

Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen

Oxidation behavior of polymer-derived ceramic nanocomposites



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Nils-Christian Petry

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachterin: Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung:

21. November 2023

Tag der mündlichen Prüfung:

15. Januar 2024

Petry, Nils-Christian: Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung TU-Prints: 2024
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-266311
Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2024

Urheberrechtlich geschützt / In Copyright:
<https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von April 2020 bis August 2023 am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple durchgeführt.

Die Arbeit erhielt finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs „MatCom-ComMat“ (engl. Materials Compounds from Composite Materials for Applications in Extreme Conditions, GRK 2561, Projektnummer 413956820).

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurden teilweise bereits in ISI-referierten Publikationen veröffentlicht, sowie auf internationalen Fachtagungen in Form von Vorträgen vorgestellt.

Publikationen (peer-reviewed):

N.-C. Petry, A. S. Ulrich, B. Feng, E. Ionescu, M. C. Galetz und M. Lepple, „Oxidation resistance of ZrB₂-based monoliths using polymer-derived Si(Zr,B)CN as sintering aid,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Jahrgang 105, Nr. 8, S. 5380–5394, 2022, doi: 10.1111/jace.18473.

N.-C. Petry, M. Bik, L. Wilk, R. Swadźba, A. S. Ulrich, M. Sitarz, M. Lepple, M. C. Galetz, „Polymer-derived SiAlOC coating to improve the high-temperature resistance of chromium,“ *Surface and Coatings Technology*, Jahrgang 474, Aufsatznummer 130049, 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130049.

N. Thor, J. Bernauer, N.-C. Petry, E. Ionescu, R. Riedel, A. Pundt und H.-J. Kleebe, „Microstructural evolution of Si(Hf_xTa_{1-x})(C)N polymer-derived ceramics upon high-temperature anneal,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Jahrgang 43, Nr. 4, S. 1417–1431, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2022.11.060.

Konferenzbeiträge:

N.-C. Petry, N. Thor, J. Bernauer, Q. Wen, A. S. Ulrich, E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, M. C. Galetz und M. Lepple, „Oxidation resistance of polymer-derived (Hf,Ta)C/SiC ceramic monoliths,“ Vortrag, 47th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2023), Daytona Beach, FL, USA, 22.01.2023 – 27.01.2023

N.-C. Petry, N. Thor, J. Bernauer, Q. Wen, A. S. Ulrich, E. Ionescu, H.-J. Kleebe, M. C. Galetz und M. Lepple, „Oxidation resistance and microstructural analysis of polymer-derived Si(Hf,Ta)C ceramic monoliths,“ Vortrag, 11th International Conference on Microscopy of Oxidation (2022), Cranfield, Vereinigtes Königreich, 12.09.2022 – 14.09.2022

N.-C. Petry, M. Bik, A. S. Ulrich, M. Sitarz, M. Lepple und M. C. Galetz, „Investigation of the Oxidation Resistance of SiAlOC Coated Chromium,“ Vortrag, 15th International Conference on Modern Materials and Technologies – Ceramics Congress (CIMTEC 2022), Perugia, Italien, 20.06.2022 – 24.06.2022

N.-C. Petry, A. S. Ulrich, B. Feng, E. Ionescu, M. C. Galetz und M. Lepple, „Investigation of the Oxidation Resistance of ZrB₂-based Monoliths Using Polymer-Derived Si(Zr,B)CN as Sintering Aid,“ Vortrag, Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications V, Snowbird, UT, USA, 05.06.2022 – 08.06.2022

N.-C. Petry, A. S. Ulrich, B. Feng, E. Ionescu, M. C. Galetz und M. Lepple, „Investigation of the Oxidation Resistance of ZrB₂-based Monoliths Using Polymer-Derived Si(Zr,B)CN as Sintering Aid,“ Vortrag, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2021), Online, 13.09.2021 – 17.09.2021

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich von Herzen bei allen bedanken, die mich auf dem Weg zur Erstellung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Zuallererst gilt mein besonderer Dank Frau Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple für die wertschätzende Betreuung, wertvolle Diskussionen und Ratschläge, sowie für das entgegengebrachte Vertrauen. Ich bin aufrichtig dankbar für deine Hilfe und dein Engagement. Ich schätze mich glücklich, dich als Doktormutter zu haben und bin stolz dein erster Doktorand gewesen sein zu dürfen.

Frau Prof. Dr. Barbara Albert danke ich herzlich für die Übernahme des Erstgutachtens, die Aufnahme als Doktorand in ihren Arbeitskreis und sowohl die fachliche als auch organisatorische Unterstützung des Promotionsvorhabens.

Bei Herrn Prof. Dr. Ralf Riedel bedanke ich mich für die vielen anregenden fachlichen Diskussionen im Rahmen der Zusammenarbeit innerhalb des Graduiertenkollegs und die Bereitschaft als Fachprüfer Teil der Prüfungskommission zu sein.

Herrn Prof. Dr. Marcus Rose danke ich für die Übernahme der Fachprüfung und organisatorische Hilfestellungen.

Ein großer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Mathias Christian Galetz für die vielen hilfreichen Diskussionen und wertvollen Anregungen, sowie die Unterstützung während des Promotionsvorhabens. Ich bedanke mich für die Möglichkeit die Ergebnisse der Arbeit auf internationalen Konferenzen vorzustellen und die Aufnahme in die HTW.

Ich möchte mich herzlich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Anke Silvia Ulrich für die zahlreichen fachlichen Gespräche, viele sehr gute schriftliche Ratschläge und dein herzhaftes Lachen bedanken, welches für eine fröhliche Atmosphäre im Büro und Labor gesorgt hat.

Ich danke aufrichtig allen Kolleginnen und Kollegen während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe des DECHEMA-Forschungsinstitutes für die großartige Arbeitsatmosphäre und Hilfe. Vielen Dank, Mathias Röhrig, für deine große Hilfsbereitschaft und zahlreiche Gespräche. Ich danke Dr. Gerald Schmidt für die Durchführung der zahlreichen Elektronenstrahlmikroanalysen und hilfreichen Diskussionen der Ergebnisse. Bei Melanie Thalheimer bedanke ich mich für die Unterstützung durch die Arbeit am Rasterelektronenmikroskop. Der Metallographie in Person von Daniela Hasenpflug, Susann Rudolphi und Ellen Berghof-Hasselbächer danke ich für die vielen hilfreichen fachlichen Ratschläge. Dr. Mario Rudolphi danke ich für die fachliche und organisatorische Unterstützung meiner Arbeit. Bei Dr.-Ing. Till König, Michael Kerbstadt, David Kniep und Christoph Grimme bedanke ich mich für viele fachliche Ratschläge und Diskussionen sowie die fröhlichen Mittagspausen. Ich danke Patrick Hutterer für die wertvollen Diskussionen und Erklärungen, sowie eine freundschaftliche Atmosphäre

sowohl innerhalb als auch außerhalb des Büros. Katharina Beck danke ich für motivierende und freundschaftliche Gespräche, zahlreiche fachliche Diskussionen und Hilfestellungen, sowie die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Ich danke Nathalie Thor für die vielen elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die sehr angenehme und gute Zusammenarbeit und Kommunikation innerhalb des Projektes. Bei Jan Bernauer bedanke ich mich für die Herstellung der Proben, die vielen fachlichen Diskussionen und die sehr gute Kollaboration.

Ich bedanke mich bei allen weiteren Doktorandinnen und Doktoranden sowie den weiteren Mitgliedern des Graduiertenkollegs 2561 MatCom-ComMat für die kollegiale Atmosphäre, den wissenschaftlichen Austausch und die schöne Zeit während der gemeinsamen Workshops und Veranstaltungen.

Bei Dr inż. Maciej Bik von der AGH University of Science and Technology in Krakau bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit, zahlreiche Messungen, die ausführliche Diskussion von Ergebnissen und sein Engagement. Herrn Dr inż. Radosław Swadźba vom Łukasiewicz Research Network am Uppersilesian Institute of Technology in Gliwice, sowie Dr. Robert Steffen und Jürgen Simon von dem Unternehmen Hitachi High-Technologies Europe GmbH, danke ich für ihre elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Frau Lisa-Marie Wagner aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen danke ich für die Durchführung von XRD-Messungen.

Ich danke meinen Freunden für eure Unterstützung, Ablenkung zur rechten Zeit und euer Verständnis. Der größte Dank gilt meiner Familie. Ich bedanke mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern für eure bedingungslose Liebe, eure Geduld, euer Vertrauen und die Unterstützung, die ich zeit meines Lebens erfahren durfte. Meinen Geschwistern danke ich für den Zusammenhalt und die Unterstützung über all die Jahre. Ich bin stolz auf euch.

An dieser Stelle möchte ich mich zutiefst bei meiner Partnerin Sina bedanken. Ich danke dir für deine Liebe, das Verständnis und die Geduld mit mir, die richtigen Worte zur rechten Zeit und deinen Rückhalt.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Einführung	5
2.2	Materialsysteme für die Anwendung im Hochtemperaturbereich von Gasturbinen	6
2.3	Polymerabgeleitete Keramiken	14
2.4	Oxidation von Keramiken	16
2.4.1	Grundlagen der Oxidation	16
2.4.2	Oxidationsverhalten von Si-basierten Keramiken	20
3	Methoden	24
3.1	Synthese polymerabgeleiteter Keramiken und Probenherstellung	24
3.2	Thermoanalyse	26
3.2.1	Thermogravimetrische Analyse	26
3.2.2	Simultane thermische Analyse	27
3.3	Materialographische Probenpräparation	28
3.4	Spektroskopische Methoden	29
3.4.1	Röntgendiffraktometrie	29
3.4.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	30
3.4.3	Raman-Spektroskopie	30
3.4.4	Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie	31
3.5	Abbildende Methoden	32
3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	32
3.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie	33
3.6	Computergestützte Thermodynamik	34
4	Oxidationsverhalten von (Hf,Ta)C/SiC-Nanokompositen	36
4.1	Genehmigung	36
4.2	Literaturübersicht	36
4.3	Versuchsdurchführung	37
4.3.1	Probenherstellung	37
4.3.2	Thermoanalyse	38
4.3.3	Charakterisierung	40
4.3.4	Thermodynamische Berechnungen	42
4.4	Ergebnisse	42
4.4.1	Charakterisierung der monolithischen Proben vor der Auslagerung	42

4.4.2	Messung der Oxidationskinetik.....	44
4.4.3	Mikrostrukturelle Entwicklung und Charakterisierung der gebildeten Oxidschicht.....	47
4.5	Diskussion.....	56
4.5.1	Oxidationskinetik – Masseverlust.....	56
4.5.2	Oxidationskinetik – Massenzunahme.....	58
4.5.3	Rissbildung	60
4.5.4	Innere Oxidation von $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$	62
4.5.5	TaC-Bildung.....	65
4.6	Zusammenfassung.....	66
5	Einfluss einer polymerabgeleiteten SiAlOC-Schicht auf das Oxidationsverhalten von Chrom ..	68
5.1	Genehmigung.....	68
5.2	Literaturübersicht.....	68
5.3	Versuchsdurchführung	69
5.3.1	Probenherstellung	69
5.3.2	Thermoanalyse.....	71
5.3.3	Charakterisierung.....	72
5.4	Ergebnisse.....	75
5.4.1	Charakterisierung der Beschichtung	75
5.4.2	Korrosionsverhalten der SiAlOC-beschichteten Cr-Substrate	77
5.4.3	Charakterisierung und Entwicklung der Mikrostruktur der Oxidschicht	79
5.4.4	Untersuchung der Interaktion zwischen Cr und SiAlOC.....	84
5.5	Diskussion.....	89
5.5.1	Einfluss der SiAlOC-Beschichtung auf die Oxidationskinetik und die Haftung der Oxidschicht	89
5.5.2	Mikrostruktur der ausgebildeten Oxidschicht	92
5.5.3	Einfluss der SiAlOC-Beschichtung auf das Nitrierungsverhalten von Cr.....	94
5.6	Zusammenfassung.....	97
6	Einfluss von polymerabgeleiteten Si(Zr,B)CN auf das Oxidationsverhalten von ZrB_2.....	99
6.1	Genehmigung.....	99
6.2	Literaturübersicht.....	99
6.3	Versuchsdurchführung	100
6.3.1	Probenherstellung	100
6.3.2	Thermoanalyse.....	102
6.3.3	Charakterisierung.....	102
6.3.4	Thermodynamischen Berechnungen.....	103

6.4	Ergebnisse.....	103
6.4.1	Ausgangszustand der monolithischen Proben vor der Auslagerung.....	103
6.4.2	Thermogravimetrische Analyse.....	104
6.4.3	Charakterisierung und Entwicklung der Mikrostruktur der Oxidschicht	106
6.4.4	Thermodynamische Analyse	112
6.5	Diskussion.....	114
6.5.1	Entwicklung der Mikrostruktur.....	114
6.5.2	Bildungsmechanismus der Si-Verarmungszone.....	115
6.5.3	Oxidationskinetik.....	117
6.5.4	Blasenbildung	119
6.6	Zusammenfassung.....	121
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	123
Anhang		130
A.3.1	Aufbau der verwendeten Thermowaage.....	130
A.3.2	Aufbau der verwendeten Mikrowaage.....	131
A.3.3	Versuchsparameter thermogravimetrische Analyse.....	131
A.3.4	Messparameter Röntgendiffraktometrie	132
A.4.1	Makroskopische Aufnahmen der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor der Auslagerung für 50 h	133
A.4.2	Makroskopische Aufnahmen der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor und nach der Auslagerung für 100 h.....	133
A.4.3	O-Elementverteilung der oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung für 100 h	134
A.4.4	Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft	135
A.4.5	Elementverteilung der Randschicht der SiC -Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft	136
A.4.6	Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft	137
A.4.7	Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft	138
A.4.8	Elementverteilung der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft	139
A.5.1	FT-IR-Spektrum der Oberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr -Substrats.....	140
A.5.2	Röntgendiffraktogramm unter streifendem Einfall eines mit SiAlOC beschichteten Cr -Substrats	141
A.5.3	EDX-Elementverteilung an der Grenzfläche zwischen Cr und SiAlOC vor der Auslagerung...	141

A.5.4	Oberflächenspezifische Massenänderung der beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate	142
A.5.5	Makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe	142
A.5.6	Makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe	143
A.5.7	Röntgendiffraktogramme der oxidierten beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate ...	143
A.5.8	Konfokale Raman-Mikroskopie an Querschliffen der oxidierten beschichteten Cr-Substrate .	144
A.5.9	Mittels ESMA gemessene Elementverteilung an einem Querschliff eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Pyrolyse.....	145
A.5.10	TEM-Aufnahmen und Feinbeugungsbilder des interkristallinen Bereichs innerhalb der Interaktionszone eine Cr/SiAlOC-Presslings	145
A.5.11	STA-Messungen von Cr/SiAlOC-Presslingen in synthetischer Luft	146
A.6.1	Makroskopische Aufnahmen der ZrB ₂ /Si(ZrBCN)-Proben vor der Auslagerung	147
Abbildungsverzeichnis.....		148
Tabellenverzeichnis.....		151
Literaturverzeichnis.....		152

1 Motivation und Zielsetzung

Die Erhöhung der Effizienz von Gasturbinen ist für die notwendige Reduzierung von CO₂-Emissionen aufgrund ihrer zwei Haupteinsatzgebiete von großer Bedeutung. Zum einen finden Gasturbinen Anwendung als Strahltriebwerke in der Luftfahrtindustrie (bspw. für zivile und militärische Flugzeuge oder Helikopter) [1, 2]. Der Luftverkehr ist für 2 – 3 % der globalen CO₂-Emissionen (4 % der europäischen CO₂-Emissionen) verantwortlich, wobei der Anteil an anderen schädlichen Emissionen (bspw. NO_x oder Ruß) nochmals höher liegt [3, 4]. Laut aktuellen Prognosen wächst das Passagieraufkommen in den nächsten zwanzig Jahren mit rund 3 – 4 % jährlich [5–8], was unter sonst gleichbleibenden Bedingungen höhere CO₂-Emissionen nach sich ziehen würde.

Zum anderen werden Gasturbinen in Gaskraftwerken und sogenannten Gas- und Dampf-Kombikraftwerken zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie genutzt [1, 2]. Im Jahr 2021 lag der Anteil von Erdgas am weltweiten Strommix bei rund 23 % [9]. Die Internationale Energieagentur (engl. International Energy Agency, IEA) geht trotz des zunehmenden Anteils an erneuerbaren Energiesystemen von einem weltweit gleichbleibenden Anteil von Erdgas bis zum Jahr 2050 aus [9]. Die amerikanische U.S. Energy Information Administration (EIA) prognostiziert sogar in der Mehrzahl ihrer Zukunftsszenarien einen steigenden Anteil von Erdgas am amerikanischen Energiemix [10]. Gaskraftwerke und mit ihnen Gasturbinen spielen somit eine wichtige Rolle für die gegenwärtige und zukünftige Energieversorgung [1, 9]. Zu den Vorteilen von Gaskraftwerken zählen Brennstoff-Flexibilität, eine schnelle Bereitstellung der Energieversorgung aufgrund einer kurzen Startzeit und eine regelbare Leistung, was dazu beitragen kann, Fluktuationen in der Energieeinspeisung der erneuerbaren Energieträger auszugleichen und Versorgungssicherheit zu gewährleisten [2, 9, 11].

Zusammengefasst stellt die Erhöhung der Effizienz von Gasturbinen und die damit einhergehende Reduzierung des Treibstoffverbrauchs eine Möglichkeit dar, die CO₂-Emissionen im Flugverkehr und der Energieversorgung zu reduzieren und zusätzlich deren Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Der Wirkungsgrad einer Gasturbine kann durch verschiedene Faktoren gesteigert werden. Neben effizienteren Kühlsystemen und einer verbesserten Aerodynamik lässt sich der Wirkungsgrad durch die Erhöhung des Verdichtendruckverhältnisses der Turbine verbessern [1, 11]. Das erzielbare Druckverhältnis wird dabei durch die Höhe der Turbineneinlasstemperatur bestimmt, welche nach oben auf die maximale Einsatztemperatur der in diesem Bereich der Turbine (Übergang von der Brennkammer zur Turbine) genutzten Materialien beschränkt ist [1, 11]. Die Entwicklung von Materialien bzw. Materialsystemen, die bei höheren Einsatztemperaturen eingesetzt werden können, ist demnach ein Weg zur Steigerung der Effizienz und der spezifischen Leistung von Gasturbinen [12, 13].

Aktuell werden in diesem Bereich vorrangig Nickelbasislegierungen, sogenannte Ni-Basis-Superlegierungen, als Strukturmaterialien eingesetzt [1, 12–17]. Die Turbineneintrittstemperaturen der zurzeit genutzten Gasturbinen liegt mit bis zu 1600 °C [18] oberhalb der Schmelztemperatur von Nickel ($T_m =$

1455 °C [19]) und somit auch weit über der maximalen Einsatztemperatur von Ni-Basis-Superlegierungen (1100 °C – 1150 °C [12, 13, 16, 19]). Um ein Schmelzen zu verhindern, werden Komponenten der Turbine, wie bspw. die Leit- und Laufschaufeln der Hochdruckturbinen, von innen durch Kühlkanäle gekühlt. Des Weiteren erfolgt die Beschichtung mit einer sogenannten Wärmedämmschicht, welche die Bauteile thermisch isoliert und somit die Temperatur reduziert der das Strukturmaterial ausgesetzt wird [1, 12, 13, 17, 19]. Die aktuell verwendeten Schichten bestehen aus einer metallischen Haftvermittlerschicht (bspw. MCrAlY-Schichten (M = Ni, Co oder Ni+Co) oder Pt-modifizierten Ni-Al- oder Co-Al-Schichten) und einer keramischen Deckschicht aus ZrO₂, welches mit 7 Gew.-% Y₂O₃ (engl. Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) teilstabilisiert ist [1, 13, 17, 19]. Während die metallische Haftvermittlerschicht die Oxidationsbeständigkeit durch die in-situ Bildung einer schützenden α -Al₂O₃-Schicht bereitstellt, liefert die keramische Deckschicht die eigentliche Funktion der Wärmedämmung [1, 13, 19]. Die maximale Einsatztemperatur von YSZ liegt im Temperaturbereich von 1200 °C [17, 19] – 1300 °C [1, 20], wobei eine Absenkung der Turbineneintrittstemperatur an der Bauteiloberfläche durch Filmkühlung erfolgt [1, 21]. Eine weitere Temperaturerhöhung hat eine Verdichtung in Folge von Sintervorgängen und schädliche Phasenumwandlungen von ZrO₂ zur Folge, was schlussendlich zum Schichtversagen führt [1, 17, 19].

Es zeigt sich, dass sowohl Ni-Basis-Superlegierungen als auch YSZ an ihre jeweils natürlichen Grenzen hinsichtlich einer weiteren Erhöhung der Betriebstemperaturen stoßen. Zur weiteren Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur und der damit einhergehenden Verbesserung der Effizienz von Gasturbinen bedarf es alternativer Materialien bzw. Materialsysteme [1, 12].

Diese Arbeit ist Teil des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Graduiertenkollegs „MatCom-ComMat“ (engl. Materials Compounds from Composite Materials for Applications in Extreme Conditions). Das übergeordnete Ziel des Graduiertenkollegs ist die Entwicklung eines Materialsystems (oder auch Werkstoffverbundes), welches jenseits von 1300 °C eingesetzt werden kann. Dafür sollen als Strukturmaterial (Substrat) metallisch/intermetallische Legierungen auf Basis des Refraktärmetalls Molybdän zum Einsatz kommen. Diese besitzen attraktive Hochtemperatureigenschaften wie höhere Schmelztemperaturen (Mo: $T_m = 2623$ °C [19]) und eine gute Kriechbeständigkeit [22–25].

Für den notwendigen Oxidationsschutz sollen Schutzschichten aus Si-basierten polymerabgeleitete keramischen Nanokompositen (engl. Polymer-Derived Ceramic Nanocomposites, PDC-NCs) genutzt werden. Bei PDC-NCs handelt es sich um kommerziell erhältliche Präkursoren (bspw. SiC, SiOC oder SiCN), welche mit metallorganischen Verbindungen wie Metallalkoxiden oder Metall-Amido-Komplexen chemisch modifiziert werden (Si-M-C-X, mit M = bspw. B, Zr, Hf oder Ta und X = O oder N) [11, 26, 27]. Sie können im flüssigen Zustand verarbeitet werden, weshalb die Methoden der konventionellen Beschichtungsverfahren von Kohlenstoff-basierten Polymeren zur Schichtapplikation genutzt werden können, wie beispielsweise Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung oder Sprühbeschichtung [11, 14, 28–31]. Die Nutzung von polymerabgeleiteten Keramiken als Schutzschicht für Mo-basierte Legierungen

(bspw. nicht modifiziertes Perhydropolysilazan PHPS, SiON) wurde bereits in einigen Studien untersucht, welche vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit lieferten [14, 32–38].

Neben den vielseitigen Verarbeitungsmethoden ist ein weiterer Vorteil von polymerabgeleiteten Keramiken die Möglichkeit der Beeinflussung der Mikrostruktur der resultierenden Keramik und somit auch deren physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die chemischen Modifikation der Präkursoren [11, 26, 31]. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung, der Mikrostruktur und den daraus resultierenden Eigenschaften von PDC-NCs trotz zahlreicher durchgeführter Arbeiten in vielen Fällen immer noch unklar [11, 26].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur von ausgewählten PDC-NCs und deren Hochtemperaturoxidationsverhalten. Die Ergebnisse dienen dabei als Grundlage für Empfehlungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der polymerabgeleiteten keramischen Schutzschicht, insbesondere des Elements M im System Si-M-C-X. Das Oxidationsverhalten repräsentiert aufgrund der Präsenz von Sauerstoff in den meisten technischen Atmosphären den wichtigsten Korrosionsvorgang für Hochtemperaturanwendungen [19].

Die Arbeit teilt sich in drei Abschnitte auf. Hinsichtlich der Anwendung als Schutzschicht für Mo-basierte Legierungen fordern Gatzen et al. [14] eine separate Untersuchung des Oxidationsverhalten von Schicht- und Substratmaterial, um die während der Oxidation des Materialsystems stattfindenden Teilprozesse besser beurteilen zu können.

Daher wird im ersten Abschnitt das Oxidationsverhalten von Monolithen einer polymerabgeleiteten Keramik untersucht deren Mikrostruktur sich aus fein verteilten nanoskaligen $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Mischcarbiden innerhalb einer SiC-Matrix zusammensetzt. Erste Oxidationsuntersuchungen für bis zu 20 h im Temperaturbereich zwischen 1200 °C und 1500 °C von Wen et al. [39, 40] aus den Jahren 2018 und 2019 lieferten vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit dieser PDC-NC. Jedoch ist die Mikrostruktur der gebildeten Oxidschicht, der genaue Oxidationsmechanismus und das Oxidationsverhalten bei längeren Auslagerungszeiten unbekannt. Die durchgeführten Untersuchungen sollen diese Lücke schließen und Aussagen über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten ermöglichen. Dafür wurden monolithische $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben mittels Feld-Aktivierten Sinterns hergestellt und bei 1200 °C bzw. 1400 °C bis zu 100 h in synthetischer Luft ausgelagert. Durch Variation des Hf/Ta-Verhältnisses ($x = 0,7$ und $x = 0,2$) wurde dabei dessen Einfluss auf das Oxidationsverhalten der Proben beleuchtet. Als Referenzmaterial kam polymerabgeleitetes SiC zum Einsatz.

Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss einer polymerabgeleiteten SiAlOC-Schicht auf das Oxidations- und Nitrierungsverhalten von Chrom untersucht. Die mittels Sol-Gel-Methode synthetisierten SiAlOC-Schichten wurden durch Tauchbeschichtung auf Cr-Substrate appliziert und für bis zu 50 h bei 950 °C

bzw. bis zu 100 h bei 1050 °C ausgelagert. Insbesondere die Auslagerungstemperatur von 1050 °C stellt eine kritische Temperatur hinsichtlich der Oxidation und der Cr₂N-Bildung bei reinem Cr dar. Durch die Kombination von Si-basierten polymerabgeleiteten Schutzschichten und dem Refraktärmetall Chrom bilden die Untersuchungen eine interessante Studie für mögliche zukünftige Hochtemperatur-Materialsysteme. Zumal im Rahmen des Graduiertenkollegs eine neuartige Cr-Si-Mo-Legierung entwickelt wurde, deren Korrosionsbeständigkeit auf der Bildung einer schützenden Cr₂O₃-Schicht beruht [41]. Des Weiteren wurden Diffusionsschichten auf Cr-Basis als Zwischenschichten für das geplante Schichtsystem entwickelt, welche zur Verbesserung der Schichthaftung und der Korrosionsbeständigkeit dienen [42]. Die Interaktion zwischen Cr bzw. Cr₂O₃-Bildnern und Si-basierten polymerabgeleiteten Deckschichten ist somit von großem Interesse.

Im letzten Abschnitt wird ein weiteres potenzielles Anwendungsfeld von polymerabgeleiteten Keramiken beleuchtet, die Anwendung als Sinteradditive für sogenannte Ultra-Hochtemperatur-Keramiken (engl. Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs). Ziel dieses Abschnittes ist es, sowohl den allgemeinen Einfluss als auch jenen der chemischen Zusammensetzung der drei genutzten Single-Source-Präkursoren Si(Zr,B)CN auf das Oxidationsverhalten von ZrB₂/Si(Zr,B)CN-Monolithen zu untersuchen. Die mittels Heißpressen hergestellten Monolithe wurden bei 1300 °C in synthetischer Luft für bis zu 100 h ausgelagert und im Anschluss hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens charakterisiert. Die Ergebnisse liefern wichtige Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von Zr und B auf das Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen und der Interaktion zwischen großen Mengen an Füllstoff-Partikeln und PDC-NCs.

2 Grundlagen

2.1 Einführung

Diese Arbeit ist Teil des Graduiertenkollegs „MatCom-ComMat“, welches sich zum Ziel gesetzt hat ein aus Verbundwerkstoffen bestehendes Materialsystem für den Einsatz in Verbrennungsmaschinen wie beispielsweise Gasturbinen zu entwickeln. Dabei soll das Materialsystem einer Betriebstemperatur von mindestens 1300 °C und den extremen Anwendungsbedingungen (beispielsweise Korrosion oder Erosion) standhalten. Das dafür konzipierte System wird in Abbildung 1 dargestellt. Als Strukturmaterial (Substrat) werden metallisch/intermetallische Legierungen auf Basis des Refraktärmetalls Molybdän genutzt. Aufgabe des Substratmaterials ist die Bereitstellung einer ausreichenden Duktilität bei Raumtemperatur und einer hohen Kriechfestigkeit und mikrostrukturellen Stabilität bei hohen Anwendungstemperaturen. Eine intermetallische Diffusionsschicht als Haftvermittlerschicht dient dem Ausgleich von Differenzen im thermischen Ausdehnungsverhalten von Substrat und Deckschicht und stellt einen zusätzlichen Korrosionsschutz im Falle des Versagens der Deckschicht bereit. Si-basierte polymerabgeleitete keramische Nanokomposite kommen als schützende Deckschicht zum Einsatz, deren Aufgabe die Gewährleistung einer hohen Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit ist. Als Teilprojekt innerhalb des Graduiertenkollegs beschäftigt sich diese Arbeit mit der polymerabgeleiteten keramischen Deckschicht und hat zum Ziel den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur von ausgewählten polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen und deren Hochtemperaturoxidationsverhalten aufzuklären.



