{\text{AlO}_{1.5}}$  ist das Volumen eines  $\text{AlO}_{1.5}$  Moleküls,  $\Omega := \Omega_{\text{Al}}^{\text{NiAl}}$  ist das Volumen von einem Al-Atom in NiAl und  $\Pi$  ist das Pilling-Bedworth Verhältnis (PBR) [Xu00].

Das Wachstum der Oxidschicht folgt näherungsweise dem parabolischen Gesetz  $\xi = \sqrt{2k_p t}$ , d.h.  $\dot{\xi} = \sqrt{k_p / 2t}$ . Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit des Metallrückgangs

$$v = \frac{1}{\Pi} \dot{\xi} = \frac{1}{\Pi} \sqrt{\frac{k_p}{2t}} \quad (6.6)$$

Die Lage der Oxid/Metall-Grenzfläche  $x_i$  ist durch  $x_i = \sqrt{2k_p t} / \Pi$  gegeben. Das Massengleichgewicht an der Metall/Oxid-Grenzfläche führt zu:

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \dot{\xi} &= n_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \Pi v = n_i v + D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad x = x_i \\ v &= \frac{1}{n_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \Pi - n_i} D \frac{\partial n}{\partial x}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei  $n_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$  die Atomdichte von Al in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $n = n_i c$  in NiAl angibt.  $n_i$  ist die absolute Atomdichte in NiAl. In Anlehnung an Wagner [Wag52] wurde die schwache Änderung von  $n$  durch die Variation in der Al-Molfraktion vernachlässigt.

Unter diesen Annahmen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \left( \frac{n_{\text{Al}^{2\text{O}_3}}}{n_t} \Pi - c_i \right) \frac{v}{D}, \quad x = x_i. \quad (6.8)$$

Wenn das PBR mit Hilfe des Wertes  $\Omega = 1/n_t$  [Xu00] bestimmt wird, ergibt sich mit  $n_{\text{Al}^{2\text{O}_3}} = 1/\Omega_{\text{AlO}_{1.5}}$  der Zusammenhang  $\Pi n_{\text{Al}^{2\text{O}_3}}/n_t = 1$ . Damit vereinfacht sich Gleichung 6.8 zu:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = (1 - c_i) \frac{v}{D} = (1 - c_i) \frac{1}{D} \frac{1}{\Pi} \sqrt{\frac{k_p}{2t}}, \quad x = x_i. \quad (6.9)$$

Der Interdiffusionskoeffizient D wurde durch Angleichung der Lösung von Wagner [Wag52] für einen konzentrationsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten an die durch ESMA gemessenen Linienprofile ermittelt. Entsprechend ist das Al-Konzentrationsprofil durch folgende Formel gegeben:

$$c(x, t) = c_b - (c_b - c_i) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) / \operatorname{erfc} \left( \sqrt{k_p / 2D\Pi^2} \right) \quad (6.10)$$

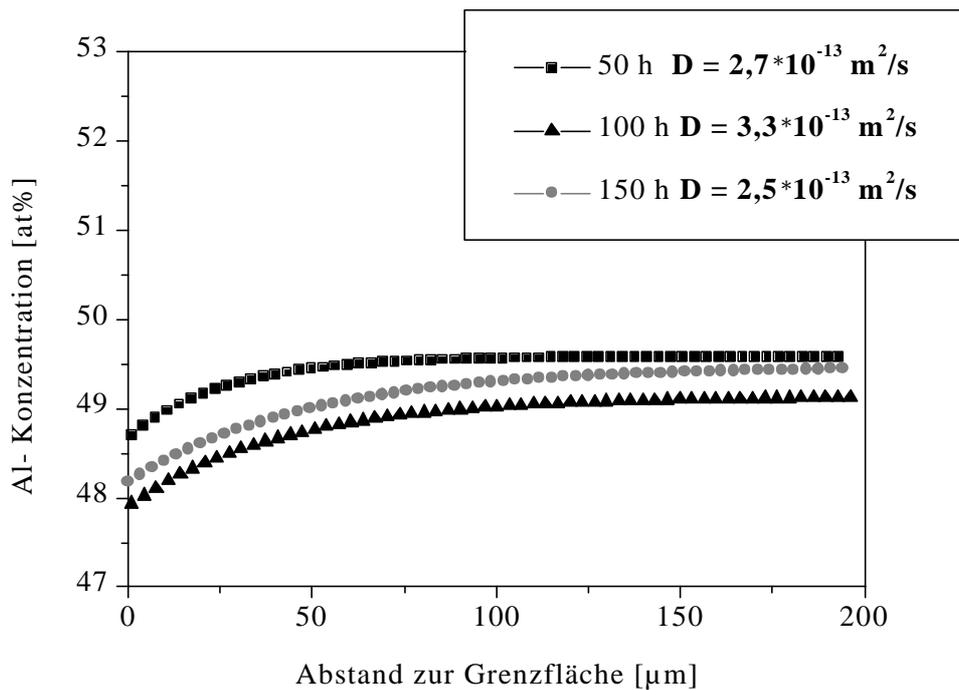
mit 
$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt.$$

Daraus ergibt sich durch Ableitung der Gradient der Al-Konzentration,  $\partial c / \partial x$ , an der Oxid/Metall-Grenzfläche:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-k_p / 2D\Pi^2)}{\operatorname{erfc}(\sqrt{k_p / 2D\Pi^2})} \frac{c_b - c_i}{\sqrt{4Dt}}, \quad x = x_i. \quad (6.11)$$

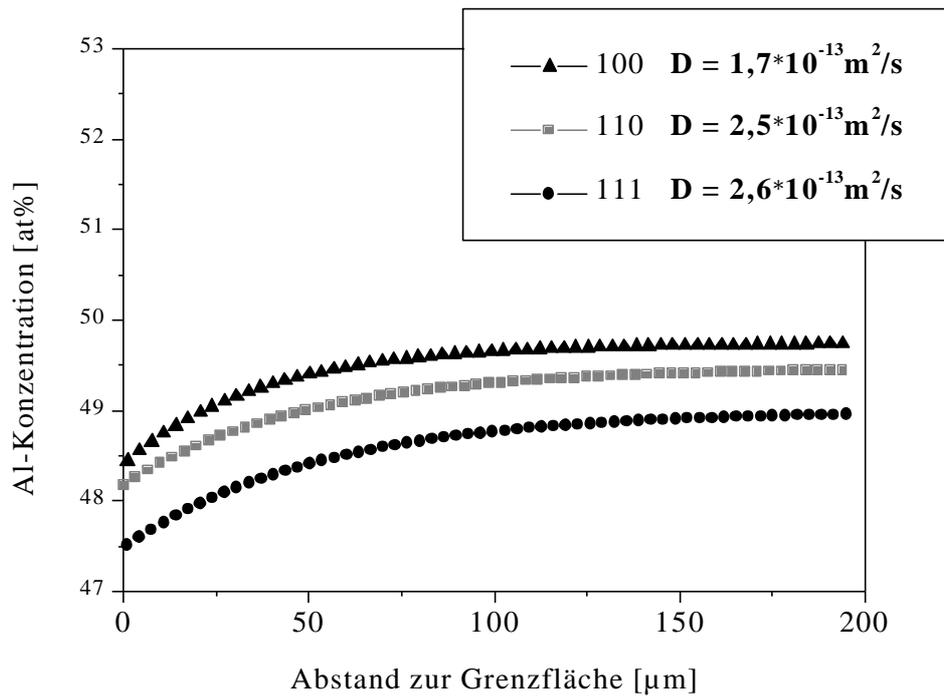
Unter Verwendung der gemessenen Wachstumskonstante  $k_p$  und dem PBR  $\Pi = 1,78$  [Xu00] wurden die Parameter  $c_i$ ,  $c_b$  und D durch Fit der gemessenen Konzentrationsprofile (siehe Bild

5.34) an den theoretischen Verlauf (siehe Gleichung 6.9) ermittelt. In Bild 6.6 sind die so erhaltenen Al-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Grenzfläche aufgetragen. Zusätzlich sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Al in NiAl eingetragen.

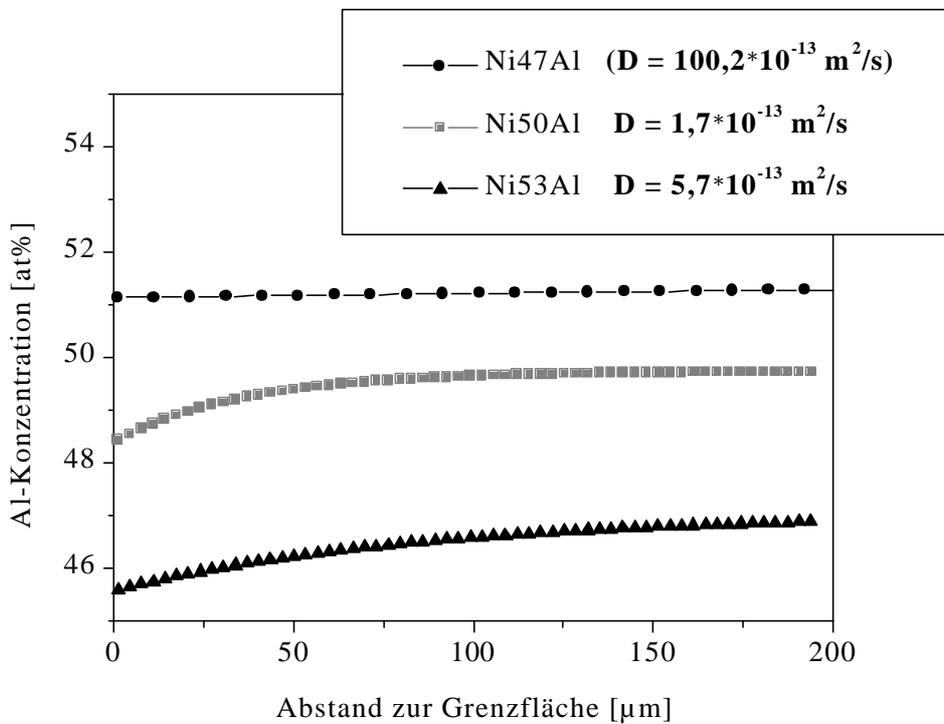


**Bild 6.6** Darstellung der Al-Konzentration als Funktion der Entfernung zur Metall/Oxid-Grenzfläche. In den drei Graphen sind die oben beschriebenen gefitteten Linienprofile und die ermittelten Diffusionskoeffizienten dargestellt.

a) Auftragung der Al-Konzentration für unterschiedliche Oxidationszeiten.  
[Ni50Al (110) / 1100 °C / Luft]



**Bild 6.6 b) Auftragung der Al-Konzentration für verschiedene Oberflächenorientierungen.**  
[Ni50Al (xxx) / 1100 °C / 150 h / Luft]



**c) Auftragung der Al-Konzentration für verschiedene Al-Ausgangskonzentrationen.**  
[NixAl (100) / 1100 °C / 150 h / Luft]

Bei der Auswertung der Linienmessungen der Al-Konzentration als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche wurden verschiedene Faktoren betrachtet (siehe Bild 5.34). Anhand der angeglichenen Al-Konzentrationsprofile (siehe Bild 6.6) können Aussagen über die Abhängigkeit des Al-Gradienten im NiAl von der Oxidationszeit, der Oberflächenorientierung von NiAl und der Al-Ausgangskonzentration gemacht werden.

In Bild 6.6 a ist die Al-Konzentration in Abhängigkeit von der Entfernung zur MOI für verschiedene Oxidationszeiten aufgetragen. Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass mit steigender Zeit die Entfernung zur Grenzfläche größer wird, in der die Al-Ausgangskonzentration erreicht wird. Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen in *Bobeth et al. [Bob95]*, wo bei der Oxidation von NiAl bei 950 °C ähnliche Untersuchungen durchgeführt wurden, sind die Profile aufgrund der höheren Oxidationstemperatur viel flacher. Bei einer Oxidationstemperatur von 950 °C wird der Einfluss der metastabilen Phasen sehr deutlich, da diese in der Oxidschicht überwiegen. Das schnellere Wachstum von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verursacht einen höheren Al-Verbrauch. Deshalb ist die Konzentration an der Grenzfläche niedriger [Bob95] als beim Wachstum von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen bei einer Oxidationstemperatur von 1100 °C ist dieser Einfluss nicht mehr erkennbar, da die Phasenumwandlung nur in der Anfangsphase der Oxidation bis max. 6 h auftritt (siehe Kapitel 6.2) und für die weiterführende Oxidation keine Relevanz mehr hat. Die in Bild 6.6 a auftretenden Schwankungen in der Al-Ausgangskonzentration werden durch Variationen im Ausgangsmaterial verursacht. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen keine starken Änderungen mit steigender Oxidationszeit. Das ist aufgrund des hauptsächlich wachsenden  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht zu erwarten.