Abbildung 1: Schematische Darstellung des konzeptuellen Materialsystems des Graduiertenkollegs MatCom-ComMat RTG 2561.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird zunächst die Motivation hinter einer Erhöhung der Betriebstemperatur von Gasturbinen als wichtige Verbrennungskraftmaschinen erläutert. Es wird auf das aktuell verwendete Materialsystem für den Einsatz im Hochtemperaturbereich von Gasturbinen bestehend aus Ni-basierten Superlegierungen, metallischer Haftvermittlerschicht und einer Wärmedämmschicht aus

teilstabilisierten ZrO_2 eingegangen und dessen Limitationen hinsichtlich einer weiteren Erhöhung der Betriebstemperatur erläutert. Im Anschluss werden Alternativen zu den aktuell verwendeten Materialien diskutiert, wobei die Motivation für die Wahl und den Aufbau des konzeptuellen Materialsystems des Graduiertenkollegs deutlich wird. Daran schließt sich eine kurze Einführung in die Materialklasse der polymerabgeleiteten Keramiken an, wobei deren Vorteile hinsichtlich der Verwendung als Schutzschicht erläutert werden. Abschließend wird auf die Grundlagen der Hochtemperaturoxidation im Allgemeinen und auf das Oxidationsverhalten von Si-basierten Keramiken im Speziellen eingegangen.

2.2 Materialsysteme für die Anwendung im Hochtemperaturbereich von Gasturbinen

Bei Gasturbinen handelt es sich um Verbrennungskraftmaschinen, wobei durch die Verbrennung von gasförmigen oder flüssigen Treibstoffen chemische Energie in mechanische Energie umgewandelt wird [1, 11]. Hauptbestandteile einer Gasturbine sind in Strömungsrichtung der Verdichter, die Brennkammer und die Gasexpansionsturbine [1, 11]. Gasturbinen werden vorrangig in zwei Einsatzgebieten verwendet. Zum einen, aufgrund ihres günstigen Verhältnisses von Schubkraft zum Gewicht, als Strahltriebwerke in der Luftfahrtindustrie (bspw. für zivile und militärische Flugzeuge oder Helikopter) [1, 2, 11]. Zum anderen zur Energieversorgung durch die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie, wobei die Rotationsenergie der Turbinenwelle mittels Turbogenerator in elektrische Energie umgewandelt wird und zusätzlich die Abgaswärme über einen Abhitzeessel zum Antrieb einer Dampfturbine genutzt wird [1, 11]. Mit diesen sogenannten Gas- und Dampf-Kombikraftwerken lassen sich Wirkungsgrade von bis zu 63 % (Stand 2018 [43]) erzielen [1, 11].

Die Erhöhung der Effizienz und die damit einhergehende Reduktion von CO_2 -Emissionen, treiben die Forschung und Entwicklung von Gasturbinen weiter voran [1, 11–13]. Die ablaufenden Prozesse in einer Gasturbine können vereinfacht mit dem sogenannten *Brayton*- oder auch *Joule*-Kreisprozess (siehe Abbildung 2 a) und b)) beschrieben werden [1, 11]. Dabei wird ein Gas (vereinfacht Luft als ideales Gas) im Verdichter isentrop komprimiert (zugeführte Arbeit), sodass sich die Temperatur T_1 und der Druck p_1 auf T_2 bzw. p_2 erhöht. Durch die Verbrennung des Treibstoffs erfolgt eine Wärmezufuhr q_{zu} in der Brennkammer (Temperatur steigt auf T_3), wobei davon ausgegangen wird, dass der Druck konstant bleibt (isobar). Im Anschluss erfolgt eine isentrope Expansion in der Turbine (Verrichtung von Arbeit). Die Temperatur sinkt von T_3 auf T_4 . Abschließend findet eine isobare Wärmeabfuhr q_{ab} durch das Abgas statt (offener Kreisprozess) [1].

Der Wirkungsgrad η , als Verhältnis der genutzten technischen Arbeit zur zugeführten Wärme, ist dabei abhängig vom Druckverhältnis $\Pi = p_2/p_1$ und dem Isentropenexponent κ (Verhältnis der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p zu der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v). Unter der Annahme eines idealen Gases und reversiblen Prozessschritten lässt sich der Wirkungsgrad mithilfe von Gleichung 2.1 errechnen [1, 11].

$$\eta_{Brayton/Joule} = 1 - \frac{1}{\Pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \quad (2.1)$$

Durch eine Erhöhung des Druckverhältnisses lässt sich somit die Effizienz einer Gasturbine steigern. Der Zusammenhang zwischen Druckverhältnis und den Prozesstemperaturen wird mit Gleichung 2.2 beschrieben, was zur temperaturabhängigen Beschreibung des Wirkungsgrades (Gleichung 2.3) führt.

$$\Pi = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \left(\frac{T_3}{T_4}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (2.2)$$

$$\eta_{Brayton/Joule} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (2.3)$$

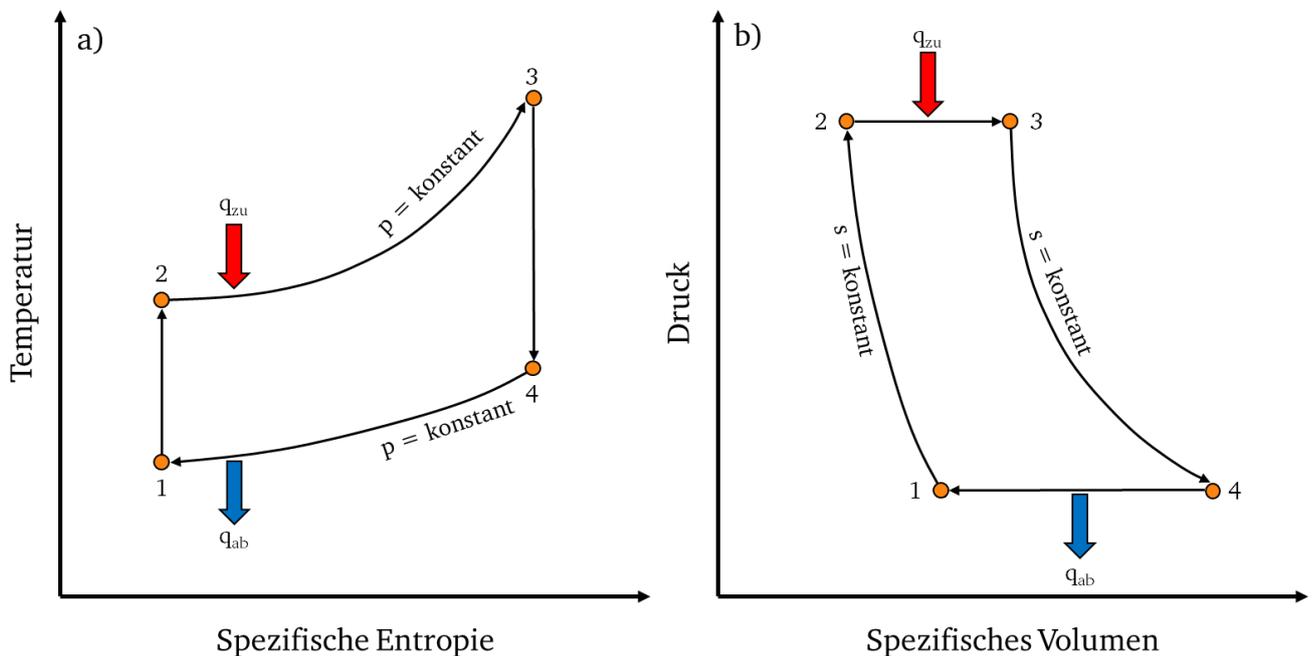


Abbildung 2: Schematischer Verlauf eines idealen Brayton/Joule-Prozesses im a) T-s- bzw. b) p-v-Diagramm in Anlehnung an [1].

Die Erhöhung des Druckverhältnisses zur Steigerung der Effizienz einer Gasturbine geht mit einer Erhöhung der Prozesstemperaturen einher [1, 11]. Das erreichbare Druckverhältnis wird dabei durch die maximale Einsatztemperatur der beteiligten Komponenten bzw. deren Materialien begrenzt. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades und der damit einhergehenden Reduzierung des Treibstoffverbrauchs und somit auch der CO₂-Emissionen, werden Materialien bzw. Materialsysteme benötigt, welche höheren Temperaturen standhalten können. Zudem erhöht sich mit der maximal möglichen Prozesstemperatur die spezifische Leistung der Gasturbine [12, 13].

Im Bereich der Brennkammer und am Übergang zur Turbine tritt die maximale Prozesstemperatur T_3 (Turbineneintrittstemperatur) auf. Zu den Bauteilen die der höchsten thermischen Beanspruchung ausgesetzt sind zählen unter anderen die Brennkammer, die Leit- und Laufschaufeln der Hochdruckturbinen

und Bauteile des Nachbrenners [13, 16, 17]. Als Strukturmaterial für diese Bauteile werden typischerweise Nickelbasislegierungen genutzt [1, 11–17]. Sogenannte Ni-Basis-Superlegierungen zeichnen sich durch sehr gute Hochtemperatureigenschaften aus, wie bspw. eine hohe Festigkeit, niedrige Kriechraten, hohe Dauerfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit [1, 15]. Dabei kommen je nach Anwendungsgebiet verschiedene Verfahren des Urformens zum Einsatz, welche in unterschiedlichen Mikrostrukturen münden [1, 15]. Für Bauteile mit den höchsten thermischen Anforderungen, wie bspw. die Leit- und Laufschaufeln der ersten Stufen der Hochdruckturbine nach der Brennkammer, werden einkristalline Ni-Basis-Superlegierungen als Strukturmaterialien eingesetzt [1, 11, 13, 15, 16]. Einkristalle weisen hohe Kriechfestigkeiten aufgrund der fehlenden Korngrenzen auf, was das Auftreten von Diffusionskriechen, Korngrenzgleiten, interkristallinen Schädigungen und Korngrenzenkorrosion verhindert [1, 19]. In Kombination mit der Mikrostruktur, bestehend aus einer kubisch-flächenzentrierten Ni-Matrix (γ -Phase) und kohärenten Ni_3Al -Ausscheidungen (γ' -Phase) mit einem Volumenanteil von bis zu 60 %, können Ni-Basis-Superlegierungen bei homologen Temperaturen (Verhältnis von (Einsatz-)Temperatur zur Schmelztemperatur eines Materials) von 0,85 eingesetzt werden [1, 19].

Jedoch stoßen Ni-Basis-Superlegierungen auf die durch ihre Schmelztemperatur vorgegebenen Grenzen hinsichtlich der weiteren Erhöhung der Prozesstemperatur [12]. Aktuell werden Turbineneintrittstemperaturen von 1600 °C [18] erzielt, was oberhalb der Schmelztemperatur von Nickel ($T_m = 1455$ °C [19]) und deutlich oberhalb der maximalen Einsatztemperatur von Ni-Basis-Superlegierungen (1100 °C – 1150 °C [12, 13, 16, 19]) liegt. Dass die Komponenten nicht schmelzen, wird aufgrund von zwei Maßnahmen verhindert.

Zum einen werden die Leit- und Laufschaufeln der ersten Stufen nach der Brennkammer konvektiv von innen mittels interner Kühlkanäle gekühlt [1, 12, 21]. Die dafür benötigte Kühlluft wird im Verdichter abgeführt und steht somit nicht mehr zur Expansion in der Turbine zur Verfügung, was die Effizienz der Turbine mindert [1, 12, 21]. Daneben wird die Kühlluft aus dem Inneren der Schaufel durch diskrete Bohrungen auf die Oberfläche geleitet, wo sie einen kühlenden Film bildet (Filmkühlung) und den Wärmeeintrag reduziert [1, 21].

Zum anderen werden sogenannte Wärmedämmschichten (engl. Thermal Barrier Coatings, TBCs) genutzt, um den Wärmeeintrag und die Temperatur zu reduzieren der das Strukturmaterial ausgesetzt wird [1, 12, 13, 17, 19]. Bei den für Gasturbinen verwendeten Wärmedämmschichten handelt es sich initial um ein Duplex-Schichtsystem, welches aus zwei Schichten besteht [1, 13, 17, 19].

Auf das Substratmaterial, in diesem Fall die Ni-Basis-Superlegierung, wird zunächst eine metallische Haftvermittlerschicht aufgebracht. Diese ca. 30 – 100 μm [1, 13] dicke Zwischenschicht hat vorrangig zwei Funktionen [19]. Einerseits die Verbesserung der Schichthftung der wiederum auf der Zwischenschicht applizierten keramischen Deckschicht. Dies wird durch eine Erhöhung der Rauheit der Oberfläche gegenüber der glatten Substratoberfläche erzielt, was zu einer mechanischen Verklammerung und

einer Vergrößerung der Kontaktflächen der beiden Schichten führt [19]. Andererseits dient die Zwischenschicht dem Oxidations- und Korrosionsschutz des Substratmaterials. Dieser beruht auf der Ausbildung einer langsam wachsenden, kontinuierlichen und schützenden α - Al_2O_3 -Schicht (0,1-10 μm), welche sich in situ unter den Anwendungsbedingungen an der Grenzfläche zur keramischen Deckschicht bildet (engl. Thermally Grown Oxide, TGO) [1, 13]. Um lediglich die Bildung von Al_2O_3 zu gewährleisten und die Bildung anderer schneller wachsender und nicht schützender Phasen zu unterdrücken, muss die Zwischenschicht einen ausreichend hohen Al-Gehalt (Al-Reservoir) aufweisen [1, 13]. Als Haftvermittlerschicht für die Anwendung in Gasturbinen werden aktuell MCrAlY- (M = Ni, Co oder Ni+Co) oder Pt-modifizierte Ni-Al- oder Co-Al-Schichten eingesetzt, wobei erstere mittels atmosphärischen Plasmaspritzen (engl. Atmospheric Plasma Spraying, APS), Vakuumplasmaspritzen (engl. Vacuum Plasma Spraying, VPS), Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (engl. High-Velocity Flame Spraying, HVOF) oder Elektronenstrahlverdampfung (engl. Electron-Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) appliziert werden [1]. Pt-modifizierte Ni-Al- oder Co-Al-Schichten hingegen werden als Diffusionsschichten mithilfe der Pack Zementierung aufgetragen [1].

Auf die Haftvermittlerschicht wird eine keramische Deckschicht (0,1 – 3 mm) appliziert, deren Aufgabe eine thermische Isolierung (Reduktion der Temperatur des Substratmaterials), die eigentliche Wärmedämmung, ist [1, 13]. Neben einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit werden noch zahlreiche weitere Anforderungen an die keramische Deckschicht gestellt, wie eine möglichst geringe Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zum Substratmaterial, ausreichende Schichthaftung, Phasenstabilität sowie eine hohe Korrosions- und Erosionsbeständigkeit [1, 19]. Das etablierte Standardmaterial für die Anwendung in Gasturbinen ist ZrO_2 , welches mit 7 Gew.-% Y_2O_3 teilstabilisiert ist [1, 13, 17, 19]. Dieses zeichnet sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (2 – 3 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [44] bei 1000 °C für Monolithe und 0,8 – 1,8 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [45, 46] für Schichten) und eine hohe Bruchzähigkeit (2 – 3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [17]) aus, wobei Letztere auf der ferroelastischen Umwandlung (Ferroelastizität) der sich bildenden tetragonalen t' -Phase beruht [47, 48]. YSZ wird mittels EB-PVD oder APS auf die Haftvermittlerschicht appliziert, wobei ersteres zur Ausbildung einer federartigen kolumnaren Schichtstruktur mit Spalten zwischen den senkrecht zum Substrat stehenden Körnern und letzteres zur Ausbildung eines Netzwerkes aus regellos orientierten feinen Körnern mit Mikrorissen und Poren führt [1, 13, 17, 19]. Unabhängig von der Mikrostruktur ist ZrO_2 sauerstoffdurchlässig, was die Notwendigkeit einer schützenden oxidationsbeständigen Haftvermittlerschicht erklärt [19]. Die maximale Einsatztemperatur von YSZ liegt im Temperaturbereich von 1200 °C [17, 19] – 1300 °C [1, 20]. Eine weitere Erhöhung der Oberflächentemperatur führt zur Umwandlung der metastabilen t' -Phase in eine kubische und eine tetragonale Gleichgewichtsphase. Letztere vollzieht bei niedrigeren Temperaturen eine reversible martensitische Umwandlung in eine monokline Phase, was mit einer schädigenden Volumenänderung von ca. 3 – 9 % einhergeht [1, 19]. Neben der Destabilisierung der t' -Phase stellt die Verdichtung in Folge von Sintervorgängen einen weiteren Faktor

dar, der die Leistungsfähigkeit der keramischen Deckschicht verringert und die maximale Einsatztemperatur limitiert [17].

Im Einsatz kommen die Materialien mit zahlreichen Stoffen in Kontakt, welche die Deckschicht angreifen können. Beispielsweise kann es durch Verunreinigung des Brennstoffes mit Natrium und Vanadium zur Ablagerung von Na_2SO_4 und V_2O_5 auf den Turbinenschaufeln kommen. Diese führen zu einem sauren Aufschluss von Y_2O_3 durch SO_3 oder auch zur Bildung von YVO_4 durch die Reaktion von Y_2O_3 und flüssigen V_2O_5 [19]. Beide Reaktionen haben eine Verarmung von YSZ an Y_2O_3 zur Folge, was die oben beschriebene schädliche Destabilisierung der t' -Phase und die Bildung einer kubischen und einer sich umwandelnde tetragonale Phase nach sich zieht. Der Angriff der Deckschicht durch Salzschnmelzen wird unter dem Begriff der Heißgaskorrosion zusammengefasst [19].

Eine bei höheren Einsatztemperaturen an Relevanz zunehmende Herausforderung für YSZ ist der Angriff durch Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikate (CMAS, Hauptbestandteile $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), welche in Form von Vulkanasche oder Wüstensand in die Turbine gelangen können [1, 13, 17, 19, 20]. Diese schmelzen bei höheren Einsatztemperaturen und lösen YSZ entlang der Korngrenzen auf, was die mechanische Stabilität der Schicht reduziert. Zusätzlich scheidet sich an Y_2O_3 verarmtes YSZ wieder aus, was wiederum zu der bereits beschriebenen Destabilisierung der t' -Phase führt [19].

Durch die Kombination aus Kühlkonzepten und Wärmedämmschichten lassen sich heute Turbineneintrittstemperaturen von 1600 °C erreichen. Die zuvor genannten Herausforderungen von Nickelbasislegierungen und YSZ lassen jedoch erkennen, dass das Materialsystem bestehend aus Ni-Basis-Superlegierungen und Wärmedämmschicht an seine natürlichen Grenzen stößt [1, 12]. Zur weiteren Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur und der damit einhergehende Verbesserung der Effizienz, bedarf es alternativer Materialien bzw. Materialsysteme, zumal die Nutzung von Kühlluft mit Effizienzverlusten und Abweichungen von der theoretisch erzielbaren Effizienz einhergeht [1, 12, 16, 20].

Perepezko [12] geht davon aus, dass durch die Vermeidung von Kühlsystemen und den damit verbundenen Effizienzeinbußen, eine Steigerung der spezifischen Leistung einer Turbine von nahe 50 % im Betrieb mit einer Turbineneintrittstemperatur von 1300 °C möglich ist. Die Schmelztemperatur T_m eines Materials liefert erste Hinweise über dessen Hochtemperaturverhalten [19, 49]. Ab einer Temperatur von ca. $0,4 \cdot T_m$ [19] dominiert das Versetzungskriechen als Verformungsmechanismus (zeitabhängige Hochtemperaturverformung). Eine hohe Schmelztemperatur deutet somit auch auf eine höhere Kriechfestigkeit hin [12, 14, 49]. Nach Fleischer [49] und einer internen empirischen Regel des Unternehmens General Electric, dem *Johnson-Verhältnis*, liegt die maximale Einsatztemperatur eines Materials zwischen $T_m/2$ und $2 \cdot T_m/3$, wobei $T_m/2$ gebräuchlicher bei einphasigen Materialien ist [49, 50]. Damit ein Strukturmaterial ohne Kühlung und Wärmedämmschicht bei 1300 °C eingesetzt werden kann, sollte dieses demnach eine Schmelztemperatur von mindestens 1950 °C ($2 \cdot T_m/3$) bzw. 2600 °C ($T_m/2$) besitzen [12, 14, 49].

Die Anzahl an potentiellen Materialien, die diese Anforderung erfüllen, ist limitiert [12, 49]. Im Laufe der Zeit haben sich bei der Suche nach Alternativen zu Ni-Basis-Superlegierungen zwei Forschungsstränge herauskristallisiert [12, 16, 20].

Ein Forschungsstrang umfasst keramische Faserverbundwerkstoffe (engl. Ceramic Matrix Composites, CMCs). Diese bestehen aus einer keramischen Matrix, welche durch den Einsatz von keramischen Fasern verstärkt wird [1, 20]. Durch die Faserverstärkung können zentrale Nachteile monolithischer Keramiken überwunden werden [1, 20]. Aufgrund von Effekten wie dem Ablösen und dem Pull-out der Fasern, sowie der Rissüberbrückung durch die Fasern, wird ein quasi-duktiler Versagen erzielt und somit der für die Anwendung nachteilige Sprödbruch von monolithischen Keramiken umgangen [1, 20, 51]. Der Verbund aus SiC-Langfasern, welche mit BN oder C beschichtet sind und eine SiC-Matrix verstärken, stellt aktuell das hinsichtlich Hochtemperaturanwendungen fortschrittlichste CMC-Materialsystem dar (SiC/SiC) [1, 20]. Im Jahr 2016 wurden erstmals stationäre Bauteile der Hochdruckturbinen aus SiC/SiC-CMCs im Hochtemperaturbereich des Mantelstrom-Flugzeugtriebwerks LEAP (engl. Leading Edge Aviation Propulsion) des Herstellers CFM International in der zivilen Luftfahrt eingesetzt [52].

Die Korrosionsbeständigkeit von SiC/SiC-CMCs ist für den Einsatz in Turbinen nicht ausreichend. Es bedarf Schutzschichten, sogenannte EBCs (engl. Environmental Barrier Coatings, EBCs), um diese zu verbessern [20, 53–55]. Beispielsweise zeigt SiC eine niedrige Beständigkeit in wasserdampfhaltigen Atmosphären durch die Bildung von Si-Hydroxiden oder auch eine Anfälligkeit für Heißgaskorrosion durch Na_2SO_4 -Ablagerungen, worauf in Kapitel 2.4.2 nochmals eingegangen wird [20, 53–57]. EBCs müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen, wie bspw. hohe Schmelztemperatur, Erosion- bzw. Thermoschockbeständigkeit, Phasenstabilität oder Korrosionsbeständigkeit gegenüber CMAS und wasserdampfhaltigen Atmosphären [1, 14, 19, 55]. Voraussetzung für eine ausreichende Schichthaftung ist eine geringe Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substratmaterial und Beschichtung, wobei auch eine chemische Kompatibilität (geringe Interdiffusion und keine Bildung von unerwünschten Phasen) zum Substrat und eventuellen weiteren Schichten (bspw. TBC oder Haftvermittlerschicht) in einem mehrlagigen Schichtsystem gewährleistet sein muss [1, 14, 19, 55]. Die Forschungsaktivitäten an EBC-Schichtsystemen für SiC/SiC-CMCs lassen sich chronologisch anhand der Zusammensetzung der untersuchten Schichtsysteme in verschiedene Generationen einteilen [1, 55].

In der ersten Generation wurden in den 1990er Jahren Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und BSAS ($(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, mit $0 < x < 1$) untersucht, was gegen Ende des Jahrzehnts in einem dreilagigen Schichtsystem aus einer Haftvermittlerschicht aus Si, einer Mullit-BSAS Zwischenschicht und einer BSAS-Deckschicht mündete [1, 55, 58]. Die einzelnen Schichten wurden vorrangig mittels thermischen Spritzens aufgetragen [1, 55]. Das Schichtsystem zeigt eine gute Beständigkeit in wasserdampfhaltigen Atmosphären bis zu einer Temperatur von 1300 °C [1, 55]. Jedoch verhindert die Bildung einer niedrigschmelzenden Glasphase durch die Reaktion von der in situ gebildeten SiO_2 -Schicht der Haftvermittlerschicht und BSAS eine weitere Steigerung der Einsatztemperatur [55].

Die untersuchten Materialsysteme der zweiten Generation basierten auf Seltenerd-Silikaten, wobei Y- und Yb-Silikate aufgrund ihrer Kosten, eines passenden Wärmeausdehnungskoeffizienten und einer chemischen Kompatibilität zu SiC bzw. SiO₂ die am häufigsten untersuchten Systeme darstellen [1, 55]. Als Haftvermittler- und Zwischenschicht wurden Si und Mullit genutzt [1, 55]. Die Silikate können als Monosilikate (RE₂SiO₅, mit RE = Seltenerdelement (engl. Rare Earth Element)) und Disilikate (RE₂Si₂O₇) vorliegen, wobei die Monosilikate eine geringere Si-Aktivität und somit geringere Abdampfungsrate in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweisen [1, 55]. Die Disilikate hingegen zeigen eine geringe Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu SiC bzw. SiO₂. Seltenerd-Silikate besitzen eine gute Beständigkeit in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufgrund ihrer verringerten Si-Aktivität, welche in einer verringerten Bildung von Si-Hydroxid und somit geringeren Abdampfungsraten resultiert [55]. Jedoch ist der Korrosionsschutz gegenüber CMAS aufgrund der Bildung von RE-Ca-Si-Apatit nicht ausreichend [55]. Zudem liegt die Schmelztemperatur der Si-Haftvermittlerschicht (Si: $T_m = 1414\text{ °C}$ [20]) unterhalb der angestrebten Einsatztemperaturen ($> 1500\text{ °C}$) von SiC/SiC-CMCs [1, 20].

EBC-Schichtsysteme der nächsten Generationen verfolgen verschiedene Ansätze, um diesen Herausforderungen zu begegnen. Um den negativen Einfluss von Rissen zu mindern, kann beispielsweise β -SiC als Füllstoff für Yb-Monosilikat und Yb-Disilikat genutzt werden [59–61]. Weitere mögliche Füllstoffe der Seltenerd-Silikatschicht sind Al₂O₃, Y₃Al₅O₁₂ (YAG) oder Mullit, welche zu einer Reduktion des Wachstums der in situ gebildeten SiO₂-Schicht der Haftvermittlerschicht führen [62]. Um eine bessere Kompatibilität zu den metallischen Bauteilen der Turbine zu ermöglichen und den Widerstand gegenüber einem CMAS-Angriff zu erhöhen, wird eine zusätzliche Wärmedämmschicht als Deckschicht auf die EBC-Schicht aufgebracht. Diese Schichtsysteme werden in der Literatur unter der Bezeichnung T/EBC zusammengefasst [1, 20, 58, 63–65]. In einer Übersichtsarbeit von Zhu [58] werden die Evolution und der Entwicklungsstand des Jahres 2016 der T/EBC-Schichtsysteme der NASA (National Aeronautics and Space Administration) zusammengefasst. Schichtsysteme der fünften Generation bestehen beispielsweise aus einer Wärmedämmschicht auf Basis von HfO₂, welche mit Seltenerd-Oxiden (z.B. HfO₂-11Y₂O₃-2,5Gd₂O₃-2,5Yb₂O₃ [58]) und ggf. SiO₂ dotiert und mittels EB-PVD abgeschieden werden [1, 58]. Als EBC-Schicht kommen Multikomponenten-Seltenerd-Silikate zum Einsatz. Zur Erhöhung der Temperaturstabilität der Si-Haftvermittlerschicht wird diese mit HfO₂ versehen [58]. In Schichten der sechsten Generation kommen Haftvermittlerschichten aus Multikomponenten-RE-Si(O) Legierungen zum Einsatz [20, 58]. Insgesamt zeigt sich ein Trend zu komplexeren (mehrlagigen und mehrphasigen) Korrosionsschutzschichten, wobei noch weitere Verbesserungen hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit und des Korrosionswiderstandes nötig sind, um SiC/SiC-CMCs als Alternative für Ni-Basis-Superlegierungen im Hochtemperaturbereich von Turbinen weiter zu etablieren [1, 20, 55, 58].

Der zweite Forschungsstrang bei der Suche nach Alternativen zu Ni-Basis-Superlegierungen beschäftigt sich mit Refraktärmetallen, insbesondere Mo- und Nb-Basislegierungen. Diese weisen ausreichend hohe

Schmelztemperaturen auf (Mo: $T_m = 2623 \text{ °C}$ [19] und Nb: $T_m = 2469 \text{ °C}$ [19]). Das ternäre Legierungssystem Mo-Si-B ist am besten untersucht hinsichtlich seiner Hochtemperatureigenschaften und mikrostrukturellen Zusammensetzung [19, 66]. Es besitzt eine gute Kriechbeständigkeit [22–25] und eine hohe Wärmeleitfähigkeit ($50 - 112 \text{ W/(m·K)}$), wobei letztere bis zu viermal größer ist als jene von Ni-Basis-Superlegierungen und ein schnelles Ableiten der eingetragenen Wärme ermöglicht [24, 67].

Aufgrund ihrer niedrigen Dichte ($\rho_{\text{Nb}} = 8,56 \text{ g/cm}^3$ [68]) und der Möglichkeit in situ Komposite zu bilden, stellen Nb-Legierungen ein zweites interessantes alternatives Materialsystem zu Ni-Basis-Superlegierungen dar [16, 68]. Die Zusammensetzung der Legierungssysteme ist komplexer im Vergleich zu Mo-Basislegierungen mit zahlreichen Legierungselementen wie bspw. Si, Ti, Hf, Cr, Al oder B [12, 16, 68]. Auch Nb-Basislegierungen weisen gegenüber Ni-Basis-Superlegierungen eine verbesserte Kriechbeständigkeit auf [16, 68].

Das Oxidationsverhalten repräsentiert eine zentrale Hürde, welche für die Anwendung von Legierungen auf Basis von Refraktärmetallen im Hochtemperaturumfeld überwunden werden muss [12, 14, 19, 25]. Während reines Nb eine nicht schützende, voluminöse und leicht abplatzende Nb_2O_5 -Schicht (*Pilling-Bedworth*-Verhältnis von 2,68, siehe Kapitel 2.4.1) bildet, sublimiert das auf Mo gebildete MoO_3 bei rund 700 °C in Luft [12, 14, 19, 24, 25]. Durch die Zugabe von Silicium und die damit einhergehenden Silizid-Phasen kann das Oxidationsverhalten durch SiO_2 -Bildung positiv beeinflusst werden [12, 14, 16, 19, 24, 25]. Das Legierungselement Bor führt in Kombination mit der SiO_2 -Bildung zur Ausbildung einer schützenden Borosilikat-Deckschicht, welche für die Oxidationsbeständigkeit im Mo-Si-B-Legierungssystem im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1300 °C verantwortlich ist [12, 14, 24, 25, 67]. Durch die komplexe Zusammensetzung der Nb-Basislegierungen bestehen deren Oxidschichten aus mehreren Oxiden neben SiO_2 [69].

Trotz der Zugabe von Legierungselementen stellt das sogenannte „Pesting“ oder auch „Silizidpest“ eine Herausforderung sowohl für Nb-Basislegierungen als auch für Mo-Basislegierungen dar [14, 16, 19, 25, 67–69]. Dies bezeichnet ein katastrophales Oxidationsverhalten in Folge der MoO_3 -Bildung und Sublimation bzw. Nb_2O_5 -Bildung im niedrigeren Temperaturbereich unterhalb von 1000 °C [14, 19, 25, 68]. Eine Alternative zu Nb- und Mo-Basislegierungen sind Cr-Basislegierungen. Diese besitzen zwar eine geringere Schmelztemperatur (Cr: $T_m = 1907 \text{ °C}$ [70]), weisen aber aufgrund der Bildung einer schützenden Cr_2O_3 -Schicht eine signifikant höhere Oxidationsbeständigkeit in diesem Temperaturbereich auf (weitere Details siehe Kapitel 5.2) [66, 70].

Wie auch bei SiC/SiC-CMC Materialien sind Korrosionsschutzschichten (EBCs) eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Oxidationsverhaltens von Refraktärmetall-basierten Legierungen [14, 68]. Im Vergleich zu Korrosionsschutzschichten für CMC-Materialien ist die Forschung an EBC-Schichtsystemen für Refraktärmetall-basierte Legierungen weniger weit fortgeschritten [14]. Gatzert et al. [14] fassen in ihrer Übersichtsarbeit aus dem Jahr 2020 den aktuellen Stand der Forschung an EBC-Beschichtungen für Mo-Basislegierungen zusammen. Dabei kristallisieren sich zwei Ansätze heraus. Zum einen die Nutzung von

metallischen Beschichtungen insbesondere MoSi_2 , welche in situ eine schützende Deckschicht ausbilden und mittels einer Vielzahl von Beschichtungsverfahren aufgebracht werden können (bspw. Pack Zementierung, APS oder Kathodenzerstäubung). Zum anderen die Nutzung von keramischen Beschichtungen. Dabei stellen Si-basierte polymerabgeleitete Keramiken aufgrund ihrer vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten und der Möglichkeit der Modifikation der chemischen Zusammensetzung eine interessante Materialklasse für die Anwendung als Schutzschichten im Hochtemperaturumfeld dar [11, 14, 28, 31]. In einigen Studien wurde die Nutzung von polymerabgeleiteten Keramiken als Schutzschicht für Mo-basierte Legierungen bereits untersucht, wobei vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit gefunden wurden [14, 32–38]. Im folgenden Kapitel erfolgt eine Einführung in diese Materialklasse.

2.3 Polymerabgeleitete Keramiken

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, sind Silicium-basierte Keramiken wie beispielsweise SiC oder Si_3N_4 aufgrund ihrer attraktiven Eigenschaften, wie einer hohen Kriech- und Oxidationsbeständigkeit, vielversprechende Kandidaten für Anwendungen im Hochtemperaturumfeld (bspw. als SiC/SiC-CMCs oder Schutzschichten) [11, 27, 31, 71]. Die Produktion von komplex geformten Bauteilen aus Si-basierten Keramiken ist mithilfe der konventionell genutzten Produktionsverfahren auf Basis der Verarbeitung von keramischen Pulvern sehr schwierig und wird zusätzlich beeinträchtigt durch die inhärente Sprödigkeit der Materialien, welche die mechanische Nachbearbeitung erschwert [27, 31, 71, 72]. Zudem führt die geringe Neigung von SiC zur Volumendiffusion zur Notwendigkeit von sehr hohen Prozesstemperaturen während des Sinterns der Grünkörper ($> 2000\text{ °C}$ mit Sinterhilfsmitteln), was einen hohen Energiebedarf und somit hohe Produktionskosten zur Folge hat [27, 31, 73].

Die Arbeiten von Fritz und Raabe aus dem Jahr 1956 [74] und die darauffolgenden Publikationen von Aigner und Herbert [75] sowie Chantrell und Popper [76] in den frühen 1960er-Jahren markieren den Beginn der Forschung im Bereich der Synthese von Si-basierten Keramiken auf Basis von siliciumorganischen Verbindungen, welche folgerichtig als polymerabgeleitete Keramiken (engl. Polymer-Derived Ceramics, PDCs) bekannt wurden [11, 27, 28, 71, 77]. Die ersten Arbeiten zur Herstellung von Si_3N_4 /SiC-Fasern [78–80] und reinen SiC-Fasern [81, 82] aus siliciumorganischen polymeren Präkursoren verdeutlichten das Potential von polymerabgeleiteten Keramiken und rückten diese in den Fokus, was sich in einer bis heute ansteigenden Zahl an Publikationen zu PDCs äußert [27, 31, 77].

In Abbildung 3 ist die vereinfachte Strukturformel der wichtigsten siliciumorganischen Präkursoren dargestellt [77]. Im Allgemeinen bestehen die siliciumorganischen Monomere aus einem zentralen Si-Atom, wobei durch verschiedene Bindungen (X) die Monomere zu Polymeren miteinander verbunden sind und somit die Hauptkette oder auch das Rückgrat des polymeren Präkursors bilden. Anhand der Bindung zwischen den Si-Atomen der Monomere können die siliciumorganischen Polymere in Polycarbosilane

(X = C), Polysiloxane (X = O), Polysilazane (X = N) und Polysilylcarbodiimide (X = [N=C=N]) klassifiziert werden [77]. Die Seitenketten (Substituenten oder Rest, abgekürzt mit Rⁿ) an dem zentralen Si-Atom und den Atomen der Bindung zwischen den Si-Atomen, haben einen großen Einfluss auf die Sekundärstruktur, die Zusammensetzung und die Eigenschaften (bspw. Rheologie, thermische Stabilität und Löslichkeit) des polymeren Präkursors [28, 77]. Typische Reste sind beispielsweise Wasserstoff, Alkyl-, Vinyl- und Arylgruppen [28]. Durch einen Pyrolyseschritt werden die siliciumorganischen Polymere in eine amorphe Keramik überführt (näheres dazu in Kapitel 3.1). Deren Mikrostruktur und somit auch deren physikalischen und chemischen Eigenschaften, können durch die molekulare Struktur und chemische Zusammensetzung des genutzten Präkursors beeinflusst werden, was einen weiteren großen Vorteil von polymerabgeleiteten Keramiken darstellt [11, 26, 31]. Die Nutzung von präkeramischen Polymeren zur Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken bietet die Möglichkeit ternäre Keramiken zu synthetisieren. Beispielsweise lassen sich durch die Pyrolyse eines Polysiloxans amorphe SiOC-Keramiken herstellen, während amorphe SiCN-Keramiken durch die Pyrolyse von Polysilazanen erzeugt werden können (siehe Abbildung 3 unten).

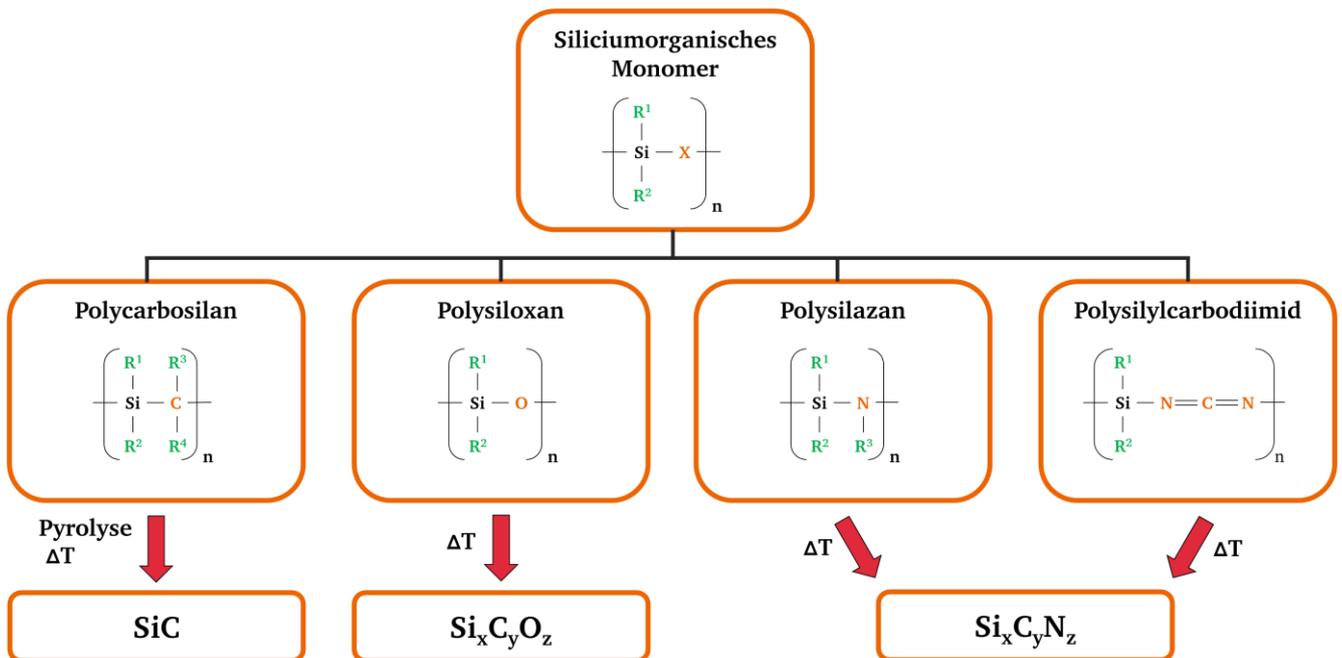


Abbildung 3: Vereinfachte Strukturformel eines siliciumorganischen Monomers und der wichtigsten siliciumorganischen Präkursoren mit den daraus resultierenden Keramiken nach dem Pyrolyseschritt. Leicht verändert nach [77].

Durch die chemische Modifikation der Si-basierten Polymere können quaternäre (bspw. SiBCN, SiAlCN, Si(Hf,Ta)C oder SiAlOC) oder quinäre (bspw. SiHfBCN oder SiHfCNO) Keramiken synthetisiert werden, was mit konventionellen Verfahren nur schwer realisierbar ist [11]. Dafür werden die Seitenketten der präkeramischen Polymere mit metallorganischen Verbindungen wie Metallalkoxiden oder Metall-Amido-Komplexen modifiziert, um sogenannte Single-Source-Präkursoren herzustellen [26]. Durch die

Pyrolyse werden diese in einphasige amorphe Keramiken überführt, welche in einem weiteren Auslagerungsschritt zwei- oder multiphasige keramische Nanokomposite bilden. In der Literatur sind diese Materialien als polymerabgeleitete keramische Nanokomposite (engl. Polymer-Derived Ceramic Nanocomposites, PDC-NCs) bekannt [26]. Die Mikrostruktur besteht aus einer Matrix, die sich aus dem Si-basierten Polymergerüst des verwendeten Vorläufers ableitet, sowie feinverteilten nanoskaligen Ausscheidungen des jeweiligen Metalls der genutzten metallorganischen Verbindung (bspw. Carbide oder Oxide) [26, 83].

Hinsichtlich einer möglichen Anwendung als Schutzschichten im Hochtemperaturumfeld besitzen polymerabgeleitete Keramiken vorteilhafte Eigenschaften. Zum einen können durch die Möglichkeit der Verarbeitung im flüssigen Zustand, Methoden der konventionellen Beschichtungsverfahren von Kohlenstoffbasierten Polymeren zur Schichtapplikation genutzt werden, wie beispielsweise Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung oder Sprühbeschichtung, was auch die Beschichtung von komplex geformten Bauteilen ermöglicht [11, 14, 28–30].

Zum anderen lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schutzschicht durch die Auswahl und Modifikation des genutzten Präkursors beeinflussen, was eine Anpassung der Eigenschaften der Schutzschicht an die anwendungsspezifischen Anforderungen (bspw. geringe Differenz im Wärmeausdehnungskoeffizient zum Substratmaterial) ermöglicht [11, 28]. Nach der Pyrolyse bieten polymerabgeleiteten keramischen Schichten eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, sowie eine gute Schichthaftung auf verschiedenen Substratwerkstoffen [11, 28].

Die vielfältigen Möglichkeiten lassen sich durch die Nutzung von aktiven und passiven Füllstoffen nochmals erweitern. Mithilfe von Füllstoffen kann die Schichtdicke von polymerabgeleiteten keramischen Schutzschichten gesteigert werden, da diese den negativen Einfluss (bspw. Rissbildung) der während der Pyrolyse auftretenden Schrumpfung der Schicht kompensieren können [11, 14, 28].

Das Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten Keramiken stellt den wichtigsten Korrosionsvorgang für eine Anwendung als Schutzschicht im Hochtemperaturbereich von Turbinen oder anderen Hochtemperaturanwendungen dar [19]. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Grundlagen der Oxidation behandelt und im Anschluss wird das Oxidationsverhalten von Si-basierten Keramiken erläutert, wozu auch Si-basierte polymerabgeleiteten Keramiken zählen.

2.4 Oxidation von Keramiken

2.4.1 Grundlagen der Oxidation

Die in dieser Arbeit genutzte technische Definition aus der Sicht von Hochtemperaturanwendungen definiert Oxidation als Reaktion eines Materials mit Sauerstoff aus der Atmosphäre unter Oxidbildung. Die

Oxidation repräsentiert den wichtigsten Korrosionsvorgang im Bereich der Hochtemperaturanwendungen, da in den meisten technischen Atmosphären Sauerstoff vorhanden ist und die Bildung einer schützenden Oxidschicht elementar für die Korrosionsbeständigkeit in verschiedenen Atmosphären ist. [19] Hinsichtlich der Beurteilung von Oxidationsvorgängen spielen zwei Aspekte eine zentrale Rolle. Zum einen die Thermodynamik der Oxidationsreaktion und zum anderen deren Kinetik. Ein wichtiges Werkzeug zur Beurteilung der thermodynamischen Stabilität von Materialien in Gasen ist das sogenannte *Ellingham-Richardson-Diagramm*. Dabei wird die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 der jeweiligen Oxidationsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen. Die Steigung der $\Delta G^0(T)$ Kurven ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$) ist die erste Ableitung nach der Temperatur und entspricht somit der Entropieänderung ΔS^0 . Üblicherweise werden die Werte für die reinen Elemente im Standardzustand (chemische Aktivität $a = 1$ und Druck $p = 1$ bar) in Bezug auf die Reaktion mit 1 Mol des Reaktionspartners, in diesem Fall O_2 (siehe Reaktion 2.4), dargestellt.



Dies hat zur Folge, dass bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_p für die allgemeine Oxidationsreaktion eines Metalls M (bestimmt nach dem Massenwirkungsgesetz siehe Gleichung 2.5) diese lediglich vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} abhängt ($K_p = 1/p_{O_2}$), da die Aktivität a der reinen Komponenten 1 ist.

$$K_p = \frac{a_{M_x O_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot p_{O_2}} \quad (2.5)$$

Über die freie Standardreaktionsenthalpie und die Gaskonstante R lässt sich der Gleichgewichtsdissoziationsdruck ($\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_p)$, siehe Gleichung 2.6) berechnen.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) \quad (2.6)$$

Dieser entspricht dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in bar, welcher mindestens notwendig ist, um ein Metall bei der gegebenen Temperatur zu oxidieren. Die thermodynamischen Betrachtungen geben Aufschluss darüber, ob die thermodynamische Triebkraft groß genug ist, damit die Oxidationsreaktion freiwillig abläuft und somit das gebildete Oxid unter den gegebenen Bedingungen stabil ist. Sie allein reichen jedoch nicht aus, um Aussagen über die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion zu treffen. Zusätzlich sind Informationen über die Mobilität der Reaktionsteilnehmer entscheidend, welche unter dem Oberbegriff der Kinetik zusammengefasst werden. [19]

Die Kinetik von Oxidationsreaktionen wird üblicherweise experimentell durch die thermogravimetrische Analyse ermittelt (siehe Kapitel 3.2.1). Dabei wird die Massenänderung eines Materials (in der Regel bezogen auf die Ausgangsoberfläche der Probe vor der Auslagerung) über die Auslagerungszeit gemessen, während dieses einem definierten Temperaturprogramm in einer definierten Atmosphäre ausgesetzt wird. Die idealisierten zeitlichen Verläufe der oberflächenspezifischen Massenänderung werden in Abbildung 4 gezeigt. [19]

Das für Hochtemperaturanwendungen erstrebenswerte Oxidationsverhalten ist eine parabolische Oxidationskinetik (durchgezogene grüne Linie in Abbildung 4). Die Massenzunahme (Steigung der Funktion) in Folge des Korrosionsvorgangs nimmt dabei mit der Zeit ab. Der Korrosionsvorgang wird verlangsamt, kommt aber nicht zum Erliegen. Der parabolischen Oxidationskinetik liegt die Bildung einer schützenden Oxidschicht zugrunde, welche die Diffusion des Sauerstoffs oder des Metallkations hemmt. Die mit der Zeit wachsende Oxidschicht verlängert somit den Diffusionsweg der geschwindigkeitsbestimmenden Komponente, was eine Verlangsamung des Korrosionsvorganges (Massenzunahme) mit der Zeit zur Folge hat. [19]

Neben der Messung der Massenänderung lässt sich die Oxidationskinetik über die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Oxidschichtdicke bestimmen. Der Entwicklungsverlauf der Oxidschichtdicke lässt sich mathematisch mit dem *Tammann'schen Zundergesetz* [84] beschreiben, welches sich über das *erste Ficksche Gesetz* herleiten lässt, da die zeitliche Schichtdickenzunahme proportional zum Materialfluss in der Oxidschicht pro Fläche und Zeit ist. Die schichtdickenbezogene Beschreibung lässt sich in die massebezogene parabolische Oxidationskinetik (siehe Gleichung 2.7) umrechnen.

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{k_p \cdot t} \quad (2.7)$$

Die massebezogene parabolische Oxidationskonstante k_p dient dabei als Maß für die Schutzwirkung der jeweiligen Oxidschicht, wobei geringere k_p -Werte eine höhere Oxidationsbeständigkeit andeuten. [19]

Die theoretische Beschreibung der parabolischen Wachstumskinetik von schützenden Oxidschichten geht auf Wagner [85] zurück. Die Theorie basiert auf der Annahme einer riss- und porenfreien, sehr gut haftenden Oxidschicht, bei der Volumendiffusion der dominierende Transportmechanismus ist und Korngrenzendiffusion vernachlässigt werden kann. Die Volumendiffusion durch die Oxidschicht stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Oxidation und das Oxidschichtwachstum dar. Dabei erfolgt der Stofftransport durch die unabhängige Diffusion von Ladungsträgern (in diesem Fall Metallkationen, Sauerstoffanionen und Elektronen) unter Wahrung der Elektroneutralität. Die thermodynamische Triebkraft ist der sich einstellende Gradient des chemischen Potentials zwischen der Metall/Oxid- und der Oxid/Gas-Grenzfläche. Dabei liegt an der Metall/Oxid-Grenzfläche der Gleichgewichtsdissoziationsdruck vor, welcher in dem entsprechenden *Ellingham-Richardson-Diagramm* abgele-

sen und mithilfe der Gleichungen 2.5 und 2.6 berechnet werden kann. In Abhängigkeit von den Diffusionsgeschwindigkeiten der Metallkationen und Sauerstoffanionen in der gebildeten Oxidschicht, können verschiedene Fälle des Schichtwachstums unterschieden werden. Sollten die Sauerstoffanionen schneller durch die Oxidschicht wandern als die Metallkationen, erfolgt das Schichtwachstum vorrangig an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Im entgegengesetzten Fall, der schnelleren Diffusion der Metallkationen, wächst die Oxidschicht vorrangig an der Oxid/Gas-Grenzfläche. Bei ähnlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktanden kann auch ein Schichtwachstum innerhalb der Oxidschicht stattfinden, was beispielsweise bei Cr_2O_3 -Schichten der Fall sein kann. [19]

Neben dem erstrebenswerten parabolischen Oxidationsverhalten können noch weitere Oxidationskinetiken während der Hochtemperaturoxidation von Materialien festgestellt werden (siehe Abbildung 4).

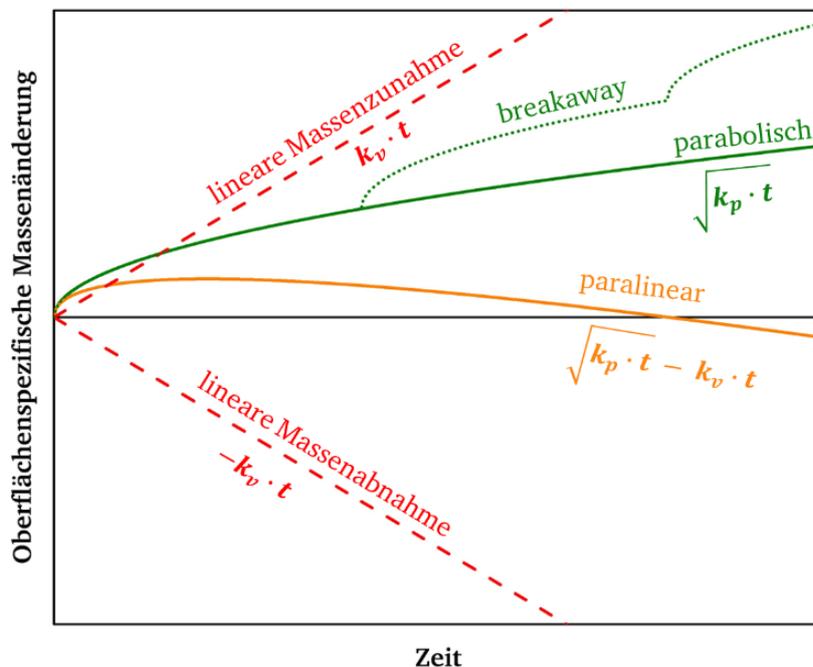


Abbildung 4: Idealisierte kinetische Verläufe des Oxidschichtwachstums während der Hochtemperaturoxidation in Anlehnung an [19].

Die Bildung einer nicht schützenden Deckschicht hat in der Regel eine lineare Massenzunahme zur Folge (siehe Gleichung 2.8).

$$\frac{\Delta m}{A} = k_v \cdot t \quad (2.8)$$

Ein Anhaltspunkt zur ersten Einschätzung der Schutzwirkung einer Oxidschicht ist das *Pilling-Bedworth*-Verhältnis (PBV), welches das molare Volumen des gebildeten Oxids mit jenem des Metalls aus dem es gebildet wird ins Verhältnis setzt. Ein $\text{PBV} < 1$ bedeutet somit, dass das molare Volumen des Oxids geringer ist als jenes des Metalls. Dies kann zum Aufbau von Zug-Eigenspannungen führen, welche Risse

initiiieren können, wenn sie die Festigkeit des Oxids überschreiten. Die Schutzwirkung der Oxidschicht ist tendenziell gering. Auf der anderen Seite deutet ein $PBV > 1$ auf eine Volumenzunahme in Folge der Oxidation hin, was im Falle des Wachstums innerhalb der Oxidschicht oder an der Metall/Oxid-Grenzfläche zu Druckspannungen und infolgedessen ein Abheben und Reißen von Oxidplatten führt. Die Metalloberfläche wird dadurch der Atmosphäre ausgesetzt, was häufig eine lineare Massenzunahme nach sich zieht. [19]

Es kann sich auch zunächst eine schützende Oxidschicht mit einer parabolischen Wachstumskinetik bilden, welche nach einer kurzen Zeit aufbricht, was einen Anstieg in der Massenzunahme zur Folge hat. Nach längeren Auslagerungszeiten können Oxidplatten abplatzen und zu einem Masseverlust führen. Dies stellt einen Fall der sogenannten *Breakaway*-Oxidation dar. Der in Abbildung 4 abgebildete Verlauf zeigt einen alternativen Fall. Hier führt ein Aufbrechen und infolgedessen parabolisches Ausheilen der Oxidschicht zu Sprüngen in der detektierten Massenzunahme. Reines Cr bzw. die gebildete Cr_2O_3 -Deckschicht zeigt bei Temperaturen über 1000 °C in Luft eine derartige Kinetik (siehe Kapitel 5.4.2). [19]

Die Bildung von flüssigen oder gasförmigen Oxidationsprodukten hat in der Regel einen linearen Masseverlust zur Folge. Beispiele hierfür ist die Bildung von flüssigen V_2O_5 oder die Sublimation von Cr_2O_3 bei Temperaturen über 1000 °C . [19]

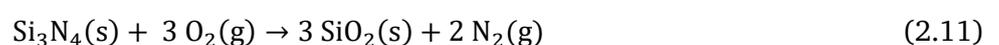
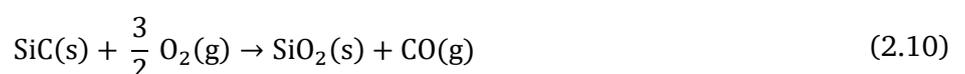
Die Oxidationskinetik vieler Keramiken und Legierungen stellt eine Überlagerung mehrerer Oxidationsreaktionen mit unterschiedlichen Kinetiken dar. Das paralineare Oxidationsverhalten (siehe Gleichung 2.9) repräsentiert einen solchen Fall, in dem vereinfacht ein parabolisches Oxidationsverhalten (bspw. Bildung einer schützenden Deckschicht) von einer linearen Massenabnahme (bspw. Bildung eines gasförmigen Reaktionsproduktes) nach dem Superpositionsprinzip überlagert wird.

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{k_p \cdot t} - k_v \cdot t \quad (2.9)$$

Nachdem die Grundlagen der thermodynamischen und kinetischen Betrachtung der Hochtemperaturoxidation eingeführt wurden, soll im folgenden Kapitel das Oxidationsverhalten von Si-basierten Keramiken behandelt werden.

2.4.2 Oxidationsverhalten von Si-basierten Keramiken

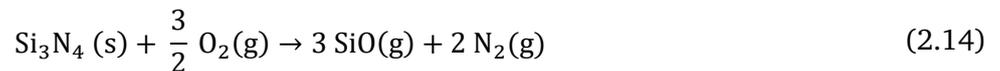
SiC (Reaktion 2.10) und Si_3N_4 (Reaktion 2.11) repräsentieren zwei prominente Si-basierte Keramiken deren Oxidationsbeständigkeit auf der Bildung einer schützenden SiO_2 -Schicht beruht.