Die in Bild 6.6 b aufgetragene Al-Konzentration für unterschiedliche Oberflächen von NiAl zeigt keine nennenswerten Unterschiede bei Veränderung der Orientierung. Das lässt sich auch anhand der bestimmten Diffusionskoeffizienten bestätigen. Vergleichbare Untersuchungen, die diese Aussagen stützen könnten, sind in der Literatur nicht zu finden. Anhand der Beurteilung der Untersuchungen zum Wachstum der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht auf NiAl (siehe Kapitel 6.1) ließ sich ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung feststellen. Daraus lässt sich ableiten, dass unter den gegebenen Oxidationsbedingungen keine Veränderung der Al-Verarmung im NiAl durch unterschiedliche Oberflächenorientierungen zu erwarten ist.

Ein interessanter Aspekt bleibt der Einfluss der Änderung der Al-Ausgangskonzentration. In Bild 6.6 c sind Al-Konzentrationen im NiAl nach der Oxidation als Funktion der Entfernung

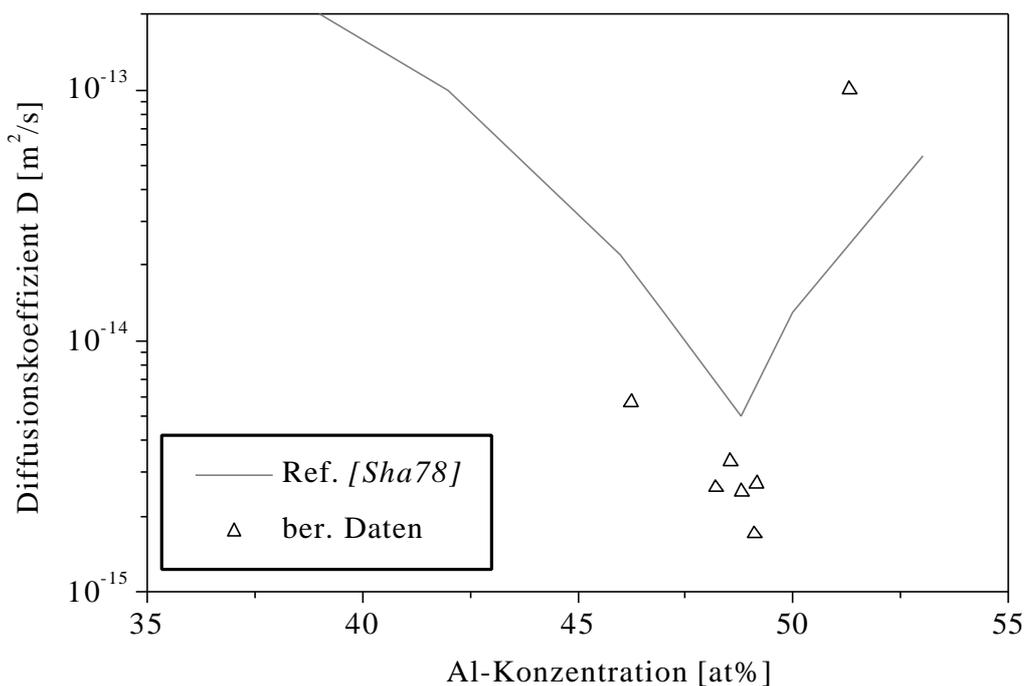
---

zur MOI für verschiedene Al-Ausgangskonzentrationen aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Al-Konzentration als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche unterschiedlich stark ansteigt. Die aus der Angleichung der Messkurven bestimmten Diffusionskoeffizienten (siehe Bild 6.6 c) spiegeln dieses Verhalten wider. Bei diesen Untersuchungen liegt ein Minimum des Diffusionskoeffizienten bei ca. 50 at% Al vor. Ob es sich dabei wirklich um den minimalen Wert handelt, lässt sich schwer feststellen, da nur noch zwei weitere Al-Ausgangskonzentrationen untersucht wurden. Bei früheren Untersuchungen an diesem System wurde das Minimum bei 49 at% Al für 1100 °C bestimmt [Sha78]. In Bild 6.7 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den Daten von [Sha78] aufgetragen. Die bei diesen Untersuchungen bestimmten Diffusionskoeffizienten sind ungefähr eine Größenordnung kleiner als bei [Sha78]. Zu ähnlichen Erkenntnissen kamen auch [Bob95] bei ihren Untersuchungen bei 950 °C. Bei dieser Temperatur spielen metastabile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen eine wichtige Rolle. Dadurch wird es schwierig, bedingt durch die Strukturunterschiede zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einen eindeutigen Wert für das Volumenverhältnis  $\Pi$  anzugeben. Außerdem wurde für die Bestimmung des Wachstums die Schichtdicke herangezogen. Diese weist, wie in Kapitel 6.1 bereits gezeigt wurde, große Fehler auf.

Für die vorliegenden Berechnungen des Diffusionskoeffizienten aus den Kurvenfits wurde als Pilling-Betworth-Verhältnis  $\Pi=1.78$  [Xu00] als fester Wert angenommen. Das ist bei 1100 °C möglich, da als einzige Oxidphase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrachtet werden muss. Bei diesen Berechnungen wurden beide  $k_p$ -Werte, die aus Schichtdickemessungen und der Massenänderungsmessung ermittelt wurden, verwendet. Es stellte sich heraus, dass  $k_p$  in die Angleichung der Linienprofile und in die Bestimmung von  $D$  nur sehr geringfügig eingeht. Die Variation von  $k_p$  entspricht lediglich einer geringen Verschiebung (ca. < 1  $\mu\text{m}$ ) in x-Richtung. Die größte Fehlerquelle bilden die bereits erwähnten starken Streuungen der Messwerte, die im Mittel zwischen 0,15-0,2 at% zu den berechneten Kurven liegen.

Beim Vergleich mit den Diffusionsdaten von *Shankar und Seigle* [Sha78] muss betrachtet werden, dass ihre Untersuchungen mit polykristallinem Material durchgeführt wurde. Dabei kann die Korngrenzendiffusion im NiAl höhere Interdiffusion hervorrufen. Das ist eine mögliche Begründung für die Differenzen zu den hier bestimmten Daten. Darauf wurde schon bei *Bobeth et al.* [Bob95] hingewiesen. Außerdem beschrieben sie einen weiteren Aspekt, der diese Unterschiede erklären könnte. Aufgrund der aluminisierten Proben trat bei den Untersuchungen von [Sha78] Al-Einwärtsdiffusion auf. Bei der selektiven Oxidation findet allerdings Al-Auswärtsdiffusion statt.

---



**Bild 6.7** Diffusionskoeffizienten von NiAl in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt, bestimmt aus den Profilen in Bild 6.6. Zum Vergleich sind die Daten aus [Sha78] eingetragen.

Bei der Bewertung der hier ermittelten Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lassen sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen für die Al-reiche Seite keine klaren Aussagen treffen. In Bild 5.35 ist zu beobachten, dass die Al-Konzentration im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben sehr langsam ansteigt. Die Al-Konzentrationsdifferenz ist sehr gering und die Streuung der einzelnen Messwerte sehr hoch. Hinzu kommt, dass der Ausgangswert der Al-Konzentration mit 53 at% Al nicht erreicht wird (siehe Bild 5.35). Das ist nach vorheriger Abschätzung der Eindringtiefe der Al-Verarmung ins NiAl (siehe Kapitel 4.4.3) jedoch auch nicht zu erwarten, da diese, bei einer Probendicke von 1 mm, bis ca. 0,6 mm geht. Für die Angleichung dieses Linienprofils wurde deshalb der erreichte Wert am Ende der Messung als  $c_b$ -Wert gesetzt.

Um genauere Aussagen über die Abhängigkeit der Al-Verarmung für einen breiten Konzentrationsbereich (Ausgangskonzentration von Al) zu machen, müssten zusätzlich weitere Zusammensetzungen von NiAl untersucht werden. Anhand der in diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse ist vermutlich ein Minimum im Diffusionskoeffizienten nahe der

stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten, wenn auch bei geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten als in der Literatur beschrieben [Sha78].

## 6.6 Einfluss der Oberflächenorientierung

Die bisher besprochenen Faktoren wurden auf einen Einfluss der Oberflächenorientierung hin untersucht. Eine Abhängigkeit des Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht bestimmt werden. Die Ergebnisse zur Wachstumskinetik sind teilweise recht widersprüchlich. Das schnellere Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einer (100) Oberfläche könnte mit der Struktur der Oxidschicht korreliert werden (siehe Kapitel 6.1). Allerdings ließ sich diese Möglichkeit nicht auf die anderen untersuchten Oberflächen übertragen. Es bleibt fraglich ob die oberflächlichen Oxidrippen, deren Anteil zur Gesamtschichtdicke mit steigender Oxidationszeit abnimmt, einen starken Einfluss auf die Wachstumskinetik ausüben, wie bei *Doychak et al.* [Doy89c] angenommen. Die Aussagen in der Literatur zur Abhängigkeit der Wachstumskinetik von der Oberflächenorientierung weichen stark voneinander ab. *Roux et al.* [Rou93] beschreiben für eine Oxidationstemperatur von 950 °C eine Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung, wobei die Oxidschicht auf der (111) Oberfläche am schnellsten wächst. In *Jedlinski und Mrowec* [Jed87] wird wiederum gezeigt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit bei höhern Temperaturen (1100 °C) relativ unabhängig von der Orientierung ist. In der Literatur zur Oxidation von polykristallinem NiAl lassen sich keine Hinweise auf eine Orientierungsabhängigkeit finden [Bru92]. Betrachtet man weitere untersuchte Aspekte des Oxidationsverhaltens erscheint diese Schlussfolgerung recht plausibel. Die Änderung des Al-Gehaltes durch die Oxidation und die damit verbundene Al-Verarmung zur MOI hin zeigt keine merklichen Unterschiede bei den untersuchten Orientierungen (siehe Bild 6.6 b). Daraus lassen sich ähnliche Diffusionseigenschaften schlussfolgern, die starke Unterschiede im Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nicht rechtfertigen würden.

Die auf der ursprünglichen Metalloberfläche entstandenen Poren sind auf allen untersuchten Oberflächen facettiert. Dabei handelt es sich hauptsächlich um {110}-Ebenen, nur bei der oxidierten (110)-Oberfläche treten zusätzlich {112}-Facettierungen auf. In beiden Fällen handelt es sich um niedrigenergetische Ebenen von NiAl [Sha96]. Für die Porenentwicklung mit steigender Oxidationszeit spielt die Oberflächenorientierung keine Rolle mehr. Da sich auf allen Proben ein Hohlraumnetzwerk bildet (siehe Bild 5.29), ist es schwierig daran Unterschiede zur Oberflächenorientierung abzuleiten. Die Spannungsentwicklung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -

---

Schicht bestätigt die geringe Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von  $\beta$ -NiAl von der Oberfläche unter den gewählten Bedingungen nicht existiert. Der Vergleich zur Literatur hat gezeigt, dass die Temperatur ein entscheidender Faktor ist und damit das Auftreten von metastabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen. Deren schnelleres Wachstum ist wahrscheinlich für die Orientierungsabhängigkeit bei niedrigeren Temperaturen verantwortlich.

## 6.7 Einfluss der Probenzusammensetzung

Zur zusammenfassenden Betrachtung dieses Aspekts sind zwei Faktoren sehr wichtig, die Änderung der Defektstruktur [Tay72] und damit der Diffusionseigenschaften nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung [Sha78].

Die erhöhte Wachstumskinetik gegenüber der Ni-reichen Seite (siehe Bild 5.1b) ist vermutlich durch die ansteigende Defektdichte mit zunehmendem Al-Gehalt zu erklären [Tay72]. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu den bisherigen Untersuchungen, die ein schnelleres Wachstum auf der Ni-reichen Seite vorhersagen ([Bru93], [Doy89c]).