SiO₂ kann, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, polymorph in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Dabei kann zwischen einer amorphen Modifikation (Quarzglas) und mehreren kristallinen Phasen unterschieden werden [54]. Sowohl die amorphe, als auch die drei am häufigsten auftretenden kristallinen Phasen, bestehen aus SiO₄-Tetraedern [86]. Dabei befinden sich vier Sauerstoffatome auf den Ecken und ein Si-Atom im Zentrum des Tetraeders [86]. Die amorphe Phase besteht aus einem unregelmäßigen Netzwerk aus SiO₄-Tetraedern mit variierenden Si-O-Si-Bindungswinkeln (120° bis 180°), was zweidimensional betrachtet zur Ausbildung von Ringen mit einer variierenden Anzahl an Si-O-Bindungen führt [54, 86]. Bei einem Umgebungsdruck von 1 bar treten in Abhängigkeit von der Temperatur drei kristalline Modifikationen von SiO₂ auf: Quarz, Tridymit und Cristobalit [86]. Jede Phase besitzt eine Hoch (α)- und Tieftemperaturmodifikation (β) [86, 87]. Bei der Oxidation von reinem SiC kommt es für kurze Auslagerungszeiten und niedrige Temperaturen zur Bildung einer aus Quarzglas bestehenden Oxidschicht [88]. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann ab einer Starttemperatur im Bereich von 1200 °C [88] bis 1300 °C [54, 89] eine Kristallisation von amorphem SiO₂ zu Cristobalit beobachtet werden. Dabei liegen auch bei höheren Temperaturen und längeren Auslagerungszeiten beide Phasen vor, da sich an der SiC/SiO₂-Grenzfläche zunächst amorphes SiO₂ bildet, welches sich nur sehr langsam in Cristobalit umwandelt [54, 88]. Cristobalit besteht aus regelmäßigen Sechsecken (Ringen) aus Si-O-Bindungen, wobei α -Cristobalit in einer tetragonalen und β -Cristobalit in einer kubischen Kristallstruktur kristallisiert [54, 86, 87]. Die Diffusion von Sauerstoff durch amorphes und kristallines SiO₂ kann dabei auf zwei Wegen stattfinden. Zum einen durch die Permeation von molekularem Sauerstoff durch Kanäle in der jeweiligen amorphen oder kristallinen Struktur und zum anderen durch die Diffusion von Sauerstoffanionen im Gitter mithilfe von Sauerstoffleerstellen [54, 86]. Studien der Diffusion von Sauerstoff durch glasartiges SiO₂, wie jene von Norton [90], zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und der Sauerstoffdiffusion, was auf eine Dominanz der Diffusion des molekularen Sauerstoffs hindeutet und mehrfach bestätigt wurde [54, 86]. Die Diffusion von Sauerstoffanionen über Leerstellen ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck, da die Leerstellenkonzentration nicht mit dem Sauerstoffpartialdruck zunimmt [86]. Die Diffusionsgeschwindigkeit von molekularem Sauerstoff ist aufgrund der geordneten Kristallstruktur mit kleineren Lücken und somit kleineren Diffusionskanälen in Cristobalit geringer als in amorphem SiO₂ [54, 86, 88].

Die Oxidationskinetik von SiC lässt sich näherungsweise mit dem Modell der Oxidationskinetik von Si von Deal und Grove [91] beschreiben [54]. Bei geringeren Temperaturen und dünnen Oxidschichten weist die Oxidationskinetik von SiC einen linearen Charakter auf, wobei die Oxidationsrate von der Geschwindigkeit der Reaktion von Sauerstoff mit SiC an der SiC/SiO₂-Grenzfläche bestimmt wird [54, 92]. Bei Temperaturen ab 1200 °C und dickeren Oxidschichten liegt ein parabolisches Oxidationsverhalten vor [54, 89]. Die Aktivierungsenergie der parabolischen Oxidation liegt bei 118 kJ/mol [89], was im Bereich der Permeation von O₂ durch SiO₂ (113 kJ/mol [90]) liegt und somit den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess darstellt [54]. Die Aktivierungsenergie für die parabolische Oxidation von Si₃N₄

liegt hingegen mit 363 kJ/mol [89] höher, was zu geringeren parabolischen Oxidationskonstanten bis 1400 °C führt [89]. Dies ist auf die Bildung einer Si₂N₂O-Schicht unterhalb der SiO₂-Deckschicht zurückzuführen, welche die geschwindigkeitsbestimmende Barriere für die Sauerstoffdiffusion darstellt [54]. Die Schmelztemperatur von SiO₂ bei 1723 °C repräsentiert die naheliegende maximale Einsatztemperatur für Keramiken, deren Oxidationsbeständigkeit auf SiO₂-Deckschichten beruht [54, 56]. Es existieren jedoch weitere Faktoren, die die maximale Einsatztemperatur begrenzen. Ab einer Temperatur von 1700 °C kann ein lineares Oxidationsverhalten und Blasenbildung beobachtet werden [93]. Die aktive Oxidation und die damit einhergehende Bildung von gasförmigen SiO bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, stellt eine weitere Limitierung der maximalen Einsatztemperatur dar (siehe Reaktionen 2.12 – 2.14) [54, 56, 57].



Daneben existieren weitere Herausforderungen, wie der Anstieg der Oxidationsrate in wasserdampfhaltigen Atmosphären durch die Bildung von volatilen Si-Hydroxiden, der Korrosionsangriff aufgrund von Heißgaskorrosion bspw. durch Na₂SO₄-Ablagerungen und der Verlust der niedrigviskosen oder flüssigen SiO₂-Deckschicht bei hohen Temperaturen aufgrund von Scherkräften und hohen Strömungsgeschwindigkeiten [54, 56, 57].

Die Oxidationsbeständigkeit von Si-basierten polymerabgeleiteten Keramiken lässt sich anhand der chemischen Zusammensetzung der polymeren Präkursoren und der daraus resultierenden Keramiken einteilen.

Das Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten SiC-Keramiken ist vergleichbar mit jenem von SiC. Oxidationsstudien von SiC-Fasern [94, 95] in trockener Luft und reinem O₂ zeigen ein parabolisches Oxidationsverhalten im Temperaturbereich von 800 °C bis 1400 °C, wobei die Aktivierungsenergie im Bereich von rund 100 kJ/mol liegt, was auf die Permeation von O₂ durch SiO₂ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeutet. Gleichzeitig findet eine Auswärtsdiffusion von CO statt. Ab einer Temperatur von 1200 °C erfolgt eine Kristallisation des amorphen SiO₂ zu Cristobalit [96, 97].

Oxidationsuntersuchungen von polymerabgeleiteten SiOC-Keramiken zeigen einen negativen Einfluss der freien Kohlenstoffphase auf die Oxidationsbeständigkeit. Dabei weisen SiOC-Keramiken mit einem höheren Phasenanteil an freiem Kohlenstoff eine höhere Oxidationsrate auf als jene mit einem geringeren Phasenanteil, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen (600 – 800 °C) [96–98]. Die ermittelten parabolischen Oxidationskonstanten bei 1350 °C in Luft sind größer als jene von SiC [96, 97, 99].

Polymerabgeleitete SiCN-Keramiken besitzen vergleichbare parabolische Oxidationskonstanten zu SiC und Si₃N₄ [95, 97, 100, 101]. Hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus zeigen sich

gemischte Ergebnisse. Bharadwaj et al. [101] ermittelten im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C vergleichbare Oxidationsraten zu SiC in Luft und eine Aktivierungsenergie von 120 kJ/mol, was für eine Permeation von O₂ durch SiO₂ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht. Chollon [95] hingegen stellte niedrigere Oxidationsraten und höhere Aktivierungsenergien für SiCNO- und SiNO-Fasern fest, wobei diese abhängig vom N/Si- bzw. C/Si-Verhältnis sind. Eine Erhöhung des N/Si-Verhältnis (damit einhergehende Verringerung des C/Si-Verhältnis) hatte eine Verringerung des k_p -Wertes und eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Folge, wobei die höhere Aktivierungsenergie ein Indiz für die Permeation von O₂ durch eine Si₂N₂O-Schicht ist [95–97].

Insgesamt lässt sich festhalten, dass polymerabgeleitete SiC-, SiOC- und SiCN-Keramiken ein zu reinem SiC und Si₃N₄ vergleichbares Oxidationsverhalten zeigen, da auch für diese Materialien die Oxidationsbeständigkeit auf der Bildung einer SiO₂-Deckschicht beruht [53, 54, 102]. Jedoch lässt sich das Oxidationsverhalten durch die Modifikation der Präkursoren mit zusätzlichen Elementen und die Herstellung von polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen weiter beeinflussen [26, 83].

Die ersten publizierten Arbeiten zum Oxidationsverhalten von mit Bor modifizierten SiCN-Systemen wiesen auf eine sehr hohe Oxidationsbeständigkeit hin [103, 104], was jedoch in weiteren Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte [53, 96, 97, 102]. Die gemessenen niedrigen Oxidationsraten wurden auf Basis von Massenänderungen ermittelt und beruhten auf der Verdampfung von volatilen B₂O₃ bei höheren Temperaturen (ab 1100 °C), was die Massenzunahme aufgrund der Bildung einer Borosilikat-Deckschicht überlagerte (paralineaes Oxidationsverhalten) [53, 71, 96, 105, 106]. Zudem konnten Butcher et al. [105–107] bei der Untersuchung von SiCN und SiBCN mit unterschiedlichen Zusammensetzungen eine Blasenbildung innerhalb der Oxidschicht feststellen, welche bei dichten Proben ab einer Temperatur von 1100 °C auftrat [105] und bei porösen Proben verstärkt an den Probenkanten beobachtet wurde [106, 107]. Die Bildung von Blasen lässt sich auf die Verringerung der Viskosität aufgrund von B₂O₃ zurückführen, welche die Blasenbildung erleichtert und zu einer reduzierten Oxidschichtdicke und damit verstärkten Oxidation an Kanten führt [96].

Durch die Modifikation von SiCN-Präkursoren mit Aluminium hingegen kann eine signifikante Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit gegenüber SiCN bei 1400 °C erreicht werden [77, 96, 97, 108, 109]. Wang et al. [110] führten dies auf der Position der Al-Atome in SiO₂ zurück, welche sich laut den Autoren in der Mitte der Si-O-Ringe der amorphen SiO₂-Schicht befinden und die O₂-Permeation behindern. Sie ermittelten mittels O-Tracerstudien nahezu eine Verdopplung der Aktivierungsenergie gegenüber reinem SiO₂, wobei der Oxidationskinetik auch von der O₂-Permeation bestimmt wird [96, 110].

Ein anderes Beispiel ist die Modifikation von SiCN mit Zr. Der Vergleich von SiZrCN-Fasern mit dichten SiCN-Proben bei 1350 °C in Luft durch Saha et al. [111] zeigte eine Verringerung der Oxidationsrate, was auf eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts zurückgeführt wurde [77, 96, 97].

Die Beispiele verdeutlichen, dass die chemische Modifikation der Präkursoren eine interessante Möglichkeit darstellt, um das Oxidationsverhalten von polymerabgeleiteten Keramiken zu beeinflussen.

3 Methoden

3.1 Synthese polymerabgeleiteter Keramiken und Probenherstellung

Die Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken besteht aus vier Schritten. In einem ersten Schritt erfolgt die Synthese des polymeren Präkursors. Organochlorsilane sind aufgrund ihrer geringen Kosten und guten Verfügbarkeit das am häufigsten verwendete Edukt zur Synthese von Si-basierten Polymeren [26–28, 77]. Die Syntheserouten von diversen präkeramischen Si-basierten Polymeren ist Gegenstand zahlreicher Übersichtsarbeiten [27, 71, 77, 112–117]. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, lassen sich durch die chemische Modifikation der Seitenketten der präkeramischen Polymere mit metallorganischen Verbindungen Single-Source-Präkursoren für polymerabgeleitete keramische Nanokomposite herstellen. Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Single-Source-Präkursoren erfolgte mittels Schlenktechnik unter Argon (siehe Kapitel 4.3.1 und 6.3.1) beziehungsweise mittels Sol-Gel-Methode (siehe Kapitel 5.3.1). Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist in den jeweiligen Kapiteln zu finden.

Der nächste Schritt umfasst die Formgebung und Vernetzung der präkeramischen Polymere. Mit dem Vernetzungsschritt wird das präkeramische Polymer in einen formstabilen, nicht aufschmelzbaren Duroplasten überführt, was die mechanische Bearbeitung und Handhabung der Formteile vor der Umwandlung in eine Keramik vereinfacht [27, 77]. Die thermische Vernetzung bei Temperaturen von 100 °C – 400 °C stellt eine einfache und gängige Methode zur Quervernetzung der präkeramischen Polymere dar. Daneben sind noch weitere Möglichkeiten zur Initiierung der Vernetzungsreaktionen bekannt, wie zum Beispiel die Vernetzung unter der Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung durch Einbau von photochemisch wirksamen funktionellen Gruppen, die selektive Vernetzung durch die lokale Bestrahlung mittels eines Lasers oder Elektronenstrahls, die Nutzung von reaktiven Gasen oder durch das Eintauchen in alkalische Lösungen [27, 77].

Im Anschluss erfolgt der Übergang von einem siliciumorganischen Polymer in eine amorphe Keramik durch die Pyrolyse bei Temperaturen von 400 °C – 1400 °C in inerten und reaktiven Atmosphären [27, 77]. Mit der Wahl des präkeramischen Präkursors kann die entstehende amorphe Keramik beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.2). In den meisten Fällen kann die Bildung einer segregierten freien Kohlenstoffphase innerhalb der amorphen Keramik festgestellt werden [27]. Neben der konventionellen Pyrolyse im Rohofen mit definierter Atmosphäre und geregelter Temperaturprogramm, wurden weitere Prozesse zur Transformation der Si-basierten Polymere in eine Keramik untersucht, wie chemische Gasphasenabscheidung, Plasmaspritzen, Mikrowellenpyrolyse oder laserstrahlinduzierte Pyrolyse [11, 27, 77]. Zur Kompensation der auftretenden Schrumpfung während der Pyrolyse, können aktive und passive Füllstoffe genutzt werden, um der Bildung von Porosität und Rissen vorzubeugen (siehe Kapitel 2.3).

In einem optionalen vierten Schritt kann die amorphe Keramik in eine kristalline Keramik durch Auslagerung bei höheren Temperaturen überführt werden. Bei Temperaturen über 1100 °C kommt es bei den

amorphen keramischen Materialien zur Bildung von nanokristallinen Ausscheidungen, wobei die Kristallisationstemperatur und die Phasenzusammensetzung abhängig von dem genutzten präkeramischen Präkursoren sind [11, 26, 27, 77].

Neben der Pyrolyse von endformnahen Duroplasten (Grünkörper) können auch keramische Pulver aus den präkeramischen Polymeren synthetisiert werden, welche zur Herstellung von dichten keramischen Monolithen durch Heißpressen oder feldaktiviertes Sintern verwendet werden können [27]. Die größere Verdichtung hat dabei eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge [27, 77].

Die Probenherstellung erfolgte in dieser Arbeit über drei Routen. In Kapitel 4 wurden monolithische $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Nanokomposite hergestellt. Ziel war es den Oxidationsmechanismus sowie das Oxidationsverhalten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen. Nach der Synthese der Single-Source-Präkursoren wurden diese zunächst vernetzt und im Anschluss zu einem Pulver gemörsert. Das polymere Pulver wurde durch Pyrolyse in ein amorphes keramisches Pulver überführt. Abschließend erfolgte eine Verdichtung des erhaltenen Pulvers zu kristallinen monolithischen Proben durch feldaktiviertes Sintern. Als Referenzmaterial wurde zusätzlich polymerabgeleitetes SiC über dieselbe Route hergestellt, wobei es hierbei um das nicht modifizierte kommerziell erhältliche Ausgangspolymer der Single-Source-Präkursoren handelte.

In Kapitel 5 wurde der Einfluss einer polymerabgeleiteten SiAlOC-Schicht auf das Oxidations- und Nitrierungsverhalten von Cr untersucht. Ziel war es die Interaktion zwischen Cr bzw. Cr_2O_3 -Bildnern und Si-basierten polymerabgeleiteten Deckschichten zu untersuchen, welche aufgrund der Nutzung von Cr-basierten Haftvermittlerschichten bzw. Cr_2O_3 -bildenden Substratmaterialien von großem Interesse für das zu entwickelnde Schichtsystem des Graduiertenkollegs ist. Die Synthese des SiAlOC-Präkursors erfolgte dabei über die Sol-Gel-Route, wobei Si-basierte Alkoxide als Ausgangsstoffe verwendet wurden. Die Modifikation mit Al erfolgte durch Zugabe eines Al-Alkoxides. Die Synthese der Präkursoren über den Sol-Gel-Prozess ist neben der Nutzung von Polysiloxanen ein zweiter möglicher Weg zur Herstellung von SiOC-basierten Keramiken [29]. Die Schichtapplikation erfolgte über das Eintauchen der geschliffenen Cr-Substrate in das flüssige SiAlOC-Sol. Nach einer anschließenden Trocknung wurde der polymere Single-Source-Präkursor der Beschichtung über einen Pyrolyseschritt in ein amorphes Glas überführt.

In Kapitel 6 wurde der Einfluss von $\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Präkursoren auf das Oxidationsverhalten der Ultra-Hochtemperatur-Keramik ZrB_2 untersucht. Die polymeren Präkursoren wurden dabei als Sinterhilfe genutzt. Die Ergebnisse geben Aufschluss über den allgemeinen Einfluss der Präkursoren als auch den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten. Die Herstellung der monolithischen Proben erfolgte dabei mittels Heißpressen. Nach der Modifikation des kommerziell erhältlichen SiCN-Präkursors mit Zr bzw. Zr und B wurde die drei Präkursoren jeweils mit 85 Gew.-% ZrB_2 Pulver vermischt. Das Ergebnis nach einem Vernetzung- und Pyrolyseschritt waren ZrB_2 -Pulver, welche jeweils mit drei amorphen Keramiken beschichtet waren. Die Verdichtung dieser Pulver erfolgte mittels Heißpressen in Stickstoff.

Eine ausführliche Beschreibung der Probenherstellung mit den verwendeten Ausgangsstoffen, Geräten und Parametern findet sich in den jeweiligen Unterkapiteln 4.3.1, 5.3.1 und 6.3.1.

3.2 Thermoanalyse

3.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur ($m(t,T)$) gemessen [118, 119]. Dabei wird eine Probe einem definierten Temperaturprogramm ($T(t)$) ausgesetzt, welches sich aus Aufheiz-, Abkühl- oder isotherme Haltephasen zusammensetzen kann [118, 119]. Thermogravimetrische Messungen geben Aufschluss über chemische Änderungen des Materials, welche mit einer Veränderung der Masse einhergehen [118, 119]. Beispiele hierfür sind Masseverluste aufgrund der Zersetzung des Materials, Bildung und Abdampfen von gasförmigen Reaktionsprodukten oder eine Verringerung der Oxidationsstufe. Während die Bildung von Reaktionsprodukten mit der gewählten Atmosphäre (bspw. Oxidation oder Nitrierung) mit einer Erhöhung der Masse einhergehen können [118, 119]. Die ermittelten TGA-Kurven (Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit) erlauben Aussagen über beispielsweise die thermische Stabilität, den Feuchtigkeitsgehalt oder die Oxidations- oder Verdampfungskinetik. Die Proben können inerten (bspw. Ar oder He) oder reaktiven Atmosphären ausgesetzt werden (bspw. Luft, O_2 oder wasserdampfhaltige Atmosphären) [118, 119]. Zudem lassen sich durch Messung der Änderung der Kraft in einem magnetischen bzw. elektrischen Feld, auch magnetische und elektrische Umwandlungen wie bspw. die Curie-Temperatur mithilfe von thermogravimetrischen Analysen ermitteln [118]. Es wird zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen unterschieden [119]. Bei der kontinuierlichen Messung wird die Massenänderung über die komplette Auslagerungszeit gemessen, während bei der diskontinuierlichen Messung die Proben aus dem Ofen in regelmäßigen Zeitabständen entnommen und gewogen werden [119]. Für die vorliegende Arbeit wurden ausschließlich kontinuierliche thermogravimetrische Analysen durchgeführt.

Der schematische Aufbau der in dieser Arbeit genutzten Thermowaage wird in Abbildung 5 dargestellt. Hauptbestandteile der Thermowaage sind eine Mikrowaage (B24, SETARAM Instrumentation, Caluire-et-Cuire, Frankreich, Auflösung $\pm 0,0023 \mu\text{g}$) und ein Hochtemperaturofen (siehe Abbildung A 1 und Abbildung A 2). In diesem Fall wurde ein zu einem vertikalen Hochtemperaturrohrföfen umgebauter Kammerofen (RHT04/17S, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) verwendet. An einem Ende des waagrechten Balkens der Mikrowaage ist die Probe und an dem anderen Ende ein Gegengewicht angebracht.

Die verwendete Mikrowaage arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation, wobei elektromagnetische Induktionsspulen die Position des Waagebalkens fixieren. Auslenkungen in

Folge von Massenänderungen werden anhand der Abschattung des Lichtes einer Diode durch ein geschlitztes Blech mithilfe von Photodetektoren erfasst. Die Stromstärke der elektromagnetischen Induktionsspulen wird dabei geregelt, sodass die Auslenkung elektromagnetisch kompensiert wird. Die zur Kompensation der Auslenkung benötigte Stromstärke ist dabei proportional zur Massenänderung der Probe [118]. Vor der Messung wird die Waage mit dem Gegengewicht ausbalanciert, damit eine möglichst geringe elektromagnetische Kraft nötig ist, um die Position des Waagebalkens zu fixieren. Dies erhöht die Sensitivität der Waage [119].

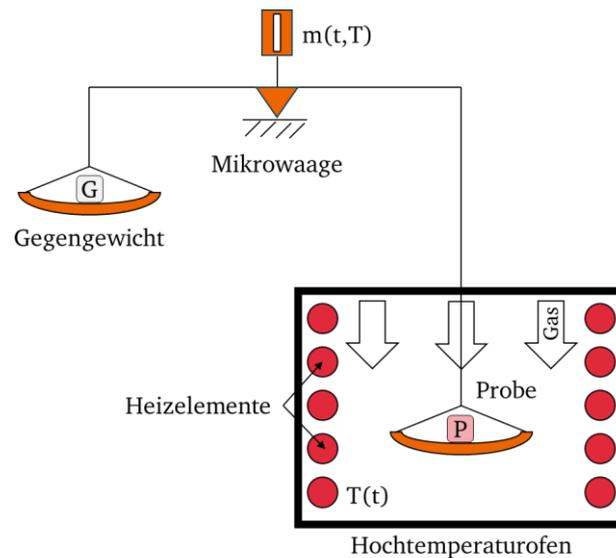


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Thermowaage.

Die Probenvorbereitung und die verwendeten Versuchsparameter werden in den jeweiligen Unterkapiteln 4.3.2, 5.3.2 und 6.3.2 erläutert. Zusätzlich wird eine Übersicht über die verwendeten Versuchsparameter in Tabelle A 1 gegeben.

3.2.2 Simultane thermische Analyse

Bei der simultanen thermischen Analyse (STA) werden neben der thermogravimetrischen Messung der Massenänderung auch kalorische Effekte in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit erfasst. Zur Messung der kalorischen Effekte können zwei Methoden eingesetzt werden:

Zum einen die Differenzthermoanalyse (DTA), bei der die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einem Referenzmaterial gemessen wird, während sowohl Probe als auch Referenz einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt werden [118, 120]. Das Auftreten von exo- (bspw. Kristallisation oder Oxidation) oder endothermen Prozessen (bspw. Schmelzen) führt dabei zu einer messbaren Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Referenzmaterial [120, 121]. Dafür werden entweder Thermoelemente in die Proben- und Referenzsubstanz eingetaucht (Blocksystem) oder Tiegel auf die Schutzrohre zweier Thermoelemente aufgesteckt (Einzeltiegelsystem), wobei bei beiden Systemen sich Referenz und Probe in demselben Ofenraum befinden [118].

Als Alternative zur Differenzthermoanalyse kann die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) genutzt werden, bei der die Differenz der Energiezufuhr zwischen Probe und Referenzmaterial gemessen wird, während beide einem definiertem Temperaturprogramm ausgesetzt werden [118, 120]. Im Gegensatz zur DTA besteht bei der DSC eine definierte wärmeleitende Verbindung zwischen Referenz und Probe, indem beide Materialien symmetrisch zum Mittelpunkt auf einer wärmeleitenden Scheibe positioniert werden (Scheibenmesssystem) [118, 120]. Aufgrund der thermischen Symmetrie sind die Beträge beider Wärmeströme gleich und somit die Wärmestromänderung proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz. Die wärmeleitende Verbindung kann auch über sogenannte Thermosäulen (hintereinandergeschaltete Thermoelement) erfolgen (Zylindermesssystem) [118].

In der vorliegenden Arbeit wurde die simultane thermische Analyse vorrangig zur kontrollierten Auslagerung in definierten Atmosphären mit gleichzeitiger thermogravimetrischer Untersuchung genutzt. Verwendet wurde das Gerät STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Das Gerät kann durch die Nutzung von verschiedenen Sensoren zur Messung von TGA-DTA (Einzeltiegelsystem) und TGA-DSC (Scheibenmesssystem) verwendet werden.

3.3 Materialographische Probenpräparation

Zur Beurteilung der Mikrostruktur von Schichten, Grenzflächen (bspw. zwischen Grundmaterial und gebildeten Oxidschichten oder zwischen Beschichtung und Substratmaterial) und des Grundmaterials wurden materialographische Querschliffe der untersuchten Proben sowohl vor als auch nach der Auslagerung angefertigt. Ziel ist die Erzeugung einer ebenen und sehr glatten Querschnittsfläche der Probe. Die allgemeine Vorgehensweise besteht dabei aus dem mechanischen Schleifen der Proben mit Schleifpapier mit abnehmender Korngröße und einem Polierschritt mit Poliertüchern und Diamantsuspensionen. Optional können die Proben in einem Epoxidharz eingebettet werden. [122]

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einer wenige Nanometer dünnen Gold-Schicht beschichtet, um eine elektrische Leitfähigkeit für die Abscheidung einer galvanischen Ni-Schicht zu ermöglichen. Diese dient dem Schutz der gebildeten Oxidschicht und der Kontrasterhöhung an der Grenzfläche zwischen Einbettmittel und Probe [123, 124]. Im Anschluss wurden die Proben in ein Epoxid-Einbettmittel (SpeciFix-40, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) mittels Vakuumimprägnierung (CitoVac, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) eingebettet (Kaltinbetten). Die Proben härteten für mindestens 24 h bei 35 °C im Trockenschrank aus. Anschließend wurden die eingebetteten Proben mit zunehmend feinerem SiC Papier (ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) geschliffen. Im letzten Schritt wurden die Querschliffe poliert, wobei im finalen Polierschritt ein Poliertuch (MD-Nap, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) mit einer 1 μm Diamantsuspension (DP-Suspension, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) genutzt wurde.

3.4 Spektroskopische Methoden

3.4.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Röntgenbeugung, der Beugung und somit Ablenkung der Strahlungsrichtung von Röntgenstrahlung durch eine periodische Struktur (Kristallgitter) [125, 126]. Dabei findet eine Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und den Elektronen des Kristalls in Form einer kohärenten und elastischen Streuung statt [125, 126]. Die Elektronen der Gitteratome erfahren aufgrund der Beschleunigung durch die Röntgenstrahlung eine Auslenkung aus ihrer Ruhelage [125]. Infolgedessen führen die Elektronen eine harmonische Schwingung um ihre Ruhelage aus, was zur Aussendung von kohärenter Strahlung mit gleicher Frequenz in alle Richtungen führt [125]. Die ausgesendeten radial verlaufenden Kugelwellen der Beugungspunkte überlagern sich und bilden ein Interferenzmuster aus [126]. Für eine konstruktive Interferenz muss der Abstand zwischen den Beugungspunkten, in diesem Fall den Atomen des Gitters, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung sein [125]. Das Auftreten von konstruktiver Interferenz ist von der Orientierung des einfallenden Röntgenstrahls, dessen Wellenlänge und den Atomabständen im Kristallgitter abhängig. Dies wird durch die *Braggsche* Gleichung beschrieben (siehe Gleichung 3.1) [125, 126].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Sie beschreibt unter welchem Glanzwinkel θ (Beugungswinkel) es bei einem Kristall mit dem Netzebenenabstand (Gitterebenenabstand) d zur „Reflexion“ (konstruktiver Interferenz) während der Bestrahlung mit einem monochromatischen Röntgenstrahl der Wellenlänge λ kommt. n beschreibt dabei die ganzzahlige Beugungsordnung. Die Eindringtiefe der Strahlung und somit auch der Untersuchungsbereich, ist von dem Einfallswinkel, dem Probenmaterial und der gewählten Strahlung (Quelle und Intensität) abhängig. Materialien mit einer hohen Dichte und einer hohen Kernladungszahl Z absorbieren dabei tendenziell mehr Strahlung, was geringere Eindringtiefen zur Folge hat [125]. Beispielsweise beträgt die Eindringtiefe (63 % Absorption) von Cu-Strahlung unter einem Einfallswinkel von 15° bei Si (Dichte $2,33 \text{ g/cm}^3$, $Z = 14$) $9,23 \mu\text{m}$, während bei der Untersuchung von Zr (Dichte $6,51 \text{ g/cm}^3$, $Z = 40$) lediglich eine Eindringtiefe von $1,48 \mu\text{m}$ erreicht wird [125].