Der Einfluss des Al-Gehaltes bei 1100 °C wird vor allem in der Anfangsphase der Oxidation deutlich. Aufgrund einer stärkeren Al-Verarmung bei Ni-reichen Proben zur MOI hin (siehe Bild 6.6 c) und eine dominierende Ni-Diffusion [Bru93], treten hier verstärkt Poren auf der ehemaligen Metalloberfläche auf (siehe Bild 5.27 a). Bei weiterer Oxidation konnte festgestellt werden, dass aufgrund dieser hohen Porendichte (ca. 40%) die Oxidschicht über große Bereiche abplatzt. Im Gegensatz dazu blieb unter gleichen Bedingungen die Haftung der Oxidschicht auf dem stöchiometrischen Material erhalten (siehe Bild 5.21).

Die Untersuchungen zur Phasenumwandlung zeigten, dass mit steigendem Al-Gehalt die Umwandlung zum  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschleunigt wird. Das konnte sowohl anhand der Struktur der Oxidschicht (siehe Bild 5.10), als auch durch Bestimmung der relativen Volumina der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen in der Oxidschicht bestätigt werden. Der Ausgleich der Diffusionsgeschwindigkeiten von Al und Ni durch den erhöhten Al-Anteil, ist anhand der geringeren Al-Verarmung zur MOI hin (siehe Bild 6.6 c) und durch weniger Poren unter der Oxidschicht gezeigt worden.

Das aus der Literatur bestimmte Minimum der Diffusion nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung [Sha78] ist andeutungsweise zu erkennen (siehe Bild 6.7). Dabei lässt sich erkennen, dass geringere Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt wurden, die genaue Lage des

---

Minimums konnte nicht ermittelt werden, dafür sind weitere Untersuchungen mit breiterer Streuung des Al-Gehaltes notwendig.

Zusammenfassend wurde ein Einfluss des Al-Gehaltes auf das Oxidationsverhalten festgestellt, der vor allem den Anfangsbereich der Oxidation einschließt. Außerdem ließen sich anhand unterschiedlicher Diffusionseigenschaften Abhängigkeiten zum Al-Verbrauch und dem damit verbundenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum erkennen.

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [Bal97] Balmain, J., Loudjani, M. K. & Huntz, A. M. Microstructural and Diffusional Aspects of the Growth of Alumina Scales on  $\beta$ -NiAl. *Material Science and Engineering A A* **224**, 87-100 (1997).
- [Bar97] Barsoun, M.W. *Fundamentals of Ceramics* (McCrow Hill, Series in Materials Science and Engineering, New York, 1997).
- [Beck92] Becker, S., Rahmel, A., Schorr, M. & Schütze, M. Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intermetallic TiAl and TiAl Alloys, *Oxid. Met.* **38**, 425-464 (1992).
- [Bir83] Birks, N. & Meier, G. H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals* (Edward Arnold Ltd, London, 1983).
- [Bob95] Bobeth, M., Bischoff, E., Schumann, E., Rockstroh, M. & Rühle, M. Al-Depletion Profiles in Oxidized NiAl-Single Crystals. *Corrosion Science* **37**, 657-670 (1995).
- [Bro88] Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis*, (Chapmann and Hall, New York, 1988) 12-15.
- [Bru92] Brumm, M. W. & Grabke, H. J. The Oxidation Behaviour of NiAl I. *Corrosion Science* **33**, 1677-1690 (1992).
- [Bru93] Brumm, M. W. & Grabke, H. J. The Oxidation Behaviour of  $\beta$ -NiAl II. *Corrosion Science* **34**, 547 (1993).
- [Bur87] Burtin, P., Brunelle, J.P., Pijolat, M. & Soustell, M. Influence of Surface Area on the Thermal Stability of Transition Alumina Catalyst Support, *Applied Catalysis*, **34**, 225-238 (1987)
-

- [Chr97] Christensen, R. J., Tolpygo, V. K. & Clarke, D. R. The Influence of the Reactive element Y on the Stress in Alumina Scales formed by Oxidation. *Acta mater.* **45**, 1761-1766 (1997).
- [Cla89] Clapp, P. C., Rubins, M. J., Charpenay, S., Rifkin, J. A. & Yu, Z. Z. Some Thermodynamic Properties of NiAl calculated by Molecular Dynamics Simulations. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **133**, 29-35 (1989).
- [Cla00] Clarke, D.R., UC Santa Barbara, persönliche Mitteilungen (2000)
- [Cra75] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2.Ed., (Oxford Science Publications, Oxford, 1975)
- [Doy85] Doychak, J., Mitchell, T.E & Smialek, J.L. High Temperature Oxidation of  $\beta$ -NiAl. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **39**, (1985)
- [Doy89a] Doychak, J. & Rühle, M. TEM Studies of Oxidized NiAl and Ni<sub>3</sub>Al. *Oxidation of Metals* **31**, 431-452 (1989).
- [Doy89b] Doychak, J., Smialek, J. L. & Mitchell, T. E. Transient Oxidation of Single Crystal NiAl. *Metall. Trans. A* **20A**, 499-518 (1989).
- [Doy89c] Doychak, J., Smialek, J. L. & Barrett, C. A. in *Oxidation of High Temperature Intermetallics* (eds. Grobstein, T. & Doychak, J.) 41-55 (TMS, Cleveland, Ohio, 1989).
- [Elr81] Elrefaie, F. A. & Schmeltzer, W. Thermodynamics of Ni-Al-O System Between 900-1400 K. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2237 (1981).
- [Eva83] Evans, A. G., Crumley, G. B. & Demaray, R. E. On the Mechanical Behaviour of Brittle Coatings and Layers. *Oxidation of Metals* **20**, 193-216 (1983).
-