Mithilfe von Röntgenbeugung lassen sich zum einen qualitative Aussagen über die kristalline Phasenzusammensetzung oder den Kristallaufbau (Kristallstrukturanalyse: Zellparameter, Atomverteilung und Symmetrien in der Atomanordnung) und zum anderen auch quantitative Aussagen (Volumen- bzw. Massenanteil der kristallinen Phasen oder Kristallit- bzw. Korngröße) treffen. Des Weiteren sind röntgenographische Spannungsanalysen (Abweichung der Gitterparameter vom spannungsfreien Zustand) und Texturanalysen (Abweichung der Körner von der regellosen Orientierungsverteilung) möglich. [125]

Detaillierte Angaben zu den Messparametern und den verwendeten Geräten werden in den jeweiligen Unterkapiteln gegeben. Eine Übersicht über die verwendeten Messparameter aller Messungen findet sich in Tabelle A 2.

3.4.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Absorption von Infrarot (IR)-Strahlung ($\lambda = 0,8 - 500 \mu\text{m}$) von Molekülen führt zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen [126–128]. Das Absorptionsspektrum zeigt dabei Absorptionsbanden, welche charakteristisch für die jeweiligen Bindungen bzw. Moleküle sind. Mithilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) kann somit eine unbekannt Verbindung anhand des Vergleich des gemessenen Spektrums mit bekannten Spektren aus einer Spektrenbibliothek identifiziert werden [129]. Des Weiteren lässt sich die Struktur einer Verbindung anhand der charakteristischen Absorptionsbanden der Bindungen durch FT-IR-Messungen aufklären [128, 129]. Voraussetzung für das Auftreten der Absorptionsbanden ist, dass die Energie (Frequenz) des zu absorbierenden Lichtquants der Absorptionsfrequenz der angeregten Schwingung entspricht (Resonanzbedingung) und ein Dipolmoment vorhanden ist, welches sich periodisch ändert [126–129]. Aufgrund des fehlenden Dipolmoments sind beispielsweise Gasmoleküle wie N_2 , H_2 oder O_2 IR-inaktiv [126–129]. Das IR-Spektrum lässt sich in zwei Hauptbereiche entsprechend den auftretenden Absorptionsbanden der unterschiedlichen Schwingungsformen aufteilen. Zur Anregung von Valenzschwingungen (symmetrisch und asymmetrisch) sind größere Energiebeträge notwendig, weshalb die dazugehörigen Absorptionsbanden überwiegend oberhalb von Wellenzahlen von 1500 cm^{-1} auftreten. Die Absorptionsbanden der Deformationsschwingungen (Spreiz-, Pendel-, Torsions- und Kippschwingungen) treten vorwiegend bei niedrigeren Wellenzahlen als 1500 cm^{-1} auf [126, 127]. In der Region unterhalb von 1500 cm^{-1} findet sich der sogenannte Fingerprint-Bereich, welcher häufig aus mehreren sich überlagerten Banden besteht. Insbesondere in Kombination mit den charakteristischen Gerüstschwingungen ist der Fingerprint-Bereich charakteristisch für das betreffende Molekül [126, 127]. Das Absorptionsvermögen von Materialien kann grundsätzlich auf zwei Wegen gemessen werden: Zum einen in Transmission durch ein Medium und zum anderen in Reflexion an der Probenoberfläche [127, 128].

3.4.3 Raman-Spektroskopie

Im Gegensatz zu der Infrarot-Spektroskopie, bei der die Absorption in Folge der Anregung einer Schwingung aufgrund der Wechselwirkung mit einem Lichtquant gemessen wird, erfolgt bei der Raman-Spektroskopie eine Schwingungsanregung indirekt durch monochromatisches Licht, wobei die Intensität der Streustrahlung gemessen wird [126, 127, 129]. Während bei der IR-Spektroskopie sich das Dipolmoment eines Moleküls aufgrund der Schwingung ändern muss, beruht die *Raman*-Spektroskopie auf einer Änderung der Polarisierbarkeit, dem Deformationsvermögen der Elektronenhülle [126, 127, 129].

Trifft ein Photon auf die Elektronenhülle, so werden die Valenzelektronen in einen virtuellen Schwingungszustand versetzt [127, 129]. Die im Anschluss stattfindende Relaxation in den Grundzustand kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Im wahrscheinlichsten Fall wird ein Photon mit der gleichen Frequenz emittiert, was einem elastischen Stoß entspricht (*Rayleigh-Streuung*) und den Schwingungszustand des Moleküls nicht beeinflusst [127, 129]. Dies ist statistisch für etwa einem von zehntausend Lichtquanten der Fall [127, 129]. Im Falle eines inelastischen Stoßes wird ein Photon mit niedrigerer Frequenz emittiert (*Stokes-Streuung*), wobei die im Molekül verbleibende Energie eine Schwingung anregt [127]. Befindet sich das Molekül bereits vor dem inelastischen Stoß in einem angeregten Schwingungszustand, kann dies zur Emission eines Photons mit einer höheren Frequenz (Summe aus Erreger- und Molekülschwingung) führen (*Anti-Stokes-Streuung*) [127, 129]. Die bei der *Stokes-* und *Anti-Stokes-*Streuung (*Raman-Streuung*) auftretende Frequenzverschiebung der Photonen ist charakteristisch für das untersuchte Molekül und tritt lediglich bei einem von 10^8 Lichtquanten auf [127]. Bei der IR-Spektroskopie und der Raman-Spektroskopie handelt es sich um komplementäre Methoden, wobei im Raman-Spektrum Banden von Molekülen mit Symmetriezentrum auftreten, welche im IR-Spektrum fehlen [127, 129]. Umgekehrt finden sich im IR-Spektrum Banden, welche im Raman-Spektrum nicht zu finden sind (Alternativverbot) [127, 129]. Wie auch die komplementäre IR-Spektroskopie lassen sich mithilfe der Raman-Spektroskopie unbekannte Substanzen identifizieren und Strukturaufklärungen von Verbindungen durchführen, wobei sich durch die Kombination beider Verfahren vollständigere Informationen über die Struktur einer Verbindung generieren lassen [129].

3.4.4 Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Sowohl die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) als auch die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, WDX) basieren auf der Detektion von charakteristischer Röntgenstrahlung, welche aufgrund der Wechselwirkung eines Materials mit einem Elektronenstrahl emittiert wird [122, 130]. Wird ein Primärelektronenstrahl mit einer ausreichend großen Beschleunigungsspannung (Energie) genutzt, so kann es infolge der inelastischen Streuung (siehe Kapitel 3.5.1) der Primärstrahlelektronen zu einer Ionisation von Atomen durch Herausschlagen von Elektronen kommen. Wird ein Elektron auf einer inneren Schale herausgeschlagen, hat dies einen instabilen Zustand zur Folge, welcher durch Nachbesetzung der entstandenen Lücke mit einem energiereicheren Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die überschüssige Energie wird dabei in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Die freigewordene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das jeweilige Element und kann für die Bestimmung der Elementzusammensetzung herangezogen werden. [130]

Der Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht in der Detektion und Auswertung der emittierten Röntgenstrahlung [131]. Während bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie die Energie der

emittierten Röntgenstrahlung gemessen wird, wird bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie die emittierte Röntgenstrahlung mittels eines Kollimators parallel ausgerichtet und an Analysekristallen gebeugt, was eine Aufspaltung in verschiedene Wellenlängen zur Folge hat (siehe Kapitel 3.4.1) [122, 131]. Im Gegensatz zum EDX-Verfahren, wo alle Elemente gleichzeitig detektiert werden, werden bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie die Elemente sequenziell gemessen indem bestimmte Beugungswinkel (entspricht der Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung) untersucht werden. Dies resultiert in einer höheren Auflösung und geringerer Untergrundstrahlung (Bremsstrahlung) im Vergleich zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie [131]. EDX-Detektoren werden häufig in konventionellen Rasterelektronenmikroskopen verbaut und ermöglichen somit neben der Bildgebung eine chemische Analyse [130]. WDX-Detektoren hingegen werden in speziellen Elektronenstrahlmikroskopen zur Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. Electron Probe Micro Analysis, EPMA) verbaut, wobei häufig noch ein zusätzlicher EDX-Detektor integriert ist [122].

3.5 Abbildende Methoden

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Probenoberfläche mittels eines fokussierten Elektronenstrahls abgerastert, wobei die Bildentstehung auf der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit dem Material der Probe beruht. Dafür wird durch eine Elektronenquelle (thermische Emission oder Feldemission) ein fokussierter Elektronenstrahl mit definierter Energie erzeugt, welcher mithilfe von Kondensorlinsen gebündelt und durch eine Objektivlinse fokussiert wird. Der Durchmesser des Elektronenstrahls beträgt schlussendlich noch wenige Nanometer und wird mittels einer aus elektromagnetischer Induktionsspulen bestehenden Rastereinheit abgelenkt, um die Probenoberfläche Punkt für Punkt zu beleuchten. [130]

Die Wechselwirkungen in Form von Streuprozessen des Primärelektronenstrahls mit dem Probenmaterial führen zur Emission von verschiedenen Signalen, welche von Detektoren aufgenommen und in Bildinformationen umgewandelt werden. Die zwei am häufigsten genutzten sekundären Signale sind Sekundärelektronen (engl. Secondary Electrons, SE) und Rückstreuelektronen (engl. Backscattered Electrons, BSE). Sekundärelektronen resultieren aus einer inelastischen Streuung der Elektronen des Primärelektronenstrahls an den Hüllelektronen des Probenmaterials, wodurch diese als Sekundärelektronen herausgelöst und emittiert werden können. Sekundärelektronen haben eine geringe Energie (≤ 50 eV) und können daher lediglich nahe der Probenoberfläche emittiert werden. Die Austrittstiefe beträgt wenige Nanometer, wobei das Wechselwirkungsvolumen klein ist. Dies verdeutlicht, weshalb SE-Aufnahmen eine höhere Auflösung besitzen und vorrangig für Aussagen über die Morphologie der Probenoberfläche herangezogen werden. Dabei erscheinen dem Detektor zugewandte Flächen heller als jene Flächen,

die dem Detektor gegenüber abgeneigt sind. Rückstreuielektronen hingegen weisen eine wesentlich höhere Energie (> 50 eV) und eine größere Austrittstiefe von mehreren Mikrometern auf, was etwa der Hälfte der Eindringtiefe des Primärstrahls entspricht. Im Gegensatz zu Sekundärelektronen handelt es sich bei Rückstreuielektronen in erster Linie um Primärstrahlelektronen, welche aufgrund eines elastischen Streuprozesses eine große Richtungsänderung erfahren und detektiert werden. Es wird somit ein größeres Wechselwirkungsvolumen untersucht, wobei die Wahrscheinlichkeit und Anzahl der elastischen Streuung abhängig von der Ordnungszahl ist. Je höher die Ordnungszahl der Probenelemente, desto heller erscheinen die Grauwerte in der Aufnahme. Mit BSE-Aufnahmen lassen sich somit Rückschlüsse auf lokale Materialzusammensetzung ziehen. [130]

Neben einem *Everhart-Thornley*-Detektor zur Aufnahme von Sekundär- und Rückstreuielektronen können Rasterelektronenmikroskope noch mit weiteren Detektoren versehen werden. Häufig werden energiedispersive Röntgenanalyse-Detektoren verbaut, um die Elementzusammensetzung der Probe zu analysieren.

3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Bildgebung bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer sehr dünnen Probe (< 100 nm) (Durchstrahlung). Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops besteht ähnlich wie beim Rasterelektronenmikroskop aus einer Elektronenquelle, deren Strahl mittels eines Kondensors auf die Probe fokussiert wird und diese durchstrahlt. Im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop befindet sich die Objektivlinse, welche ein erstes vergrößertes Zwischenbild erzeugt, hinter dem Objekt. Der Kontrast des Zwischenbildes kann durch Objektivblenden erhöht werden. Das Zwischenbild wird durch Projektivlinsen vergrößert und auf einen Lichtbildschirm projiziert oder von einer digitalen Kamera erfasst. Im Vergleich zu Rasterelektronenmikroskopen kommen bei der Transmissionselektronenmikroskopie höhere Beschleunigungsspannungen von 20 kV bis 300 kV zum Einsatz, was deren verbesserte atomare Auflösung aufgrund der geringeren Wellenlänge erklärt. [130]

Wie auch beim Rasterelektronenmikroskop (siehe Kapitel 3.5.1) handelt es sich bei den Wechselwirkungen zwischen Primärstrahl und der Probe um elastische und inelastische Streuung [130, 132]. Bei der elastischen Streuung werden die Primärstrahlelektronen aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Atomkern der Probe abgelenkt [130]. Sie erfahren dadurch einen Streuwinkel, aber keinen signifikanten Energieverlust [130]. Bei der inelastischen Streuung hingegen interagieren die Primärstrahlelektronen mit Elektronen der Probe, was zu der in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Ionisation führen kann. Die Elektronen erfahren einen elementspezifischen Energieverlust und eine geringere Änderung der Flugbahn als bei der elastischen Streuung.

Mithilfe der Objektivblende (Kontrastblende) können nun die inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert werden und lediglich die elastisch gestreuten Primärstrahlelektronen betrachtet werden, welche

eine geringe Ablenkung erfahren [130]. In diesen Hellfeldaufnahmen erscheinen schwere Elemente mit hoher Ordnungszahl dunkler (mehr Kontrast) aufgrund der stärkeren Streuung. Durch die Beugung (Streuung) des Primärelektronenstrahls kommt es zur Interferenz und der Erzeugung eines Beugungsbildes in der hinteren Brennebene [130, 132]. Mithilfe der Kontrastblende kann selektiv ein Reflex des Beugungsbildes ausgewählt werden [130]. In dieser Dunkelfeldaufnahme erscheinen nur solche Probenbereiche hell, die in diesem Winkelbereich beugen [130].

Das Beugungsbild kann zur Identifikation von Phasen genutzt werden, was eine lokale Beurteilung der Phasenzusammensetzung erlaubt (Feinbereichsbeugungen (engl. Selected Area Electron Diffraction, SAED)) [132].

3.6 Computergestützte Thermodynamik

Die computergestützte Verknüpfung von Phasendiagrammen und Thermochemie ermöglicht die Berechnung von thermodynamischen Funktionen und Phasendiagrammen von mehrkomponentigen Materialsystemen und stellt somit ein wertvolles Werkzeug für die Entwicklung und das Verständnis von Prozessen in der Materialforschung dar [120, 133]. Alle thermodynamischen Software-Pakete basieren auf thermodynamischen Datenbanken, welche mittels der CALPHAD-Methode (engl. CALculation of PHase Diagrams) erstellt wurden [134]. Basierend auf einer Arbeit zum Fe-Ni-System im Jahr 1956 von Kaufman und Cohen [135] gewann die CALPHAD-Methode im Jahr 1970 durch die Veröffentlichung eines Buches von Kaufman und Bernstein [136] immer mehr an Bedeutung [133]. Die Methode beruht auf thermodynamischer Beschreibung der stabilen und metastabilen Phasen eines Systems anhand von thermodynamischen Modellen der freien Enthalpie [120, 133]. Die freie Enthalpie ist dabei eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, des Druckes und der Temperatur [120, 133]. Dabei fließen experimentelle Daten (bspw. kalorimetrische Messungen, XRD-Messungen oder Gleichgewichts-Gasdruckmessungen), theoretische Daten (bspw. quantenmechanische ab-initio-Berechnungen) und Abschätzungen in die Modelle der Phasen ein [120]. Die Modelle beschreiben anhand von Funktionen mit anpassbaren Parametern mathematisch die freie Enthalpie der jeweiligen Phase und beruhen auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Phasen (bspw. Kristallstruktur, Bindungstypen oder Phasenübergängen) [120]. Die Parameter werden während der thermodynamischen Optimierung mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die zugrundeliegenden Daten angepasst, um eine Funktion der freien Enthalpie der jeweiligen Phase zu erhalten [120, 133]. Dabei können die Daten hinsichtlich ihrer Verlässlichkeit gewichtet werden. Die analytischen Funktionen der Phasen eines Systems werden in Beschreibungen oder Datenbanken zusammengefasst [120, 133]. Anhand dieser Datenbanken können im Anschluss mithilfe von Computerprogrammen Phasengleichgewichte und Phasendiagramme berechnet werden, durch die Minimierung der freien Enthalpie des kompletten Systems unter Angabe der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung [120]. Die thermodynamischen Softwarepakete FactSage [137] (GTT Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH, Herzogenrath, Deutschland)

und Thermo-Calc [138] (Thermo-Calc Software AB, Solna, Schweden) besitzen dabei die längste Entwicklungshistorie und eine breite Anwenderbasis [134]. Mit Weiterentwicklungen der CALPHAD-Methode sind Extrapolationen von Temperatur und Zusammensetzungsbereichen möglich, welche noch nicht experimentell untersucht wurden, was insbesondere für die Materialentwicklung neuer Systeme ein spannendes Werkzeug darstellt [120]. Auch lassen sich mithilfe der CALPHAD-Methode kinetische Datenbanken erstellen, was für komplexe Fragestellung in der Materialprozesstechnik ein nützliches Hilfsmittel sein kann [133].

4 Oxidationsverhalten von (Hf,Ta)C/SiC-Nanokompositen

4.1 Genehmigung

Der Großteil der Ergebnisse in diesem Kapitel ist Teil eines eingereichten Manuskriptes mit dem Titel „Oxidation Resistance and Microstructural Analysis of Polymer-Derived (Hf_xTa_{1-x})C/SiC Ceramic Nanocomposites“ bei dem Journal *Advanced Engineering Materials* [139]. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus dem eingereichten Manuskript verwendet und teilweise adaptiert mit Genehmigung von N.-C. Petry, N. Thor, J. Bernauer, A. S. Ulrich, E. Ionescu, R. Riedel, A. Pundt, M. C. Galetz und M. Lepple.

4.2 Literaturübersicht

Ultra-Hochtemperatur-Keramiken (engl. Ultra-High Temperature Ceramic, UHTC) sind Carbide, Nitride und Boride von Übergangsmetallen der Nebengruppen IV und V (bspw. ZrB₂, HfC oder TaC) [83, 140]. Sie zeichnen sich durch attraktive Materialeigenschaften wie sehr hohe Schmelztemperaturen (< 3000 °C), eine hohe chemische Beständigkeit, eine hohe Härte (≥ 20 GPa) und ein hohes Elastizitätsmodul (≥ 300 GPa) aus. Dies macht sie zu einer interessanten Materialklasse für Anwendungen in extremen Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Strukturbauteile in Überschallflugzeugen, Hitzeschilde zum Wiedereintritt in der Raumfahrttechnik oder im Hochtemperaturbereich von Luftfahrtantrieben [39, 56, 83, 141, 142]. Im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1600 °C zeigen UHTCs jedoch eine geringe Oxidationsbeständigkeit aufgrund der Bildung von nicht schützenden, porösen Oxidschichten wie beispielsweise HfO₂ und ZrO₂ [40, 56, 143]. Eine in der Literatur häufig genutzte Maßnahme zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, ist die Zugabe einer zweiten Si-basierten Phase [40, 56, 140, 143].

Aufgrund ihrer interessanten Mikrostruktur und der vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten ist in den vergangenen Jahren das Interesse an polymerabgeleiteten Ultra-Hochtemperatur-Keramiken stetig gestiegen. Durch die Modifikation von Si-basierten präkeramischen Polymeren mit Metallalkoxiden oder Acetylacetonaten können Single-Source-Präkursoren hergestellt werden (bspw. Einbau von Hf, Ta oder Zr), welche nach einer Wärmebehandlung polymerabgeleitete keramische Nanokomposite mit einer Mikrostruktur aus fein verteilten nanoskaligen UHTC-Ausscheidungen innerhalb einer Si-basierten Matrix (bspw. SiC, Si₃N₄ oder SiCN) ausbilden [83].

Wen et al. [39, 40] veröffentlichten im Jahr 2018 und 2019 Studien über das Oxidationsverhalten einer neuen polymerabgeleiteten Keramik, deren Mikrostruktur aus fein verteilten nanoskaligen (Hf_xTa_{1-x})C-Mischcarbiden innerhalb einer SiC-Matrix besteht. Die keramischen Nanokomposite wurden im Temperaturbereich zwischen 1200 °C und 1500 °C für bis zu 20 h in Luft ausgelagert und wiesen insbesondere bei höheren Temperaturen eine bemerkenswerte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu HfC/SiC auf.

Die Autoren führten dies auf die Bildung von SiO_2 und des Mischoxids $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ zurück, welche das Verdichtungsverhalten und die Stabilität der Oxidschicht verbessern. [39, 40]

In der Literatur sind jedoch keine Informationen über die Mikrostruktur der gebildeten Oxidschicht, den genauen Oxidationsmechanismus und das Oxidationsverhalten bei längeren Auslagerungszeiten bekannt. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, diese Lücke zu schließen. Dafür wurden monolithische $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben mittels Feld-Aktivierten Sinterns hergestellt und bei 1200 °C bzw. 1400 °C für bis zu 100 h in synthetischer Luft ausgelagert. Durch Variation des Hf/Ta-Verhältnis ($x = 0,7$ und $x = 0,2$) wurde dabei dessen Einfluss auf das Oxidationsverhalten der Proben beleuchtet. Als Referenzmaterial wurde polymerabgeleitetes SiC untersucht.

4.3 Versuchsdurchführung

4.3.1 Probenherstellung

Sowohl die Herstellung der monolithischen Proben als auch die chemische Modifizierung der genutzten polymeren Präkursoren wurde von Jan Bernauer und Quingbo Wen aus der Arbeitsgruppe „Disperse Feststoffe“ von Prof. Dr. Ralf Riedel der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Die Synthese basiert auf der chemischen Modifikation des kommerziell erhältlichen Polycarbosilans SMP-10 (Starfire Systems Inc., Glenville, USA), welches in wasserfreiem Toluol gelöst wurde. Die Modifikation erfolgt unter Argon bei Raumtemperatur mithilfe der Schlenktechnik durch die tropfenweise Zugabe von Pentakis(dimethylamido)tantal(V) ($\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$, PDMAT, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) und Tetrakis(diethylamido)hafnium(IV) ($\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, TDEAH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland), welche im Stoffmengenverhältnis 1:4 ($\text{Si}(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}$) bzw. 7:3 ($\text{Si}(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$) in wasserfreiem Toluol gelöst wurden. Das Volumenverhältnis von Präkursor zu den Metall-Amido-Komplexen betrug 7:3 (SMP-10 : PDMAT+TDEAH). Die Lösung wurde im Anschluss auf 100 °C aufgeheizt und 3 h verrührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum (10^{-2} mbar) bei 60 °C entfernt. Weitere Details zur Synthese der Single-Source-Präkursoren können den Publikationen [39, 144–147] entnommen werden.

Die entstandenen Single-Source-Präkursoren sind schwarze Festkörper, welche anschließend in einem Achat-Mörser zermahlen wurden. Die Proben wurden im Anschluss auf 1000 °C in einen Schlenkkolben (Quarz) unter Argon aufgeheizt, wobei zur Vernetzung die Temperatur für 3 h bei 250 °C und zur Pyrolyse für 2 h bei 1000 °C gehalten wurde. Mehr Details zur Pyrolyse der Proben können Quelle [146] entnommen werden. Die keramischen Pulver wurden nach der Pyrolyse erneut in einem Achat-Mörser zerrieben und auf eine Partikelgröße $\leq 100 \mu\text{m}$ klassiert.

Zur Herstellung von dichten keramischen Monolithen wurden die Pulver in eine Graphit-Matrize mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt. Die Matrize wurde zusätzlich mit Graphit-Folie ausgekleidet, um ein Anhaften der Proben an der Matrize zu verhindern und den Ausbau der Probe nach der

Verdichtung zu erleichtern. Das Pulver wurde mittels Feld-Aktivierten Sinterns verdichtet (FCT HP D 25/1, FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Deutschland). Die Verdichtung erfolgte bei 2200 °C mit einer Haltezeit von 20 Minuten unter einem uniaxialen Druck von 50 MPa. Die Aufheizrate betrug 100 K/min. Nach der Haltezeit wurde eine Abkühlgeschwindigkeit auf Raumtemperatur von 220 K/min genutzt. Es wurde ein gepulster Gleichstrom mit einer Stromflusszeit von 25 ms und einer Pausenzeit von 5 ms genutzt. Die Temperatur wurde mittels eines optischen Pyrometers gemessen. Weitere Details zur Verdichtung der keramischen Pulver sind in den Arbeiten [39, 147] zu finden. Im weiteren Verlauf werden die monolithischen Proben mit $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ bzw. $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ bezeichnet. Die Nomenklatur wurde entsprechend der bereits publizierten Arbeiten zu diesem Materialsystem gewählt [39, 40].

Zur Vorbereitung der thermogravimetrischen Analyse wurden die scheibenförmigen Proben (20 mm Durchmesser, $\approx 1\text{-}2$ mm Dicke) in kleinere Proben mit einer Oberfläche im Bereich von 0,4 cm² bis 1,2 cm² getrennt. Die verwendete Trennmaschine (Accutom-50, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) ist mit einer Diamant-Präzisionstrennscheibe (B152, ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) ausgestattet. Anschließend wurden die Proben per Hand mit SiC-Papier (ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) geschliffen, um Reste der Graphit-Folie zu entfernen und eine definierte Oberflächenbeschaffenheit zu erzeugen. Es wurde SiC-Papier mit abnehmender Korngröße verwendet, wobei dieses auf einem rotierenden Drehteller (LaboPol-21, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) montiert war. Das zuletzt genutzte SiC-Papier wies eine Korngröße von 22 μm (P800/ANSI 400) auf. Im Anschluss wurden die Proben in einem mit Aceton gefüllten Becherglas für 10 min ultraschallgereinigt.

Makroskopische Bilder der Proben vor und nach der Auslagerung wurden mittels eines mit einer Kamera (DMC 2900, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) ausgestatteten Stereomikroskops (MZ16 A, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) aufgenommen. Die zur Berechnung der oberflächenspezifischen Massenzunahme benötigte Probenoberfläche wurde anhand der Auswertung der Bilder vor der Auslagerung mit der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] (ImageJ, National Institutes of Health, Rockville Pike, USA) ermittelt.

4.3.2 Thermoanalyse

Zur Beurteilung der Oxidationskinetik der Proben wurden thermogravimetrischen Analysen durchgeführt. Hauptbestandteile der genutzten Thermowaage sind eine Mikrowaage (B24, SETARAM Instrumentation, Caluire-et-Cuire, Frankreich, Auflösung $\pm 0,0023 \mu\text{g}$) und ein Hochtemperaturofen, wobei ein zu einem vertikalen Hochtemperaturrohrförmigen umgebauter Kammerofen (RHT04/17S, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) verwendet wurde. Abbildung A 1 und Abbildung A 2 zeigen den Aufbau der genutzten Thermowaage und Mikrowaage, wobei diese auch für die thermogravimetrischen Analysen der Proben der Kapitel 5 und 6 (siehe Kapitel 5.3.2 und 6.3.2) genutzt wurde.

Für die Messung wurden die Proben in einen Al_2O_3 -Tiegel mit einer Aufhängung aus Pt-Draht (0,3 mm) platziert. Zudem wurde der Tiegelboden mittels Trennscheibe mit Schlitz versehen, um ein Umströmen der Proben mit der gewählten Atmosphäre gewährleisten zu können. Die Probe wurde an einen Pt-Draht mit 0,3 mm Durchmesser gehängt, welcher durch zwei Al_2O_3 -Rohre mit 1,1 mm Durchmesser geführt und an der Waagschale der Probenseite der Mikrowaage eingehängt wurde. Das andere Ende wurde zu einem Haken gebogen, um den Al_2O_3 -Tiegel mit der Probe einhängen zu können. Die Temperatureinstellung des Ofens wurde mittels Thermoelements Typ S kalibriert. Zudem wurden Basislinien (vor und nach der Messreihe) mit dem leeren Al_2O_3 -Tiegel aufgenommen. Dies dient zur Kompensation von Auftriebseffekten, welche aufgrund von Dichteverringerung des Gases während des Aufheizens auftreten, was eine scheinbare Massenzunahme zur Folge hat [119].

Es wurden isotherme Auslagerungen bei 1200 °C und 1400 °C für bis zu 100 h in synthetischer Luft (79,5 Vol.-% N_2 / 20,5 Vol.-% O_2 , ALPHAGAZ 1, L'Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) durchgeführt. Für jede der beiden Auslagerungstemperaturen wurde für jedes Material jeweils eine Probe für 50 h und eine weitere Probe für 100 h gemessen. Die Proben wurden dafür in die Thermowaage eingebaut, wobei im Anschluss ein Auspendeln und Fluten des verwendeten Al_2O_3 -Rohres mit synthetischer Luft für mindestens 12 h unter Raumtemperatur und konstanten Gasfluss von 4,5 l/h (entspricht einer Fließgeschwindigkeit 10,6 cm/min im genutzten Ofenrohr) stattfand. Die Atmosphäre und der Gasfluss wurden über die komplette Messung konstant gehalten. Nach dem Start der Messung erfolgte zunächst ein Aufheis schritt mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 15 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C. Im Anschluss wurde die Temperatur mit 5 K/min auf die isotherme Auslagerungstemperatur von 1200 °C bzw. 1400 °C erhöht. Nach Ablauf der isothermen Auslagerungszeit von 50 h bzw. 100 h wurden die Proben durch Ausschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei den 1400 °C-Auslagerungen wurde die Temperatur mit 15 K/min auf 1200 °C reduziert und im Anschluss der Ofen ausgeschaltet, um einen vergleichbaren Einfluss des Abkühlens zu erzielen. Für die genutzte Thermowaage wurde eine Abkühlrate von ≈ 32 K/min im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 900 °C, ≈ 7 K/min zwischen 900 °C und 300 °C und $\approx 1,5$ K/min im Temperaturbereich zwischen 300 °C und Raumtemperatur gemessen. Die Abkühlrate wurde mittels Thermoelement Typ S ermittelt.

Um die Massenänderung der Proben während des Aufheizens näher zu untersuchen, wurden simultane thermische Analysen durchgeführt. Dabei wurde das Gerät STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) mit einem TGA-DSC Sensor (Scheibenmesssystem) genutzt. Für die Messungen wurden jeweils ein Bruchstück der getrennten $(\text{Hf}_x\text{T}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben verwendet. Die zu messende Probe wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel mit Deckel (Durchmesser 6,8 mm, 85 μl , NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) platziert. Das Temperaturprogramm bestand aus einer Aufheizphase mit 15 K/min auf 1200 °C, einer isothermen Auslagerung von 5 h bei 1200 °C und einer Abkühlphase mit 15 K/min auf Raumtemperatur. Die komplette Messung wurde unter synthetischer Luft (79,5 vol.-% N_2 / 20,5 vol.-% O_2 , ALPHAGAZ 1, L'Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) mit einem Gasfluss von

50 ml/min durchgeführt. Als Referenzprobe wurde ein leerer Al₂O₃-Tiegel verwendet. Vor der Messung wurde eine Basislinienmessung mit leeren Referenz- und Probentiegel durchgeführt.

4.3.3 Charakterisierung

Eine Analyse der elementaren Zusammensetzung des pyrolysierten und gesinterten Pulvers des Materials (Hf_{0,7}Ta_{0,3})C/SiC wurde durch das Labor „Mikroanalytisches Labor Pascher“ (Remagen, Deutschland) mittels Atomemissionsspektroskopie, Verbrennungsverfahren (C-Gehalt) und Trägerheigasextraktion (O- und N-Gehalt) durchgeführt und ist in Quelle [147] veröffentlicht.

Die oberflächennahe Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach der Auslagerung wurde mit dem Röntgendiffraktometer D8 Advance (Bruker Cooperation, Billerica, USA) untersucht. Dafür wurden die Proben auf einer röntgenamorphen Si-Unterlage (Zero Diffraction Plate for XRD sample: 30 x 30 x 2.0 mm, 1sp, Si Crystall, MTI Corporation, Richmond, USA) platziert und in der Bragg-Brentano-Anordnung in Reflexion gemessen. Es wurde Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und ein Ni-Filter zur Filterung der K β -Strahlung genutzt. Für die Messungen wurde in einem Messbereich von 5° bis 100° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Verweildauer von 1 s gemessen. Für die Analyse der Diffraktogramme in dieser Arbeit wurde die Software Match! (Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Deutschland) genutzt, wobei eine Korrektur aller Messungen um den Untergrund, eine Glättung der Messdaten und eine K α_2 -Abtrennung erfolgte. Die jeweiligen Phasen wurden mittels der PDF-2 1998 Datenbank [149] identifiziert.

Die nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Vorgehensweise materialographisch präparierten Querschliffe wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (SU5000, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) untersucht. Dieses ist unter anderem mit einem 5-Segmente BSE-Detektor, einem Everhart-Thornley-Detektor und einem energiedispersiven Röntgenanalyse-Detektor EDAX Octane Elite Super EDS System (AMETEK Inc., Berwyn, USA) ausgerüstet. Zur Aufnahme von Sekundärelektronen- (SE-Aufnahmen) und Rckstreuungselektronenaufnahmen (BSE-Aufnahmen) wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und ein Arbeitsabstand von 5 mm genutzt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Proben wurde die Oberfläche der Querschliffe mit einer 5 – 10 nm dicken Kohlenstoffschicht beschichtet (K950X, Emitech Ltd., Laughton, England), um Aufladungseffekte zu verringern. Die Elementverteilung der oxidierten Randschicht der für 50 h ausgelagerten Proben wurde mittels EDX-Messungen bei einer Vergrößerung von 5000 x und einem höheren Arbeitsabstand von 10 mm aufgenommen. Die Messungen und Aufnahmen wurden von Melanie Thalheimer am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.

Der Querschliff einer gesinterten SiC-Probe wurde mit einem anderen Rasterelektronenmikroskops (FlexSEM 1000 II, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) untersucht. Dieses ist mit einem 4-Feld BSE-Detektor, einem Everhart-Thornley-Detektor und einem energiedispersiven Röntgenanalyse-Detektor EDAX Element (AMETEK Inc., Berwyn, USA) ausgerüstet. Zur Aufnahme von SE- und BSE-Aufnahmen wurde eine

Beschleunigungsspannung von 20 kV, ein Elektronenstrahldurchmesser von 50 und ein Arbeitsabstand von 5 mm genutzt.

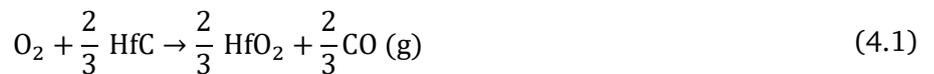
Zudem wurde zur Untersuchung der für 100 h ausgelagerten Proben und der gesinterten Proben das Rasterelektronenmikroskop JSM-7600F (JEOL Ltd., Akishima, Japan) genutzt, welches mit einem energiedispersiven Röntgenanalyse-Detektor (X-Max80, Oxford Instruments PLC, Abingdon, England) ausgestattet ist. Sowohl SE- und BSE-Aufnahmen als auch EDX-Elementverteilungen der Randschicht wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand von 8 mm aufgenommen. Im Gegensatz zu den Proben der beiden vorhergehenden Absätze, wurden die untersuchten Proben nicht eingebettet. Die oxidierten Proben wurden mithilfe eines Präzisionstrenners (IsoMet Low Speed, Buehler, Lake Bluff, USA) getrennt. Im Anschluss erfolgte ein mechanischer Schleif- und Polierprozess der nicht eingebetteten Proben mittels des MultiPrep Tripod Poliersystems (Allied High Tech Products Inc., Cerritos, USA) mit einem finalen Polierschritt auf 1 μm . Die Probenpräparation und Untersuchungen wurden von Nathalie Thor am Institut für angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt im Arbeitskreis Geomaterialwissenschaft von Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe durchgeführt. Neben den EDX-Messungen wurden auch WDX-Messungen genutzt. Die verwendete Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8100, JEOL Ltd., Akishima, Japan) besitzt fünf WDX-Spektrometer. Zur Beurteilung der elementaren Zusammensetzung wurden Elementkonzentrationen an repräsentativen Stellen der Randschicht und des Grundmaterials aufgenommen. Dabei lag der Fokus der Untersuchung auf der Sauerstoffkonzentration der oxidierten Proben zur Beurteilung des Ausmaßes des Oxidationsangriffes. Dafür wurden die Elementkonzentrationen in einem Raster aus 400 x 400 Punktmessungen gemessen. Der Abstand zwischen den Punkten lag im Bereich von 1,4 μm bis 2,4 μm und wurde dabei so gewählt, dass der gemessene Bereich ungefähr der Hälfte der Probendicke entsprach. Zusätzlich wurden BSE-Aufnahmen der untersuchten Flächen aufgenommen. Für die Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV, ein Probenstrom von 30 nA, eine Messzeit von 30 ms pro Pixel und ein Arbeitsabstand von 11 mm genutzt. Zur Elementkalibrierung wurden folgende Standards verwendet: Fe_4N (als Standard für N), Cr_3C_2 (als Standard für C), Al_2O_3 (als Standard für O), Hf, Ta und Si. Die Messungen wurden von Dr. Gerald Schmidt am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.

Die für 100 h ausgelagerten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben wurden zudem mittels TEM untersucht. Dafür wurden die nicht eingebetteten polierten Querschliffe der Proben auf ein Objektträgernetz geklebt. Im Anschluss erfolgte eine Ionendünnung DuoMill 600 DIF (Gatan Inc., Pleasanton, USA) bis Perforationen auftraten. Für die Untersuchungen wurde das Transmissionselektronenmikroskop JEM 2100F (JEOL Ltd., Akishima, Japan) genutzt, welches mit einem energiedispersiven Röntgenanalyse-Detektor (X-Max80, Oxford Instruments PLC, Abingdon, England), einem Beryllium-Doppelkipphalter und einer CCD-Kamera ausgestattet ist. Zur Analyse der Proben wurden Hellfeldaufnahmen, hochauflösende TEM-Aufnahmen, Feinbereichsbeugungen und EDX-Messungen mit einer Beschleunigungsspannung von

200 kV durchgeführt. Die Probenpräparation, Messung und Auswertung wurde von Nathalie Thor am Institut für angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt im Arbeitskreis Geomaterialwissenschaft von Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe durchgeführt.

4.3.4 Thermodynamische Berechnungen

Um die Phasenzusammensetzung der oxidierten Proben besser beurteilen zu können, wurde mithilfe des Reaktionsmoduls des Softwarepaketes FactSage [137] (Version 8.1) die Bildung der thermodynamisch bevorzugten Phasen während der Oxidation von $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ berechnet. Dafür wurden die freie Enthalpie pro Mol O_2 der folgenden fünf Reaktionen in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 1500 °C in Schritten von 100 °C berechnet:



4.4 Ergebnisse

4.4.1 Charakterisierung der monolithischen Proben vor der Auslagerung

Für das Verständnis des Oxidationsverhaltens ist die Kenntnis des Ausgangszustandes der Proben unerlässlich. Die ermittelte elementare Zusammensetzung einer gesinterten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe ist in Tabelle 1 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Probe einen N-Gehalt von 0,31 Gew.-% und einen O-Gehalt von 0,17 Gew.-% aufweist. Das Hf/Ta-Verhältnis beträgt 8,75:3 und weicht somit von der Zielverhältnis von 7:3 ab. EDX-Messungen der gebildeten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zeigen jedoch, dass die Carbide die gewünschten Hf/Ta-Verhältnisse aufweisen [147].

Tabelle 1: Elementare Zusammensetzung einer gesinterten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe vor der Auslagerung. Die Ergebnisse sind in [147] veröffentlicht.

	Elementare Zusammensetzung in Gew.-%					
	Si	Hf	Ta	C	N	O
$(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$	51,8	12,4	4,25	29,34	0,31	0,17

In Abbildung 6 werden BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur einer gesinterten SiC-Probe und einer $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe dargestellt. Die Zusammensetzung der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen repräsentiert den einzigen signifikanten Unterschied in der Mikrostruktur der beiden chemisch modifizierten Materialien, weshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich eines der beiden Materialien gezeigt wird. Zusammenfassend besteht deren Mikrostruktur aus fein verteilten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen innerhalb der ehemaligen Pulverpartikel, wobei die Ausscheidungen an den Grenzen der ehemaligen Pulver-Partikel vergrößern. Zwischen den ehemaligen Pulverpartikeln bilden sich Bereiche aus reinem β -SiC mit größeren Korngrößen (Sinterhalse). Innerhalb der ehemaligen Pulverpartikel ist eine Mesoporesität (Porengröße bis ≈ 30 nm) zu finden, während eine Makroporesität an der Grenzfläche zwischen den ehemaligen Pulverpartikeln und den SiC-Sinterhälsen und innerhalb der SiC-Bereiche festgestellt werden kann (Porengröße bis ≈ 3 μm). Die Mikrostruktur der nicht modifizierten SiC-Probe besteht ebenfalls aus ehemaligen Pulverpartikeln und SiC-Sinterhälsen in den Zwischenbereichen. Im Vergleich zu den chemisch modifizierten Proben ist die erhöhte Makroporesität besonders auffällig, welche vorrangig innerhalb der Sinterhalse auftritt (Porengröße bis ≈ 20 μm). Innerhalb der ehemaligen Pulverpartikel kann auch eine Mesoporesität (Porengröße bis ≈ 30 nm) festgestellt werden. Mittels der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] (ImageJ, National Institutes of Health, Rockville Pike, USA) konnte eine Porosität von ≈ 5 % für die beiden modifizierten Proben [147] und eine Porosität von ≈ 9 % für SiC (diese Arbeit) an jeweils zehn BSE-Aufnahmen der Proben im Querschliff ermittelt werden.

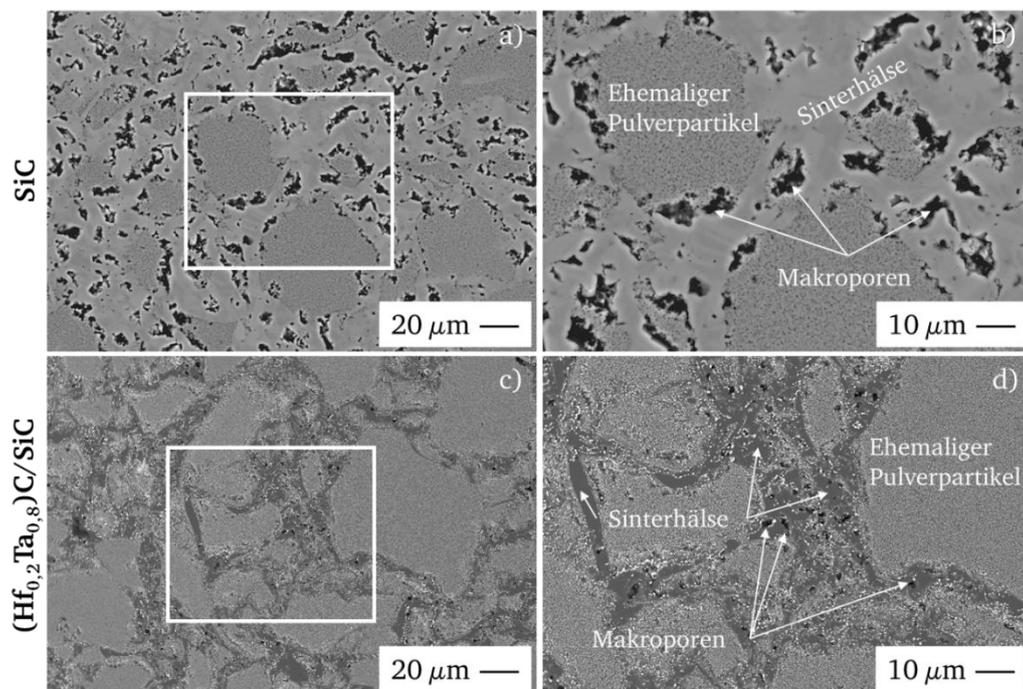


Abbildung 6: BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur von a)-b) SiC und c)-d) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ im gesinterten Zustand. Die weißen Umrandungen in Abbildung a) und c) markieren den Aufnahmebereich der jeweiligen vergrößerten Abbildung b) und d). Anmerkung: Für die Aufnahmen der beiden Proben wurden unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope und Aufnahmeparameter (Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand, siehe Kapitel 4.3.3) genutzt. Die Vergrößerungen der Aufnahmen a) und c) bzw. b) und d) sind jedoch identisch.

Die Phasenzusammensetzung der gesinterten Proben wird in Abbildung 7 zusammengefasst. Es wurden die geschliffenen Proben vor der Auslagerung mittels Röntgendiffraktometrie gemessen. Das Diffraktogramm von polymerabgeleiteten SiC zeigt vor der Auslagerung die Phasen α -SiC (PDF 72-0018) und β -SiC (PDF 74-2307). Die chemische Modifizierung des genutzten Präkursoren mit Hf- und Ta-Amido-Komplexen führt zur Ausbildung einer $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase ($(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ = PDF 19-6861) nach dem Feld-Aktivierten Sintern. Die Reflexe der Carbide verschieben sich dabei in Richtung höherer 2θ -Werte mit ansteigendem Ta-Gehalt bzw. geringeren Hf/Ta-Verhältnis. Neben der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase wird bei beiden Materialien β -SiC detektiert. Bei allen drei Materialien weist ein Reflex bei $\approx 26,2^\circ$ auf eine graphitische freie Kohlenstoffphase (PDF 75-1621) hin, deren Anteil jedoch nicht anhand der Diffraktogramme quantifiziert werden kann.

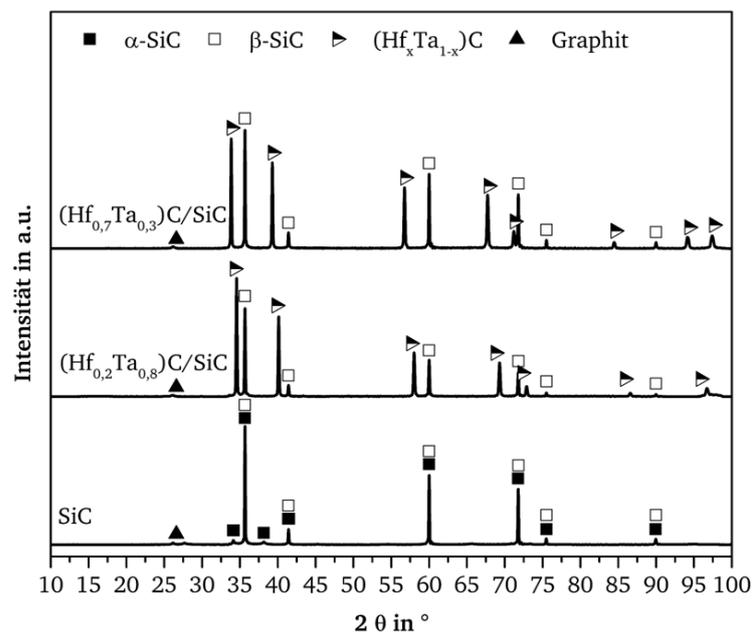


Abbildung 7: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor der Auslagerung.

4.4.2 Messung der Oxidationskinetik

Der zeitliche Verlauf der oberflächenspezifischen Massenänderung der drei Zusammensetzungen bei Auslagerungen für 50 h bzw. 100 h bei 1200°C und 1400°C in synthetischer Luft ist in Abbildung 8 zu sehen. Die Diagramme a) und c) zeigen die oberflächenspezifischen Massenänderungen von Beginn des Aufheizens auf die finale Auslagerungstemperatur bis zum Ende des isothermen Teils der Messung. In den verbleibenden Diagrammen b) und d) wird lediglich die oberflächenspezifische Massenänderung während der isothermen Auslagerung gezeigt. Es ist zu erkennen, dass alle drei Materialien einen anfänglichen Masseverlust zeigen. Dieser tritt während des Aufheizens und teilweise noch darüber hinaus, im isothermen Teil der Messung, auf. Der mittlere maximale oberflächenspezifische Masseverlust und die mittlere (isotherme) oberflächenspezifische Massenzunahme nach 50 h bzw. 100 h der Materialien wird in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Messunsicherheit wird die einfache Standardabweichung aus

zwei Messungen angegeben. SiC zeigt bei beiden Auslagerungstemperaturen den größten maximalen Masseverlust mit $5,0 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) und $5,7 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$). $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ erfährt den geringsten Masseverlust bei beiden Temperaturen mit $1,1 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) und $1,2 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Masseverlust von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ liegt zwischen den beiden anderen Materialien mit $2,1 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) und $2,0 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 8 a)) zeigt sich, dass der maximale Masseverlust der beiden chemisch modifizierten Varianten in den ersten Minuten der isothermen Auslagerung erreicht wird, während SiC diesen bereits am Ende des Aufheizens erreicht. Der Masseverlust der chemisch modifizierten Proben ist um bis zu 78 % geringer als jener von SiC.

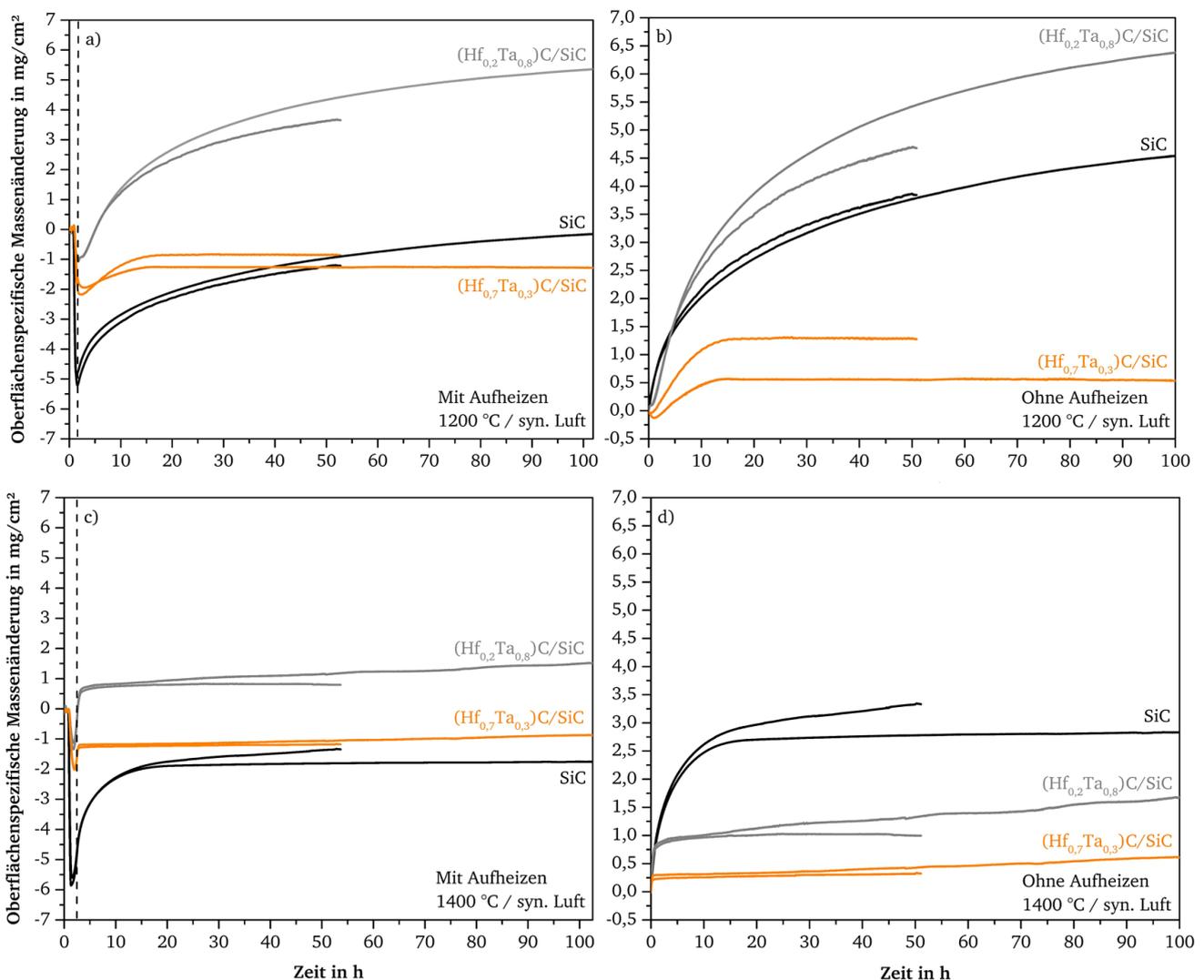


Abbildung 8: Oberflächenspezifische Massenänderung über die Auslagerungszeit der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach einer Auslagerung bei a) und b) $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ und c) und d) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft.

Der Vergleich der mittleren oberflächenspezifischen (isothermen) Massezunahmen nach 50 h bzw. 100 h (siehe Abbildung 8) zeigt, dass bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ das Material mit dem geringeren Hf/Ta-Verhältnis $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ die größte mittlere Massenzunahme aller drei Materialien mit $5,1 \pm 0,4 \text{ mg/cm}^2$ nach

50 h bzw. 6,4 mg/cm² nach 100 h aufweist. Im Gegensatz dazu wird bei dem Material mit dem höheren Hf/Ta-Verhältnis (Hf_{0,7}Ta_{0,3})C/SiC die geringste mittlere oberflächenspezifische Massenzunahme mit 0,9 ± 0,4 mg/cm² nach 50 h bzw. 0,5 mg/cm² nach 100 h ermittelt. Dabei ist auffällig, dass die Massenzunahme nach 100 h geringer ist als jene nach 50 h. Aufgrund der aufwendigen Probenherstellung und der damit verbundenen limitierten Probenanzahl, konnten lediglich zwei Messungen pro Material und Temperatur durchgeführt werden. Die gemessenen Unterschiede im Kurvenverlauf geben dabei einen Eindruck von den Schwankungen und der Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Schwankungen in Verbindung mit der geringen Massenzunahmen erklären die gemessene geringere Massenzunahme nach einer Auslagerungszeit von 100 h von (Hf_{0,7}Ta_{0,3})C/SiC im Vergleich zu der 50 h-Messung. Die Werte für SiC liegen zwischen den modifizierten Proben mit 3,8 ± 0,1 mg/cm² (50 h) bzw. 4,5 mg/cm² (100 h). Dies ändert sich bei einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C, bei der SiC die größte mittlere oberflächenspezifische Massenzunahme mit 3,1 ± 0,3 mg/cm² (50 h) bzw. 2,8 mg/cm² (100 h) aufweist. Insgesamt zeigen jedoch alle drei Materialien eine deutlich reduzierte Massezunahme durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 1200 °C auf 1400 °C. Die Reduktion beträgt bei SiC rund 18 % nach 50 h und 38 % nach 100 h. Die größte Reduktion zeigt sich bei (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC mit rund 76 % nach 50 h und 73 % nach 100 h.

Die Form der TGA-Kurven der drei Materialien weist bemerkenswerte Unterschiede auf. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1200 °C zeigen SiC und (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC eine starke Massenzunahme in den ersten 10 h während der isothermen Auslagerung (siehe Abbildung 8 b)), welche im weiteren Verlauf eine tendenziell parabolische Form mit kleiner werdender Geschwindigkeit der Massenzunahme annimmt. (Hf_{0,7}Ta_{0,3})C/SiC hingegen zeigt eine geringere und flachere (langsamere) Massenzunahme in den ersten 10 h, welche in eine Art Plateau, ohne signifikante Massenzunahme, übergeht. Bei 1400 °C (siehe Abbildung 8 d)) zeigt sich eine starke Massenzunahme innerhalb der ersten Stunden. Diese geht im weiteren Verlauf bei allen drei Materialien in eine sehr geringe Massenzunahme mit tendenziell linearem Charakter über. Die Massenzunahme während der ersten Stunden ist geringer als bei 1200 °C, wobei es eine geringere Zeit (< 5 h) braucht, bis das Plateau erreicht ist.

Tabelle 2: Maximale oberflächenspezifische Masseverlust und mittlere oberflächenspezifische (isotherme) Massenzunahme der (Hf_xTa_{1-x})C/SiC- und SiC-Proben nach einer Auslagerung bei 1200 °C und 1400 °C für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft.

Temperatur	SiC	(Hf _{0,2} Ta _{0,8})C/SiC	(Hf _{0,7} Ta _{0,3})C/SiC
<i>Mittlerer maximaler oberflächenspezifischer Masseverlust in mg/cm²</i>			
1200 °C	5,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,1 ± 0,2
1400 °C	5,7 ± 0,2	1,2 ± 0,2	2,0 ± 0,1
<i>Mittlerer oberflächenspezifische (isotherme) Massezunahme nach 50 h in mg/cm²</i>			
1200 °C	3,8 ± 0,1	5,1 ± 0,4	0,9 ± 0,4
1400 °C	3,1 ± 0,3	1,2 ± 0,2	0,3 ± 0,1
<i>Mittlerer oberflächenspezifische (isotherme) Massezunahme nach 100 h in mg/cm²</i>			
1200 °C	4,5	6,4	0,5
1400 °C	2,8	1,7	0,6

Zur genaueren Untersuchung der Aufheizphase wurde mittels STA die Massenänderungen der polymerabgeleiteten SiC- und $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben (siehe Abbildung 9) untersucht. Dafür wurden die Proben bis zu einer Temperatur von 1200 °C mit 15 K/min in synthetischer Luft aufgeheizt. Dabei zeigen die $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben ab ca. 600 °C einen signifikanten Anstieg in der prozentualen Massenänderung, wobei ein leichter Anstieg bereits ab einer Temperatur von 200 °C zu sehen ist. Ab einer Temperatur von 827 °C für $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ und 848 °C für $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ folgt ein Masseverlust in Form von einer Verringerung der prozentualen Massenänderung um 0,5 ($(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$) bzw. 0,4 Prozentpunkte. ($(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$). Die Massenabnahme endet bei einer Temperatur von 966 °C ($(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$) bzw. 989 °C ($(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$) und geht in eine Erhöhung der prozentualen Massenänderung über. Auffällig ist, dass $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ im Vergleich zu $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ einen schnelleren Anstieg der Massenzunahme zeigt. SiC weist auch eine Massenzunahme im Temperaturbereich von 600 – 700 °C auf, welche im Temperaturbereich zwischen 711 °C und 1200 °C in einen Masseverlust übergeht. Die prozentuale Massenänderung verringert sich um 2,7 Prozentpunkte. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 °C zeigt SiC keine signifikante Massenänderung.