- [Eva89] Evans, A.G. & Cannon, R.M. Stresses in Oxide Films and Relationships with Cracking and Spalling, *Mater.Sci.For.* **43**, 243-268 (1989).
- [For72] Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D & Block, S. Pressure Measurements Made by Utilization of Ruby Sharp Line Luminescence, *Science* **176**, 284-285 (1972).
- [Fra73] Fraser, H.L., Loretto, M.H., Smallman, R.E. & Wasilewski, R.J. Oxidation Induced Defects in NiAl. *Phil. Mag.* **28**, 639-650 (1973).
- [Fro76] Fromm, E. & Gebhardt, E., *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1976).
- [Fun85] Funkenbusch, A. W., Smeggil, J. G. & Bornstein, N. S. Reactive Element-Sulphur Interaction and Oxide Scale Adherence. *Metallurgical Transactions A* **16A**, 1164-1166 (1985).
- [Gol76] Golightly, F.A., Stott, F.H., Wood, G.C. The Influence of Y-Addition on the Oxide Scale Adhesion to an Fe-Cr-Al-Alloy. *Oxid.Met.* **10**, 163-187 (1976).
- [Gra91] Grabke, H. J., Wiemer, D. & Viehhaus, H. Segregation of Sulphur during Growth of Oxide Scales. *Applied Surface Science* **47**, 243-250 (1991).
- [Gra94] Grabke, H. J. in *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion* (eds. Grabke, H. J. & Meadowcroft, D. B.) 52-60 (Institut of Materials, London, UK, 1994).
- [Gra78] Grabner, L. Spectroscopic Technique for the Measurements of Residual Stress in Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* **49**, 580-583 (1978)
- [Gup91] Gupta, Y. M. & Shen, X. A. Potential Use of the Ruby R2 Line Shift for Static High Pressure Calibration. *Appl. Phys. Letters* **58**, 583-585 (1991).
- [Haa94] Haasen, P. *Physikalische Metallkunde* (Springer Verlag Heidelberg, 3. Aufl., 1994)
-

- [Han94] Hantsche, H. in *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, (Kontakt und Studium Bd. 444, expert-Verlag, 1994).
- [He95] He, J. & Clarke, D. R. The Piezospectroscopic Coefficients for Chromium Doped Sapphire. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1347 (1995).
- [Hin80a] Hindam, H. M. & Schmeltzer, W. Growth and Microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NiAl Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1622-1630 (1980).
- [Hin80b] Hindam, H. M. & Schmeltzer, W. Growth and Microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -NiAl. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 1630 (1980).
- [Hör83] Hörz, G., Speck, H., Hehn, W., Fromm, E. & Jehn, H. *Gases and Carbon in Metals Pt XVII: Ferrous Metals (6), Nickel (Ni)*, (FIZ Energie Physik Mathematik GmbH, Karlsruhe 1983).
- [Hol97] Hollatz, M., Bobeth, M. & Pompe, W. Local Analysis of the Stress Development in Alumina Scales in NiAl and FeCrAl. *Material Science Forum* **251-254**, 373 (1997).
- [Hou92] Hou, P. Y. & Stringer, J. Oxide Scale Adhesion and Impurity Segregation at the Scale/Metal Interface. *Oxidation of Metals* **38**, 323-345 (1992).
- [Hun97] Huntz, A. M. *et al.* Atomic Transport in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales: Growth Mechanism and the Effect of Y. *Material Science Forum* **251-254**, 313-324 (1997).
- [Hut81] Hutchings, R., Loretto, M. H. & Smallman, R. E. Oxidation of Intermetallic Compound NiAl. *Metal Science*, 7 (1981).
- [Jed87] Jedlinski, J. & Mrowec, S. The Influence of Implanted Yttrium on the Oxidation Behavior of  $\beta$ -NiAl. *Material Science & Engineering* **87**, 281-287 (1987).
- [Kin76] Kingery, Bowen & Uhlmann. *Introduction to ceramics* (Wiley-Interscience, New York, 1976).
-

- [Kof88] Kofstad, P. *High Temperature Corrosion* (Elsevier Applied Science Publishers LTD, Essex, England, 1988).
- [Köt95] Köthe, A., Löser, W., Güth, A., Vaerst, G. & Mai, K. Impurity and Stoichiometry Effects in the Preparation and Mechanical Properties of Intermetallic NiAl Single Crystals. *Journal de Physique IV* **5**, 111-122 (1995).
- [Kum74] Kumar, A., Nasrallah, M. & Douglass, D.L. The Effect of Yttrium and Thorium on the Oxidation Behavior of Ni-Cr-Al Alloys. *Oxid.Met.* **8**, 227-263 (1974).
- [Lag98] Lagerlöf, K.P.D. & Grimes, R.W. The Defect Structure of Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Acta mater.* **46**, 5689-5700 (1998)
- [Lei83] Leistikow, S. in *Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung* (ed. Rahmel) 33-56 (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Karlsruhe, 1983).
- [Lev97] Levin, I., Bendersky, L. A., Brandon, D. G. & Rühle, M. Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina. *Acta mater* **45**, 3659-3669 (1997).
- [Lip96] Lipkin, D. M. & Clarke, D. R. Measurement of the Stress in the Oxide Scale Formed by Oxidation of Alumina Forming Alloys. *Oxidation of Metals* **45**, 267-279 (1996).
- [Lip97a] Lipkin, D. M., Schaffer, H., Adar, F. & Clarke, D. R. Lateral Growth Kinetics of  $\alpha$ -Alumina. *Applied Physics Letters* **70**, 2550-2552 (1997).
- [Lip97b] Lipkin, D. M., Clarke, D. R., Hollatz, M., Bobeth, M. & Pompe, W. Stress Development in Alumina Scales Formed upon Oxidation of (111) NiAl Single Crystals. *Corrosion Science* **39**, 231-242 (1997).
- [Lut89] Luthra, K.L. & Briant, C.L. The Role Surface Segregation and Stresses in Scale Adherence. *Materials Science Forum* **43**, 299-326 (1989).
-