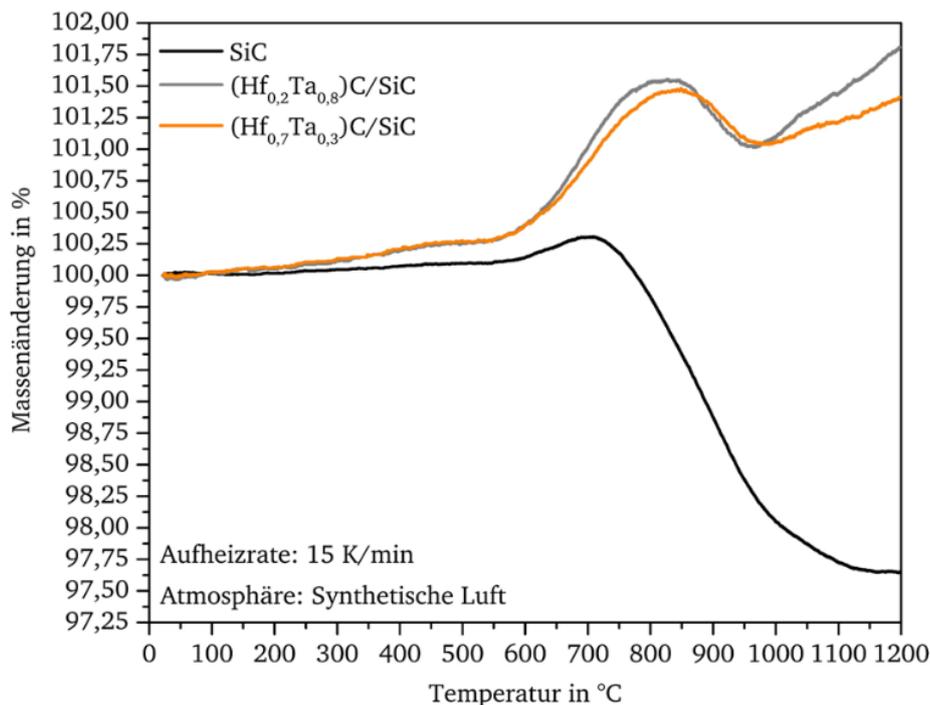


Abbildung 9: Mittels STA ermittelte prozentuale Massenänderung mit ansteigender Temperatur (Aufheizrate 15 K/min) der polymerabgeleiteten SiC- und $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben in synthetischer Luft. Die prozentuale Massenänderung bezieht sich auf die Ausgangsmasse der Proben vor der Auslagerung.

4.4.3 Mikrostrukturelle Entwicklung und Charakterisierung der gebildeten Oxidschicht

Abbildung 10 gibt eine Übersicht über die untersuchten Proben nach der Auslagerung bei 1200 °C bzw. 1400 °C für 50 h in synthetischer Luft. Eine Übersicht über das Erscheinungsbild der Proben sowohl vor als auch nach der Auslagerung für 100 h ist in Abbildung A 3, Abbildung A 4 und Abbildung A 5 zu

finden. Die Proben weisen keine Anzeichen für ein katastrophales Oxidationsverhalten auf, wie die Bildung von voluminösen Oxiden oder ausgeprägte Rissbildung. Jedoch zeigt sich ein makroskopisch erkennbarer Riss (siehe Markierung in Abbildung 10 b)) bei der $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 1200 °C. Auch eine Verdopplung der Auslagerungszeit von 50 h auf 100 h führt zu keiner Bildung von voluminösen Oxidschichten oder ausgeprägter Rissbildung (siehe Abbildung A 5). Jedoch zeigt auch hier $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ einen makroskopischen Riss, welcher in Abbildung 11 a) vergrößert dargestellt wird. Im Querschliff sind mikroskopische Risse innerhalb einer $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe zu erkennen (Abbildung 11 b)). Insgesamt weisen die $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben bei beiden Temperaturen eine signifikant höhere Rissneigung als SiC und $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ auf.

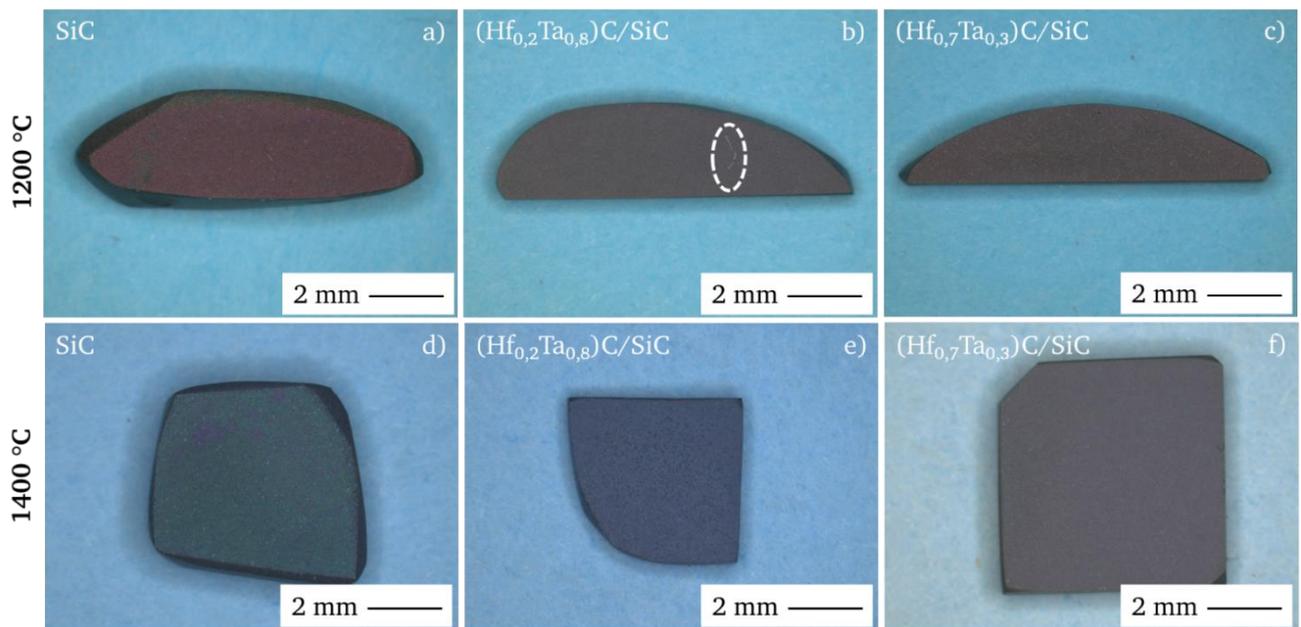


Abbildung 10: Makroskopische Aufnahmen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC-Proben nach der Auslagerung für 50 h bei a)-c) 1200 °C und d)-f) 1400 °C in synthetischer Luft. In Abbildung b) ist ein makroskopisch erkennbarer Riss zu erkennen, welcher mit einer weißen Umrandung markiert wurde.

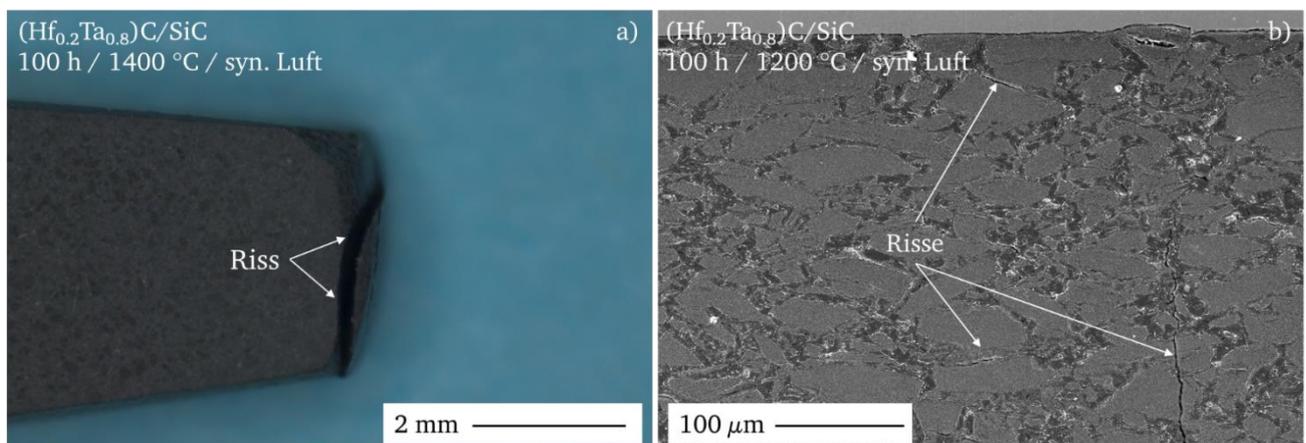


Abbildung 11: a) Makroskopisch erkennbarer Riss einer $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nach der Auslagerung für 100 h bei 1400 °C in synthetischer Luft. b) SE-Aufnahme eines Querschliffs mit markierten Rissen einer $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nach der Auslagerung für 100 h bei 1200 °C in synthetischer Luft.

BSE-Aufnahmen der Probenoberflächen der nicht eingebetteten Proben nach der Auslagerung (siehe Abbildung 12) zeigen, dass SiC auch nach der Auslagerung eine signifikant höhere Porosität aufweist als die chemisch modifizierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben. Während bei den $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben lediglich vereinzelt Poren auf der Probenoberfläche in den Bereichen zwischen den ehemaligen Pulverpartikeln zu finden sind, weist die Probenoberfläche der ausgelagerten SiC-Probe eine erhöhte Porosität mit signifikant größeren Poren auf. Die gemessene Porosität der beiden modifizierten Proben beträgt nach der Auslagerung $\approx 1,5\%$ und ist somit geringer als die gemessene Porosität vor der Auslagerung ($\approx 5\%$, siehe Kapitel 4.4.1). Die gemessene Porosität der SiC-Probe beträgt auch nach der Auslagerung unverändert $\approx 9\%$ und ist somit signifikant höher als jene der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben. Die BSE-Aufnahmen zeigen sowohl bei SiC als auch bei den chemisch modifizierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben eine Makroporosität, wobei sich die Porengröße im Bereich der in Kapitel 4.4.1 gemessenen Porengrößen der Querschliffe der Proben vor der Auslagerung bewegt (SiC: Porengröße bis $\approx 20\ \mu\text{m}$ und $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$: Porengröße bis $\approx 3\ \mu\text{m}$). Über die vor der Auslagerung ermittelte Mesoporosität (Porengröße bis $\approx 30\ \text{nm}$) der Proben, kann mit den für die Aufnahmen verwendeten Vergrößerungen keine Aussage getroffen werden.

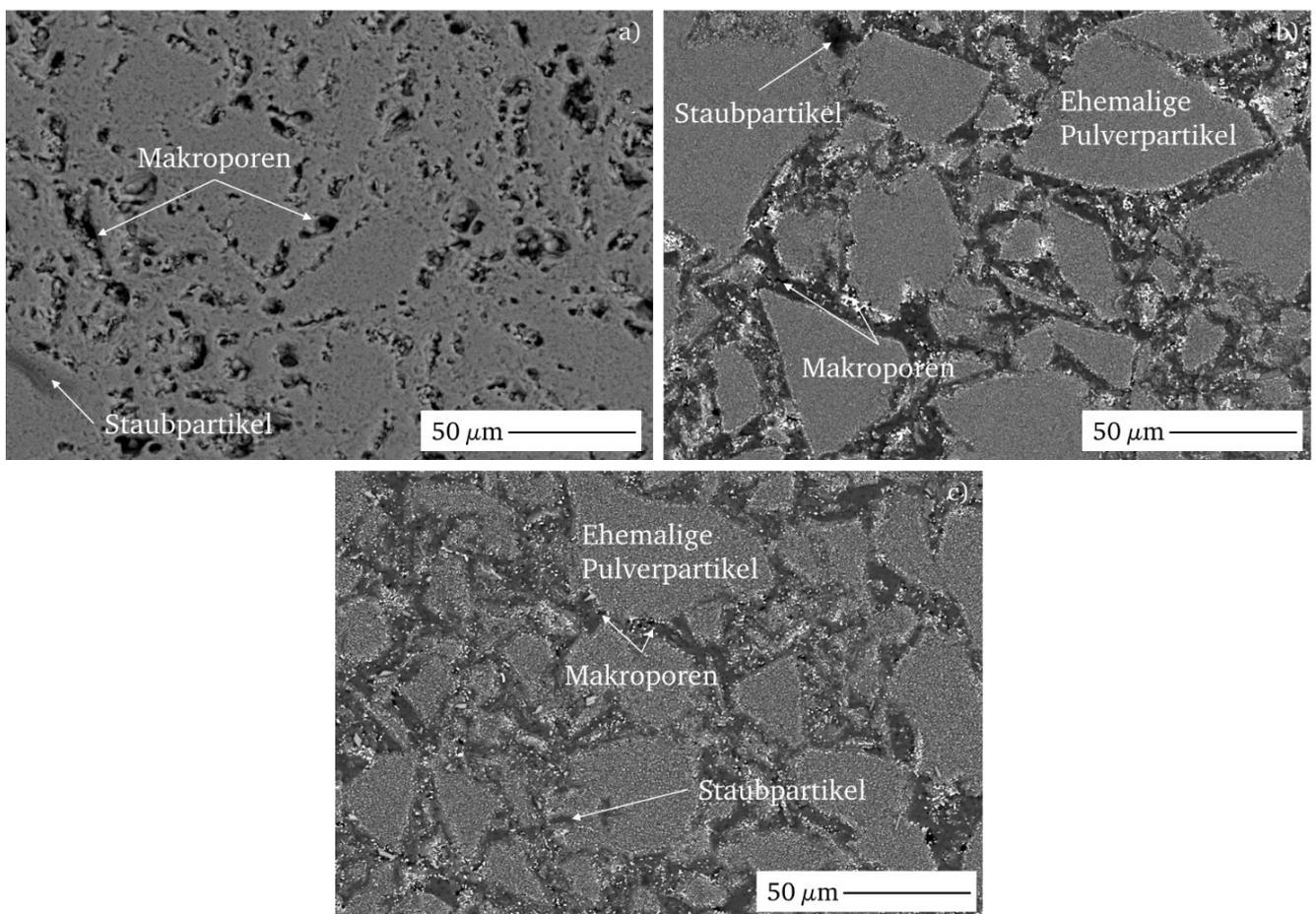


Abbildung 12: BSE-Aufnahmen der Probenoberfläche der nicht eingebetteten a) SiC-, b) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{C})/\text{SiC}$ - und c) $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{C})/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h bei 1200 °C in synthetischer Luft.

Im Gegensatz zu den chemisch modifizierten Proben, weist SiC bei beiden Temperaturen keine signifikante Begrenzung der inneren Oxidation auf.

Bei Betrachtung der O-Elementverteilungen in Abbildung 13 fällt auf, dass Bereiche mit einer lokal höheren Sauerstoffkonzentration existieren. Mittels EPMA gemessene Elementverteilungen der oxidierten Randschicht der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben zeigen, dass diese Bereiche vorrangig an den Korngrenzen der ehemaligen Pulverpartikel zu finden sind (siehe Abbildung A 7). Zudem ist zu erkennen, dass das Material mit einem geringeren Hf/Ta-Verhältnis ($(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$) ein höheres Ausmaß an innerer Oxidation aufweist als $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ mit einem höherem Hf/Ta-Verhältnis.

Um die Mikrostruktur der oxidierten Randschicht näher zu untersuchen, wurden BSE-Aufnahmen und EDX-Messungen mit einer höheren Vergrößerung genutzt (siehe Abbildung 14 auf der nächsten Seite). Die mittels EDX-Messungen ermittelten Elementverteilungen der Aufnahmen, sind in Abbildung A 8, Abbildung A 9 und Abbildung A 10 zu finden. Die dargestellten BSE-Aufnahmen von Querschliffen der oxidierten SiC-Proben (siehe Abbildung 14 a) und b)) zeigen bei beiden Temperaturen die Bildung einer dünnen Oxidschicht auf den Proben und ein signifikantes Ausmaß an Porosität. Diese erstreckt sich über den gesamten Querschliff, wie in Abbildung 13 a) und b) zu erkennen ist. Mittels EDX ermittelte Elementverteilungen der Randschicht an Querschliffen der oxidierten SiC-Proben zeigen die Bildung einer Oxidschicht an den Porenrändern (siehe Abbildung A 8).

Die BSE-Aufnahmen an Querschliffen der oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben und die dazugehörigen EDX-Elementverteilungen weisen eine komplexere Mikrostruktur auf (siehe Abbildung A 9 und Abbildung A 10). Bei beiden Auslagerungstemperaturen zeigen sich aus Hf und Ta bestehende Oxide (im Folgenden: $(\text{Hf},\text{Ta})\text{O}$), welche sich insbesondere entlang der Korngrenzen der ehemaligen Pulverpartikel und in den interkristallinen Zwischenräumen bilden. Zudem ist vereinzelt zu beobachten, dass sich die $(\text{Hf},\text{Ta})\text{O}$ linienförmig anordnen (siehe Abbildung 14 e)). Des Weiteren zeigt sich, dass die SiC-Körner an den Korngrenzen in Bereichen mit $(\text{Hf},\text{Ta})\text{O}$ oxidieren und eine Si-basierte Oxidschicht (im Folgenden: $\text{SiO}(\text{C})$) bilden. Innerhalb der ehemaligen SiC-Körner sind auch in der oxidierten Randschicht der Proben weiterhin $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zu finden. Auf der Probenoberfläche bildet sich eine dünne Si-basierte Oxidschicht, in der $(\text{Hf},\text{Ta})\text{O}$ eingebaut sind. Abgesehen von der erhöhten inneren Oxidation und der höheren Rissneigung der $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben, können keine signifikanten Unterschiede in der Mikrostruktur zu den $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben festgestellt werden.

Die Schichtdicke der äußeren Oxidschicht wurde anhand von den O-Elementverteilungen in Abbildung A 11 mittels der Software ImageJ [148] ermittelt. Die mittleren Oxidschichtdicken aus zehn Einzelmessungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Als Unsicherheit wird die einfache Standardabweichung angegeben. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede in der Oxidschichtdicke feststellen. Bei 1200 °C bilden die drei Materialien eine $\approx 0,5 \mu\text{m}$ dicke Oxidschicht. Durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C erhöht sich die Schichtdicke auf $\approx 0,9 \mu\text{m}$. Eine Verdopplung der Auslagerungszeit von 50 h auf 100 h führt zu einem leichten Anstieg der Oxidschichtdicke. Die gemessenen Oxidschichtdicken

nach einer Auslagerungszeit von 100 h liegen im Bereich von $\approx 0,6 - 0,9 \mu\text{m}$ bei einer Auslagerungstemperatur von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\approx 0,9 - 1,2 \mu\text{m}$ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Die ermittelten Unsicherheiten der gemessenen Schichtdicken lassen keinen signifikanten Unterschied zwischen den Materialien erkennen.

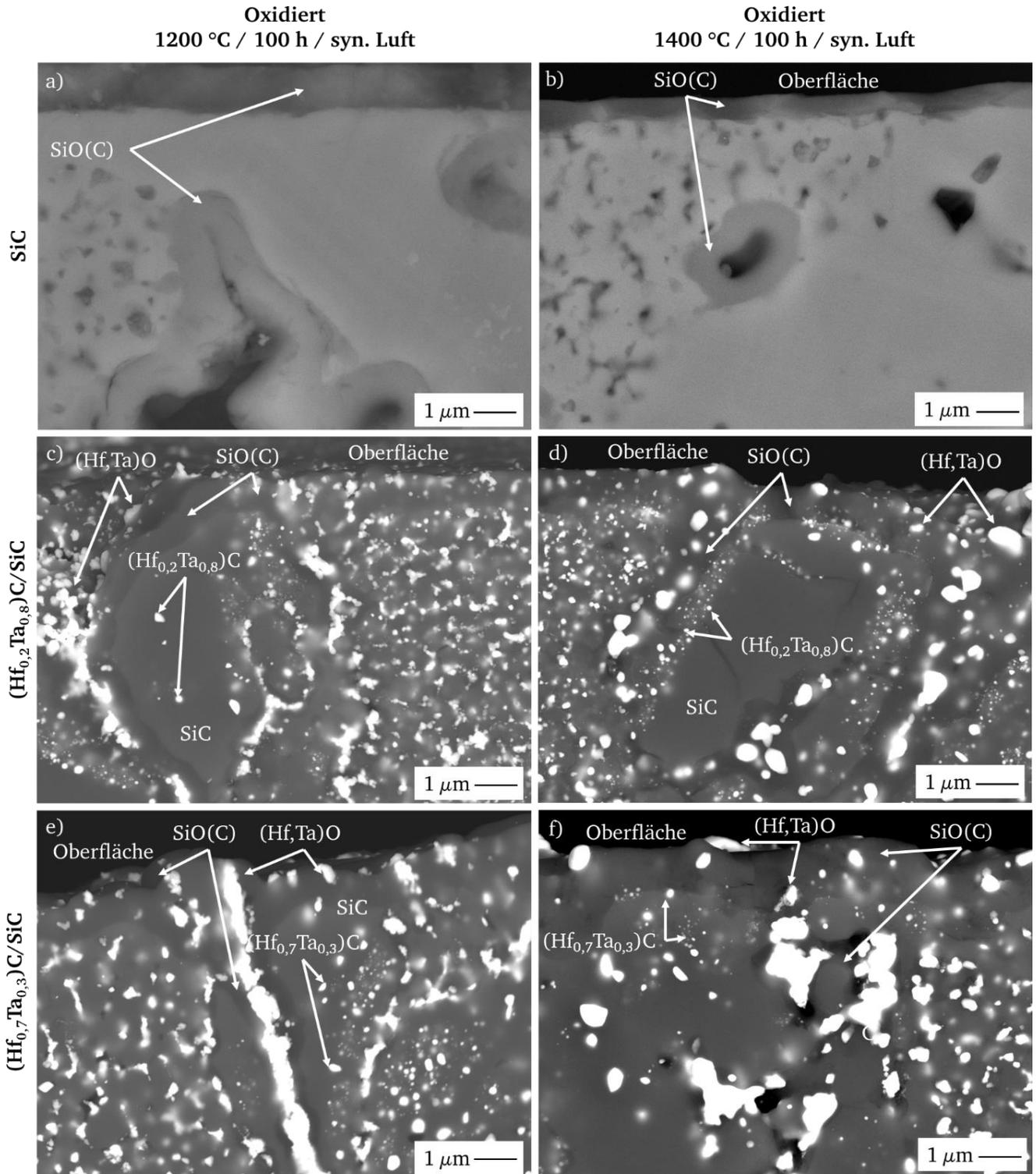


Abbildung 14: BSE-Aufnahmen von Querschliffen der a)-b) SiC-, c)-d) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -, e)-f) $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a), c) und e) $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. b), d) und f) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 100 h in synthetischer Luft.

Tabelle 3: Mittlere Schichtdicke der äußeren Oxidschicht der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach einer Auslagerungszeit von 50 h und 100 h in synthetischer Luft bei 1200 °C bzw. 1400 °C.

Temperatur	SiC	$(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$	$(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$
<i>Mittlere Schichtdicke der äußeren Oxidschicht nach einer Auslagerungszeit von 50 h in synthetischer Luft</i>			
1200 °C	$0,54 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$0,58 \pm 0,2 \mu\text{m}$	$0,59 \pm 0,2 \mu\text{m}$
1400 °C	$0,86 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$0,92 \pm 0,2 \mu\text{m}$	$0,92 \pm 0,1 \mu\text{m}$
<i>Mittlere Schichtdicke der äußeren Oxidschicht nach einer Auslagerungszeit von 100 h in synthetischer Luft</i>			
1200 °C	$0,58 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$0,69 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$0,87 \pm 0,1 \mu\text{m}$
1400 °C	$1,09 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$0,93 \pm 0,2 \mu\text{m}$	$1,23 \pm 0,2 \mu\text{m}$

Vergleichende BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ im gesinterten Zustand vor und nach der Auslagerung für 50 h bei 1200 °C in synthetischer Luft (siehe Abbildung 15) zeigen eine Veränderung der Form der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen. Während die $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen im gesinterten Zustand eine rundliche Form aufweisen, ändert sich diese nach der Auslagerung in eine unregelmäßige, längliche Form. Die Veränderung der Form kann bei beiden chemisch modifizierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben beobachtet werden, unabhängig von der gewählten Auslagerungszeit und -temperatur. In Abbildung A 11 erscheinen die Ausscheidungen nach der Auslagerung von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ größer als jene von $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$.

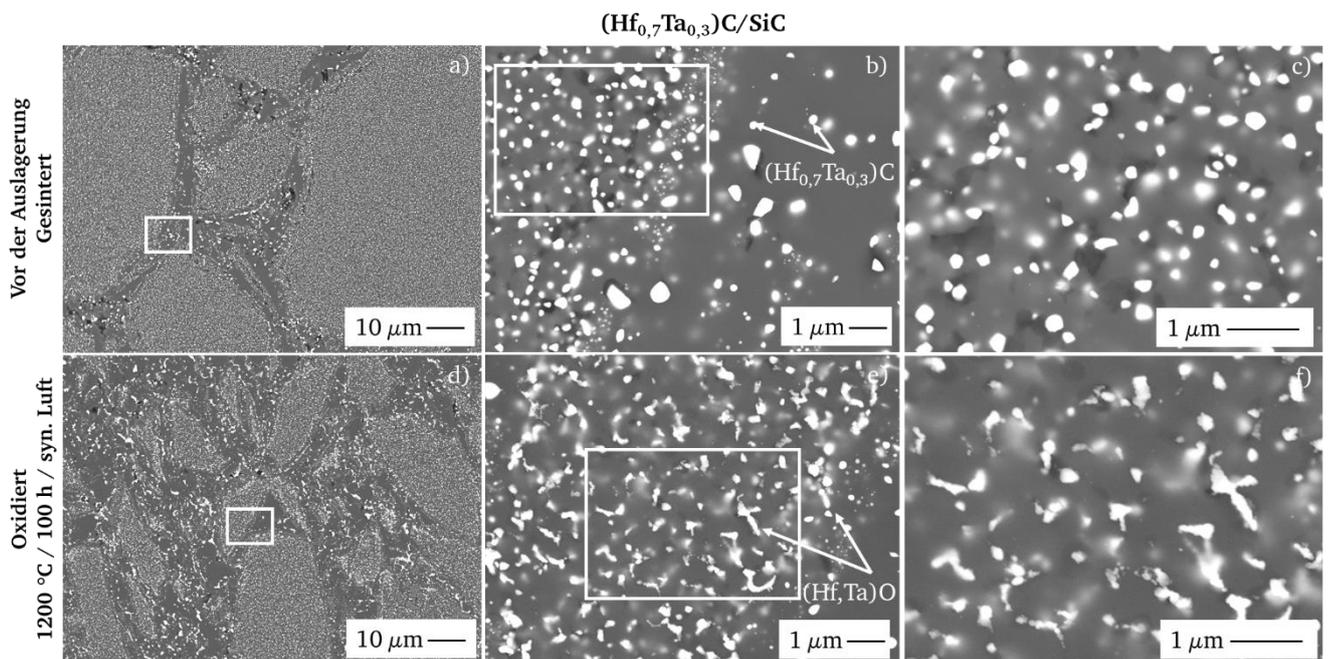


Abbildung 15: BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ im gesinterten Zustand a)-c) vor der Auslagerung und d)-f) nach der Auslagerung bei 1200 °C für 100 h in synthetischer Luft. Mit weißen Umrandungen werden die vergrößerten Bereiche der nachfolgenden Aufnahmen markiert.

Die zusammengesetzten Hellfeld TEM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Messungen in Abbildung 16 zeigen, dass die Mikrostruktur einer bei 1200 °C für 100 h ausgelagerten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nahe der Probenoberfläche aus β -SiC, $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ besteht. Neben EDX-Messungen wurden zusätzlich Feinbereichsbeugungen genutzt, um die Phasen zu bestätigen. Die β -SiC Phase besitzt

lokal ein streifiges Erscheinungsbild. Die $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ -Ausscheidungen zeichnen sich durch eine rundliche Form aus, während $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ sich zu größeren Clustern formiert.