- [Ma93] Ma, Q. & Clarke, D. R. Stress Measurement in Single Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1433-1440 (1993).
- [Ma94] Ma, Q. & Clarke, D. R. Piezospectroscopic Determination of Residual Stresses in Polycrystalline Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 298-302 (1994).
- [Men99] Mennicke, C., Mumm, D. R. & Clarke, D. R. Transient Phase Evolution During Oxidation of a Two-Phase NiCoCrAlY Bond Coat. *Zeitschrift für Metallkunde* **90**, 1079-1084 (1999).
- [Mir94] Miracle, D. B. & Darolia, R. NiAl and its Alloys. *Intermetallic compounds* **2**, 53 (1994).
- [Mro89] Mrowec, S. & Jedlinski, J. The Influence of implanted Y and La on the Kinetics and Mechanism of High-Temperature Oxidation of  $\beta$ -NiAl Intermetallic Compound. in *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, (Ed. Grobstein, T. und Doychak, J.) 57-66 (TMS, 1989).
- [Nel65] Nelson, D. F. & Sturge, M. D. Relation between Absorption and Emission in the Region of the R-Lines of Ruby. *Phys. Rev.* **137**, 1117-1130 (1965).
- [Nic89] Nicolas-Chaubet, D., Haut, C., Picard, C., Millot, F. & Huntz, A. M. Linear Weight Gain and Parabolic Oxide Thickness Variations vs. Oxidation Time: The Signature of Diffusion along Two Dimensions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Scale Formed on  $\beta$ -NiAl. *Materials Science and Engineering* **A120**, 83-89 (1989).
- [Noy87] Noyan, I.C., Cohen, J.B. *Residual Stresses*, (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1987).
- [Oka90] Okamoto, H. in *Binary Alloy Phase Diagrams* (eds. Massalski, T. B., Okamoto, H. et al.) (ASM International, 1990).
-

- [Pal63] Paladino, A.E. & Coble, R.L. Effect of Grain Boundaries on Diffusion-Controlled Processes in Aluminium Oxide, *J. Am. Ceram. Soc* **46**, 133-136 (1963).
- [Pet67] Pettit, F. S. Oxidation Mechanisms for Nickel-Aluminum Alloys at Temperatures between 900 and 1300 °C. *Trans. TMS-AIME* **239**, 1296-1305 (1967).
- [Pin95] Pint, B. A., Martin, J. R. & Hobbs, L. W. The Oxidation Mechanism of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales. *Solid State Ionics* **78**, 99-107 (1995).
- [Pin96] Pint, B. A. Experimental Observations in Support of the Dynamic Segregation Theory to Explain the Reactive Element Effect. *Oxidation of Metals* **45**, 1-37 (1996).
- [Pin97a] Pint, B. A. On the Formation of Interfacial and Internal Voids in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales. *Oxidation of Metals* **48**, 303-333 (1997).
- [Pin97b] Pint, B. A., Treska, M. & Hobbs, L. The Effect of Various Oxide Dispersions on the Phase Composition and Morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown by  $\beta$ -NiAl. *Oxidation of Metals* **47**, 1 (1997).
- [Pre91] Predel, B. *LANDOLT BÖRNSTEIN* (ed. Madelung, O.) (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991).
- [Pre92] Prescott, R. & Graham, M. J. The Formation of Aluminum Oxide Scales on High Temperature Alloys. *Oxidation of Metals* **38**, 233-254 (1992).
- [Rag92] Ragan, D. D., Gustavsen, R. & Schiferl, D. Calibration of the Ruby R1 and R2 Fluorescence Shifts as a Function of Temperature from 0-600 K. *J. Appl. Phys.* **12**, 5539-5543 (1992).
- [Ree95] Reed, S.J.B. in *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments* (Ed.en Williams, D.B., Goldstein, J.I. & Newbury, D.E.) 221-238, (Plenum Press, New York, 1995).
-

- [Rou93] Roux, J. P., Brumm, M. W. & Grabke, H. J. Effects of Orientation and Doping with Pt on the Oxidation of  $\beta$ -NiAl. *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 265-268 (1993).
- [Rus70] Russ, J.C. *Die Anwendung des Raster-Elektronenmikroskops in den Werkstoffwissenschaften*, (LWU-Schriftenreihe, 1970).
- [Ryb89] Rybicki, G. C. & Smialek, J. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transformation on the Oxidation Behaviour of  $\beta$ -NiAl+Zr. *Oxidation of Metals* **31**, 275-303 (1989).
- [San71] Santoro, G.J., Deadmore, D.L. & Lowell, C.E. Oxidation of Alloys in Ni-Al System with Third-Element Additions of Cr, Si and Ti at 1100 °C, *Nasa Technical Note TN D-6414*, (1971).
- [Sar97] Sarioglu, C., Blachere, J.R., Pettit, F.S. & Meier, G.H. RT and in-situ High Temperature Strain or Stress Measurements by XRD-Techniques, *Microscopy of Oxidation 3*, 41-50 (The Institute of Materials, London, 1997).
- [Scha59] Schawlow, A. L., Wood, D. L. & Clogston, A. M. Electronic Spectra of Exchange-Coupled Ion Pairs in Crystals. *Physical Review Letters* **3**, 271-273 (1959).
- [Scha00] B. Schaff (MPI für Eisenforschung GmbH Düsseldorf) persönliche Mitteilung
- [Schu95] Schumann, E. The Effect of Y-ion Implantation on the Oxidation of NiAl. *Oxidation of Metals* **43**, 157-172 (1995).
- [Schu96a] Schumann, E., Yang, J. C. & Graham, M. J. High Resolution SIMS and Analytical TEM Evaluation of Alumina Scales on NiAl Containing Zr or Y. *Oxidation of Metals* **46**, 37-49 (1996).
- [Schu96b] Schumann, E., Yang, J. C. & Graham, M. J. Direct Observation of the Interaction of Y and S in Oxidized NiAl. *Scripta mater.* **34**, 1365-1370 (1996).
-

- [Schu00] Schumann, E., Sarioglu, C. Blachere, J.R., Pettit, F.S. & Meier, G.H. High Temperature Stress Measurements during the Oxidation of NiAl, *Oxid. Met.* **53**, 259-272 (2000).
- [Sha96] Sha, X., Zhang, X., Chen, K. & Li, Y. Surface Energy of NiAl Alloy Calculated by Molecular Dynamics Simulation. *Acta Metallurgica Sinica* **32**, 1184-1188 (1996).
- [Sha78] Shankar, S. & Seigle, L. L. Interdiffusion and Intrinsic Diffusion in the NiAl Phase and Ni-Al System. *Metall. Trans. A* **9A**, 1467-1476 (1978).
- [She89] Shewmon, P. *Diffusion in Solids* (Publication of TMS, 2.Ed., Waarendale, 1989).
- [Sin91] Singleton, M. F., Murray, J. L. & Nash, P. in *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (ed. Nash, P.) (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1991).
- [Sme86] Smeggil, J. G., Funkenbusch, A. W. & Bornstein, N. S. A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics. *Metallurgical Transactions A* **17A**, 923-932 (1986).
- [Smi78] Smialek, J. L. Oxide Morphology and Spalling Model of NiAl. *Metall. Trans. A* **9A**, 309-320 (1978).
- [Smi83b] Smialek, J. L. & Gibala, R. Diffusion Processes in Alumina Scales: Void Growth, Grain Growth, Scale Growth. *High Temperature Corrosion*, 274-283 (1983).
- [Smi47] Smigelkas, A. & Kirkendall, E. *Trans. AIME* **171**, 130 (1947).
- [Sto87] Stott, F. H. & Wood, G. C. Growth and Adhesion of Oxide Scales on Alumina Forming Alloys and Coatings. *Mater. Sci. Eng.* **87**, 267-274 (1987).
- [Sto97] Stott, F. H. The Oxidation of Alumina-Forming Alloys. *Material Science Forum* **251-254**, 19-32 (1997).
-

- [Str93] Strecker, A., Salzberger, U. & Mayer, J. Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie: Verlässliche Methode für Querschnitte und brüchige Materialien. *Praktische Metallographie* **30**, 482-495 (1993).
- [Str70] Stringer, J. Stress Generation and Relief in Growing Oxide Films. *Corrosion Science* **10**, 513-543 (1970).
- [Tay72] Taylor, A. & Doyle, N. J. Further studies on the Ni-Al-system I. The  $\beta$ -NiAl and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> Phase Field. *J. Appl. Cryst.* **5**, 201 (1972).
- [Tie75] Tien, J.K. & Davidson, J.M. Oxide Spallation Mechanism. In *Stress Effects and Oxidation of Metals*, (Ed. Cathcart, J.V.), (AIME, New York, 1975).
- [Tol98] Tolpygo, V. K. & Grabke, H. J. The Effect of Impurities on the Alumina Scale Growth: An Alternative View. *Scripta Materialia* **38**, 123-129 (1998).
- [Tol00a] Tolpygo, V.K. & Clarke, D.R. Microstructural Study of the  $\theta$ - $\alpha$ -Transformation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Formed on NiAl, *Materials at High Temperatures* **17**, 59-70 (2000).
- [Tol00b] Tolpygo, V.K. & Clarke, D.R. Spalling Failure of  $\alpha$ -Alumina Films Grown by Oxidation – II. Decohesion Nucleation and Growth, *Mater. Sci. & Eng. A* **A278**, 151-161 (2000).
- [Tru90] Trumble, K.P. & Rühle, M. The Role of O<sub>2</sub> for the Spinel Interphase Formation at Diffusion-Bonded Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces, *Z. Metallkunde* **81**, 749-755 (1990).
- [Wag33] Wagner, C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. physikal. Chem.* **21**, 25-41 (1933).
- [Wag52] Wagner, C. Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **99**, 369-380 (1952).
-

- [Wag59] Wagner, C. Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen. *Zeitschrift für Elektrochemie* **63**, 772-782 (1959).
- [Wef87] Wefers, K. & Misra, C. Oxides and Hydroxides of Aluminium. *Alcoa Technical Paper* **19**, Alcoa Laboratories (1987).
- [Wen98] Wen, Q., Lipkin, D. M. & Clarke, D. R. Luminescence Characterization of Chromium-Containing  $\theta$ -Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 3345-48 (1998).
- [Wil96] Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy* (New York: Plenum, 1996).
- [Wil00] Williams, D.B. unveröffentlichtes Skript
- [Xu00] Xu, C. & Gao, W. Pilling-Betworth Ratio for Oxidation of Alloys. *Mat Res Innovat* **3**, 231-235 (2000).
- [Yan95] Yang, J. C., Nadarzinski, K., Schumann, E. & Rühle, M. EM Studies of NiAl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces. *Scripta Metall.* **33**, 1043-1048 (1995).
- [Yan98] Yang, J. C., E.Schumann, Levin, I. & Rühle, M. Transient oxidation of NiAl. *Acta Mater.* **46**, 2195-2201 (1998).
- [Zho91] Zhou, R.S. & Snyder, R.L. Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas. *Acta Cryst.* **B47**, 617-630 (1991).
-

## 8 Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart in der Abteilung „Gefüge und Grenzflächen“ unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Rühle angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Rühle für die Vergabe des sehr interessanten Themas, der fachlichen Betreuung, sehr hilfreichen Diskussionen und der Übernahme des Hauptberichts.

Herrn Prof. Dr. E.J. Mittemeijer danke ich für die Übernahme des Mitberichtes und seinem Interesse an diesem Thema. Bei Dr. C. Mennicke und Dr. F. Dettenwanger möchte ich mich für die Betreuung, ihre fachliche Unterstützung und der ständigen Diskussionsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Abteilung Gefüge und Grenzflächen für die freundliche Hilfe und Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich bei Frau M. Sycha für die Einweisung in die TEM-Präparation, Frau H. Maier und Herrn D. Manocchio für die Hilfe und Durchführung von metallographischen Arbeiten, Frau K. Kühnemann für die Unterstützung am REM und Herrn P. Kobold am TEM, bedanken. Frau S. Haug danke ich insbesondere für die Durchführung der Mikrosondemessungen.

Herrn Th. Meisner, Herrn R. Henes vom Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart und Frau B. Schaff vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf gilt mein Dank für die Herstellung der NiAl-Einkristalle. Herrn J. Bahle und Frau I. Sorger danke ich für die Herstellung der orientierten Einkristallproben. Bei Herrn G. Adam und Herrn G. Preininger möchte ich mich für ihre technische Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. D.R. Clarke vom Materials Department der University of California, Santa Barbara gilt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit, sein großes Interesse an dieser Arbeit und den sehr hilfreichen Diskussionen. Herrn V.K. Tolpygo danke ich für die Einweisung in die optische Fluoreszenzspektroskopie und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. M. Bobeth von der TU Dresden danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen zum Aluminiumverbrauch.

Ich danke Frau C. Wahl und Frau S. Spiering besonders für die Durchsicht der Arbeit.

Meiner Familie danke ich, dass sie immer an mich geglaubt hat.

---