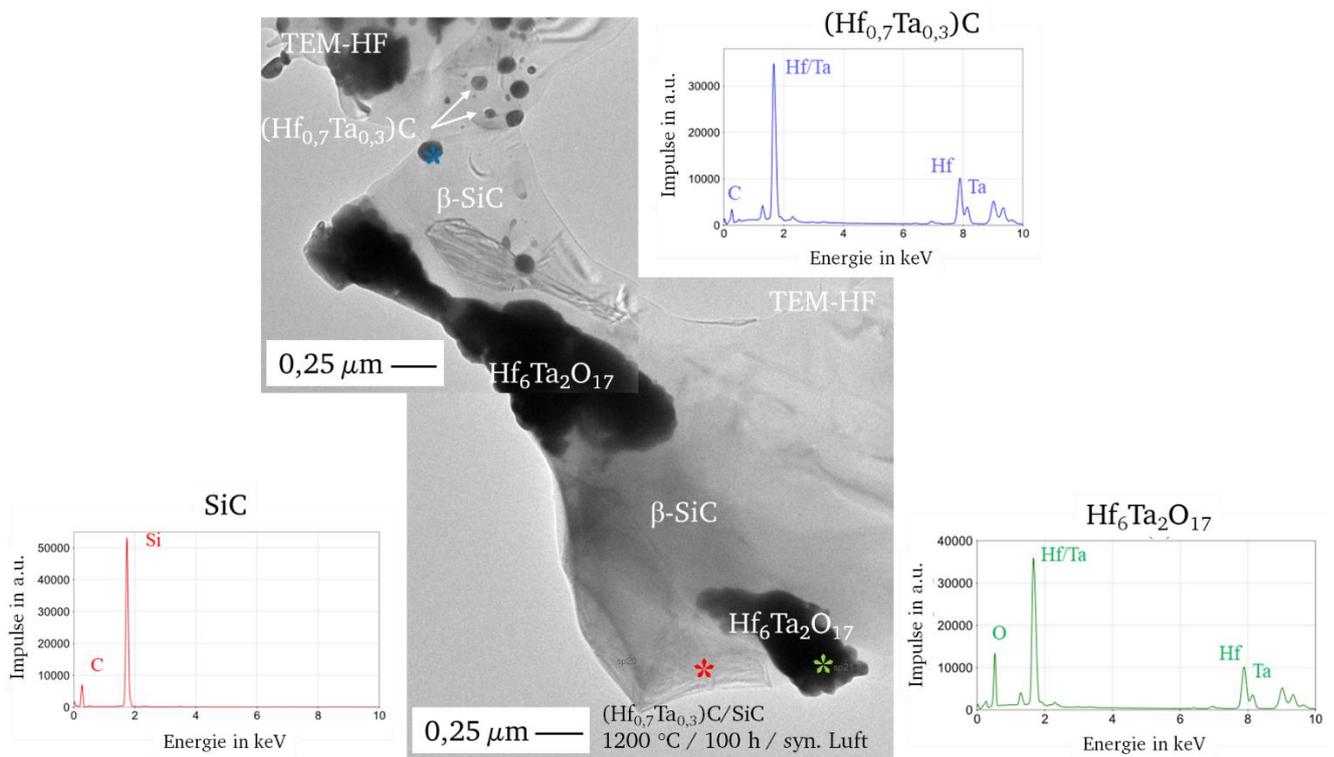


Abbildung 16: Hellfeld TEM-Aufnahmen mit lokalen EDX-Messungen an den durch Sterne markierten Stellen. Dargestellt ist ein Bereich in der Nähe der Oberfläche einer für 100 h bei 1200 °C oxidierten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe in synthetischer Luft.

Die in Abbildung 17 dargestellten Röntgendiffraktogramme geben Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der Randschicht der Proben vor und nach der Auslagerung. Abgesehen von dem Verschwinden des Reflexes bei $\approx 26,2^\circ$, welcher der graphitischen freien Kohlenstoffphase (PDF 75-1621) zugeordnet werden kann, zeigt sich bei SiC keine signifikante Veränderung der Phasenzusammensetzung nach der Auslagerung bei 1200 °C für 50 h in synthetischer Luft. Die Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C führt zur Ausbildung von kristallinen SiO_2 (Cristobalit, PDF 39-1425). Dies kann auch bei den chemisch modifizierten Materialien $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ beobachtet werden, wo lediglich nach einer Auslagerung bei 1400 °C Cristobalit nachgewiesen werden kann.

Bei dem Material mit dem geringeren Hf/Ta-Verhältnis $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ kann nach der Auslagerung bei 1200 °C für 50 h in synthetischer Luft orthorhombisches Ta_2O_5 (PDF 25-0922) und ein orthorhombisches Mischoxid, $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ (PDF 44-0998), nachgewiesen werden. Daneben werden auch die Phasen des gesinterten Ausgangszustandes detektiert (β -SiC und $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$). Im Röntgendiffraktogramm der bei 1400 °C ausgelagerten Probe können dieselben oxidischen Phasen wie nach einer Auslagerung bei 1200 °C nachgewiesen werden (Ta_2O_5 und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$). Neben dem Nachweis von kristallinen SiO_2 bei 1400 °C, liegt der Hauptunterschied der beiden Röntgendiffraktogramme der ausgelagerten Proben in der Anwesenheit einer kubischen TaC-Phase (PDF 35-0801) bei 1400 °C, welche sich beispielsweise an

einem Reflex bei $\approx 70^\circ$ zeigt. Auch bei dem Material mit einem höheren Hf/Ta-Verhältnis ($(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$) kann nach einer Auslagerung bei 1400°C eine kubische TaC-Phase detektiert werden.

Im Vergleich zu $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ zeigen sich signifikante Unterschiede hinsichtlich der Phasenzusammensetzung der oxidierten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben. Nach der Auslagerung kann bei beiden Temperaturen keine Ta_2O_5 -Phase nachgewiesen werden. Stattdessen wird die Bildung von monoklinen HfO_2 (PDF 34-0104) und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ nach einer Auslagerung bei 1400°C detektiert. Nach einer Auslagerung für 50 h bei 1200°C zeigt sich lediglich die Bildung von $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ neben den Phasen des gesinterten Zustandes.

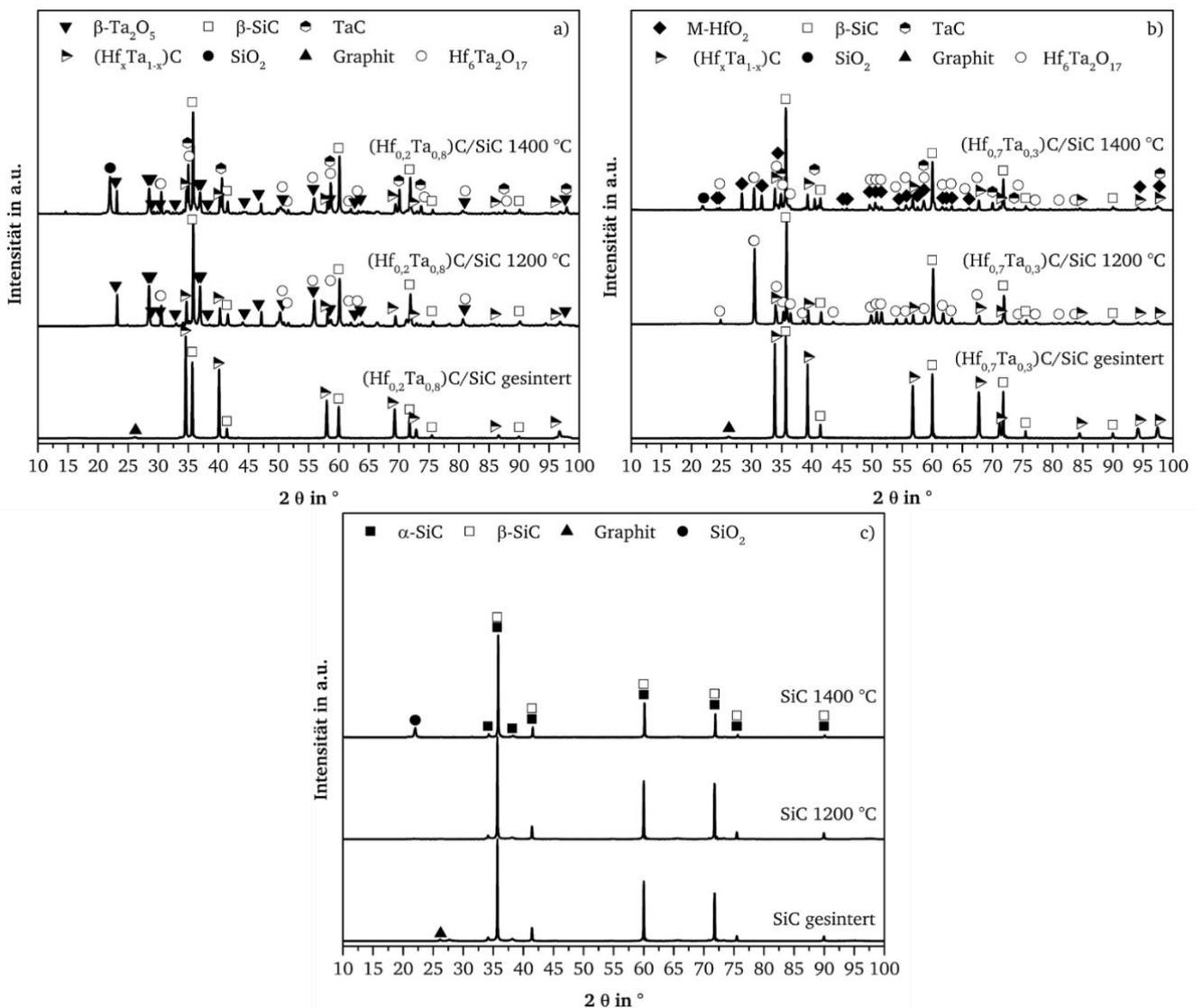


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten a) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -, b) $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ - und c) SiC-Monolithe vor und nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft bei 1200°C bzw. 1400°C .

4.5 Diskussion

4.5.1 Oxidationskinetik – Masseverlust

Bei der Beurteilung der gemessenen TGA-Kurven (siehe Abbildung 8) kann bei allen drei Materialien, unabhängig von der Auslagerungstemperatur, ein signifikanter Masseverlust während des Aufheizens und den ersten Stunden der isothermen Auslagerung festgestellt werden (siehe Abbildung 8 a) und c)). Der anfängliche Masseverlust ist auf die Bildung von gasförmigen CO bzw. CO₂ durch die Oxidation der Carbid-Phasen der Materialien und einer freien sp²-hybridisierten Kohlenstoffphase zurückzuführen, welche sich typischerweise während der Pyrolyse der polymeren Präkursoren bildet [27] und auch mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Abbildung 17) und TEM-Charakterisierung [147] der Proben vor der Auslagerung nachgewiesen wurde. STA-Messungen der monolithischen Proben wurden genutzt, um die während der Aufheizphase ablaufenden Prozesse näher zu untersuchen (siehe Abbildung 9). Die gemessenen Massenänderungen zeigen, dass der Großteil des anfänglichen Massenverlustes im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1150 °C stattfindet. Jedoch wird auch deutlich, dass neben dem detektierten Masseverlust auch eine Massenzunahme in der Aufheizphase stattfindet.

Die TGA-Messungen (siehe Abbildung 8) als auch STA-Messungen (siehe Abbildung 9) zeigen, dass SiC im Vergleich zu chemisch modifizierten (Hf_xTa_{1-x})C/SiC einen signifikant höheren Masseverlust erfährt (siehe Tabelle 2). Dies ist auf zwei Faktoren zurückzuführen.

Erstens sind die gemessenen TGA-Kurven eine Überlagerung aus der Massenabnahme aufgrund der Bildung von CO und CO₂ durch die Oxidation der Carbide sowie der freien Kohlenstoffphase und einer Massenzunahme durch die Oxidation und Bildung von festen Oxiden. Dies hat zur Folge, dass sich keine genauen Rückschlüsse auf den prozentualen Masseverlust durch die C-Oxidation der Proben anhand der TGA-Kurven ziehen lassen. Die isolierte Betrachtung der Oxidationsreaktionen der jeweiligen Carbide (SiC, HfC und TaC) bei denen die festen Oxidphasen SiO₂, HfO₂ und Ta₂O₅ entstehen (Reaktion 4.1, 4.2 und 4.4) zeigt, dass alle drei Reaktionen zu einer Massenzunahme führen. Die vollständige Oxidation von einem Mol HfC bzw. SiC führt dabei, trotz der Bildung von gasförmigen CO bzw. CO₂, zu einer Massenzunahme von rund 20 g aufgrund der Bildung des jeweiligen Oxids, wobei auch ein Mol der Oxidphase gebildet wird. Bei der vollständigen Oxidation eines Mols TaC ist mit einer Massenzunahme von rund 28 g aufgrund der Ta₂O₅-Bildung (0,5 Mol) zu rechnen oder dementsprechend 56 g bei der Bildung von einem Mol Ta₂O₅. Die Oxidation von einem Mol der freien Kohlenstoffphase hingegen hat einen Massenverlust von 12 g zur Folge. Dementsprechend wird bei den nicht modifizierten SiC-Proben die Massenabnahme durch die Oxidation der SiC-Phase überlagert. Bei den chemisch modifizierten (Hf_xTa_{1-x})C/SiC-Proben kommt zusätzlich die Oxidation der (Hf_xTa_{1-x})C-Ausscheidungen dazu. Die Massenzunahme durch die Oxidation der (Hf_xTa_{1-x})C-Ausscheidungen kompensiert somit einen Teil der zeitgleich stattfindenden Massenabnahme aufgrund der CO- und CO₂-Bildung.

Die geringere Porosität $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben repräsentiert den zweiten Faktor für den insgesamt geringeren Masseverlust der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben gegenüber SiC. Die Untersuchung der Mikrostruktur der gesinterten SiC-Proben (siehe Abbildung 6) zeigt, dass diese bereits vor der Auslagerung eine erhöhte Porosität von $\approx 9\%$ (gegenüber $\approx 5\%$ der chemisch modifizierten Proben) aufweisen. Nach der Auslagerung kann eine verringerte Porosität für die $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben festgestellt werden ($\approx 1,5\%$), während die Porosität der SiC-Proben sich nicht signifikant verändert, worauf in Kapitel 4.5.3 näher eingegangen wird. Die BSE-Aufnahme der SiC-Probenoberfläche nach der Auslagerung (siehe Abbildung 12 a)) zeigt, dass es sich hierbei um eine offene Porosität handelt. Dies hat eine erleichterte Einwärtsdiffusion von Sauerstoff in das Grundmaterial zur Folge, was sowohl die in Abbildung 14 beobachtete Bildung einer $\text{SiO}(\text{C})$ -Phase rund um die Poren, als auch die signifikante innere Oxidation der SiC-Proben bei beiden Auslagerungstemperaturen (siehe Abbildung 13 a) und b)) erklärt. Eine weitere Schlussfolgerung des Vergleichs der Porositätswerte ist, dass die Modifizierung des polymeren Präkursors mit Hf und Ta die Verdichtung bei den gegebenen Sinterparametern verbessert.

Der Vergleich der Starttemperaturen für den signifikanten Masseverlust (siehe Abbildung 9) zeigt, dass für SiC bereits bei einer Temperatur von $711\text{ }^\circ\text{C}$ eine relative Massenabnahme gemessen werden kann, während diese bei den chemisch modifizierten Proben erst bei höheren Temperaturen feststellbar ist ($827\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$) bzw. $848\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$). Untersuchungen des Oxidationsverhaltens von HfC und TaC, sowie von Mischkristallen mit verschiedenen Verhältnissen der beiden Carbide von Zhang et al. [150] liefern Erklärungsansätze für dieses Verhalten. Ausgehend von TaC- und HfC-Pulver produzierten sie mittels Feld-Aktivierten Sinterns Proben, welche in Luft mit $5\text{ K}/\text{min}$ auf eine maximale Temperatur von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurden [150]. Die Autoren ermittelten eine Starttemperatur für die Oxidation von TaC und HfC von $750\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $800\text{ }^\circ\text{C}$, wobei Mischcarbide eine höhere Starttemperatur (80 Vol.-% TaC-20 Vol.-% HfC: $850\text{ }^\circ\text{C}$ und 20 Vol.-% TaC-80 Vol.-% HfC: $900\text{ }^\circ\text{C}$) aufwiesen [150]. Das lokale Maximum der Massenänderung im Temperaturbereich unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ der in dieser Arbeit untersuchten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben liegt im Bereich dieser Werte mit $827\text{ }^\circ\text{C}$ für $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ und $848\text{ }^\circ\text{C}$ für $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ (siehe Abbildung 9). Jedoch zeigen die Proben bereits ab einer Temperatur von ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$ eine signifikante Massenzunahme, wobei zu berücksichtigen ist, dass Zhang et al. monolithische Proben der Mischcarbide ohne SiC-Phase untersuchten, was die Vergleichbarkeit limitiert. Andere Studien stellten bereits ab einer Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ [151] bzw. $550\text{ }^\circ\text{C}$ [152] eine Oxidation von HfC fest. Zudem handelt es bei der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase um nanoskalige Ausscheidungen, deren Reaktivität aufgrund des hohen Verhältnisses von der Partikeloberfläche zum Partikelvolumen größer ist als jene von monolithischen Proben. Die Unterschiede im Verlauf der prozentualen Massenänderung der drei Materialien (siehe Abbildung 9) sind somit auf die Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zurückzuführen. Dies liegt vor allem daran, dass die Massenzunahme durch die Oxidation von $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ die Massenabnahme durch die Oxidation der Kohlenstoffphase überlagert. Ein weiterer Effekt ist, dass die Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase thermodynamisch stark bevorzugt wird, worauf in Kapitel 4.5.4 näher

eingegangen wird. Das hat zur Folge, dass der eindiffundierte Sauerstoff zunächst durch die Oxidation der Carbide abgefangen wird und dadurch erst nach der Oxidation der Carbide eine Oxidation der freien Kohlenstoffphase erfolgt.

Neben dem Vergleich der chemisch modifizierten Proben mit SiC kann noch das Verhalten der beiden $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben in der Aufheizphase miteinander verglichen werden, um den Einfluss des Hf/Ta-Verhältnisses zu untersuchen. Dabei fällt auf, dass $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ im Vergleich zu $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ einen geringeren anfänglichen oberflächenspezifischen Masseverlust (siehe Abbildung 8) und einen stärkeren Anstieg im direkten Anschluss an den Masseverlust (siehe Abbildung 9) zeigt. Die im Vergleich zu SiC und HfC (20 g/mol) erhöhte Massenzunahme durch die Oxidation von TaC (28 g/mol) zu Ta_2O_5 (siehe oben) stellt eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten dar. Aufgrund des höheren Ta-Anteils (geringeres Hf/Ta-Verhältnis) der Proben wird mehr Ta_2O_5 gebildet, was der Vergleich der gemessenen Röntgendiffraktogramme der ausgelagerten Proben belegt (siehe Abbildung 17 a) und b)) und in Kapitel 4.5.2 ausführlich diskutiert wird. Dies hat auf der einen Seite einen geringeren anfänglichen Masseverlust zur Folge, da aufgrund der größeren Massenzunahme durch die Ta_2O_5 -Bildung der Masseverlust durch die Oxidation der freien Kohlenstoffphase stärker kompensiert wird als durch die HfO_2 -Bildung. Zum anderen erfolgt auch im Anschluss eine stärkere Massenzunahme. Voraussetzung dafür ist, dass $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ und $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ ein vergleichbares Ausmaß an Oxidationsangriff während des Aufheizens zeigen, wovon aufgrund der sehr geringen Unterschiede in der Mikrostruktur der Proben (siehe Kapitel 4.4.1) und des ähnlichen Kurvenverlaufes (siehe Abbildung 9) auszugehen ist.

4.5.2 Oxidationskinetik – Massenzunahme

Im Anschluss an den anfänglichen Masseverlust kann insbesondere bei 1400 °C eine Art Plateau-Bildung mit einer sehr geringen Massenänderung festgestellt werden (siehe Abbildung 8). Dies ist auf die Bildung einer schützenden SiO_2 -Schicht aufgrund der Oxidation der SiC-Phase zurückzuführen. In der Literatur wurde ein parabolisches Oxidationsverhalten von SiC im untersuchten Temperaturbereich ermittelt [89, 153].

Die SiC-Phase oxidiert an der Probenoberfläche und entlang der Grenzfläche zwischen ehemaligen Pulverpartikeln und reinen SiC-Bereichen (Sinterhalse), wo sich auch die oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen befinden (siehe Abbildung A 9 und Abbildung A 10). Dies führt insbesondere bei 1400 °C zu einer weiteren Verdichtung der inneren Oxidationsschicht. Sowohl die mittels ESMA und EDX gemessenen Elementverteilungen (siehe Abbildung 13, Abbildung A 6, Abbildung A 7, Abbildung A 9, Abbildung A 10 und Abbildung A 11) als auch die TEM-Untersuchungen (siehe Abbildung 16) der oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben zeigen größere Bereiche dicht unter der Probenoberfläche, welche nicht vollständig oxidiert sind. Dabei handelt es sich vorrangig um die sich während des Sinterprozesses gebildeten SiC-Sinterhalse, welche weniger $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen enthalten. Dennoch sind auch innerhalb der größeren ehemaligen Pulverpartikeln nicht oxidierte $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zu finden

(siehe Abbildung 16). Dies illustriert den verlangsamenen Effekt der SiO_2 -Bildung auf den Oxidationsfortschritt und die daraus resultierende Plateau-Bildung. Jedoch ist hinsichtlich der geringen Massenänderung zu beachten, dass es weiterhin durch die Oxidation der in den Proben enthaltenen Carbide und der freien Kohlenstoffphase, die einen größeren Abstand zur Oberfläche besitzt, zu einer Freisetzung von CO und CO_2 auch während der isothermen Auslagerung kommt, was die gemessene Massenänderung reduziert. Es handelt sich somit auch im isothermen Abschnitt der Messung um eine Art paralineares Oxidationsverhalten, welches aus einer Überlagerung einer Massenzunahme durch die Oxidbildung und einer Massenabnahme durch die Freisetzung von CO und CO_2 besteht.

Der Verlauf der Massenänderung der beiden chemisch modifizierten Proben zeigt, dass $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ die geringste Massenzunahme bei beiden Auslagerungstemperaturen aufweist (siehe Abbildung 8 und Tabelle 2). Dies hängt mit dem Hf/Ta-Verhältnis und der daraus resultierenden Phasenzusammensetzung zusammen. Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme der oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben (siehe Abbildung 17) zeigt, dass $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ vorrangig Ta_2O_5 und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ bildet, während bei $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ die Bildung von HfO_2 und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ nachgewiesen wird. Diese signifikanten Unterschiede in der ausgebildeten Mikrostruktur lassen sich mithilfe des 2019 von McCormack et al. [154] veröffentlichten HfO_2 - Ta_2O_5 -Phasendiagramms erklären (siehe Abbildung 18). Die Reduzierung des Hf/Ta-Verhältnis von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ zu $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ führt zu einer Erhöhung des Anteils an Ta_2O_5 und einer Verringerung des $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ -Anteils, was durch die Röntgendiffraktogramme verifiziert wird. Die Diffraktogramme von $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ zeigen bei beiden Auslagerungstemperaturen die Bildung von Ta_2O_5 , während $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ bei 1200°C lediglich $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ bildet (siehe Abbildung 17 a) und b)).

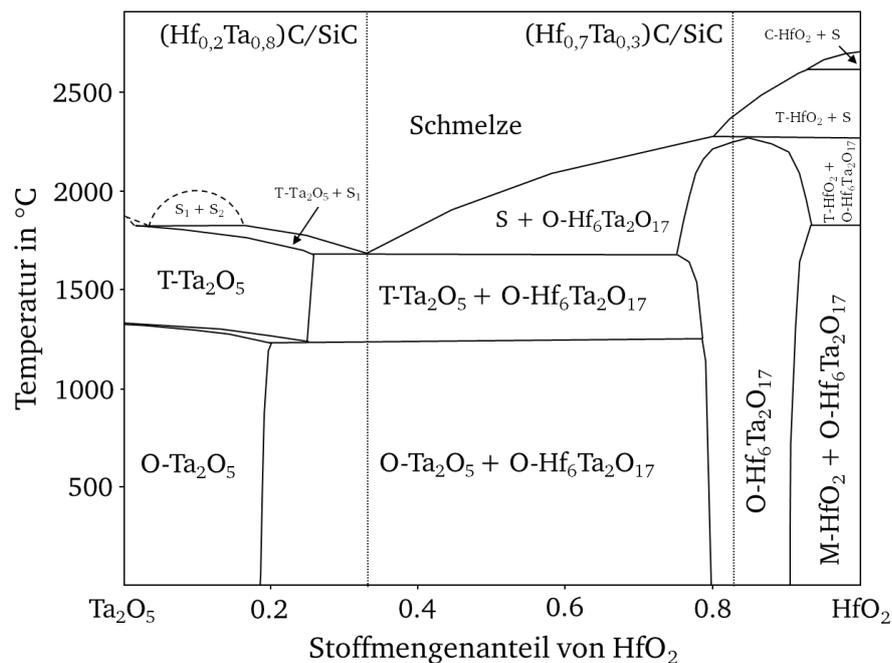


Abbildung 18: Schematische Darstellung des HfO_2 - Ta_2O_5 -Phasendiagramms nach McCormack et al. [154].

Hf₆Ta₂O₁₇ spielt eine positive Rolle hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit, was sich bereits in zahlreichen Untersuchungen zeigte [39, 40, 150, 155–162]. Beispielsweise untersuchten Yang et al. [156] das Oxidationsverhalten von Hf-Ta-Legierungen mit variierenden Hf/Ta-Verhältnissen, welche für 10 Minuten bei 1500 °C in Laborluft ausgelagert wurden. Sie ermittelten die höchste Oxidationsbeständigkeit bei einer Hf-26,7 At.-% Ta-Legierung, welche eine kompakte reine äußere Hf₆Ta₂O₁₇-Schicht ausbildete [156]. Legierungen mit einem höheren Anteil an Hf (Ta) bildeten zusätzlich HfO₂ (Ta₂O₅) innerhalb der äußeren Oxidschicht [156].

Der positive Einfluss von Hf₆Ta₂O₁₇ auf das Oxidationsverhalten beruht dabei auf mehreren Faktoren. Zum einen zeigt Hf₆Ta₂O₁₇, im Gegensatz zu Ta₂O₅, keinen Phasenübergang bis zu einer Temperatur von 2244 °C [154] und damit auch keine Volumenänderung, die das Oxidationsverhalten negativ beeinflussen könnte (siehe Kapitel 4.5.3). Zudem weist Hf₆Ta₂O₁₇ eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (1,62 W/(m·K) bei 1500 °C [163] bis 2,89 W/(m·K) bei 1200 °C [164]) und eine scheinbar niedrige Diffusivität für Sauerstoff [39, 40, 156, 157] auf. Neben dem positiven Einfluss auf das Oxidationsverhalten zeigt Hf₆Ta₂O₁₇ eine hohe Beständigkeit gegenüber dem Angriff durch Calcium-Magnesium-Alumo-Silikaten (CMAS) [165–168] und vielversprechende mechanische Eigenschaften [165, 169], was es insgesamt zu einem potentiellen Kandidaten für Wärmedämmschichten und korrosionsstabile Schutzschichten macht [162, 163, 165, 166, 169–174].

Der erhöhte Phasenanteil an Ta₂O₅ bei (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC beeinflusst das Oxidationsverhalten in zweierlei Hinsicht. Neben der erhöhten Massenzunahme aufgrund der Ta₂O₅-Bildung im Vergleich zur Bildung von HfO₂ oder SiO₂ (siehe Kapitel 4.5.1), ist auch die beobachtete verstärkte Rissbildung bei (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11) auf diese Phase zurückzuführen, was im folgenden Kapitel 4.5.3 näher erläutert wird. Die ausgebildeten Risse erleichtern die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und erklären somit die erhöhte Massenzunahme und verstärkte innere Oxidation von (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC insbesondere bei 1200 °C (siehe Abbildung 8).

Zudem zeigt der Vergleich der 50 h- und 100 h-Messungen der Materialien (siehe Abbildung 8), dass sich insbesondere bei den Messungen mit einer Auslagerungstemperatur von 1200 °C signifikante Schwankungen in der oberflächenspezifischen Massenzunahme für dasselbe Material ergeben. Auch dieses Verhalten liegt speziell bei (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC in der beobachteten Rissbildung begründet. Eine weitere Erklärung ist die kleine Probengröße in dieser Arbeit, welche einen verhältnismäßig größeren Einfluss der Probenkanten auf das Oxidationsverhalten zur Folge hat [175, 176].

4.5.3 Rissbildung

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte eine erhöhte Rissneigung für (Hf_{0,2}Ta_{0,8})C/SiC im Vergleich zu den beiden anderen Materialien festgestellt werden (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11). Es können sowohl mikroskopische als auch makroskopische Risse festgestellt werden. Die verstärkte

Rissbildung bei $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ ist, wie bereits in Kapitel 4.5.2 erwähnt, auf dessen erhöhten Phasenanteil an Ta_2O_5 zurückzuführen. Ta_2O_5 beeinflusst die Rissbildung in dreierlei Hinsicht.

Erstens geht die Oxidation von TaC zu Ta_2O_5 mit einer starken Volumenausdehnung einher, was die Bildung von Rissen initiieren kann. Die Berechnung des Pilling-Bedworth-Verhältnis liefert Indikationen für die Volumenausdehnung einer Phase. Das Pilling-Bedworth-Verhältnis der Oxidation von TaC beträgt 2,00 (Oxidation von Ta = 2,47) und ist somit signifikant höher als jenes der Oxidation von HfC mit 1,39 (Oxidation von Hf = 1,62). Die Volumenausdehnung der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen während der Oxidation stellt eine Erklärung für die gemessene verringerte Porosität der chemisch modifizierten Proben nach der Auslagerung dar (siehe Kapitel 4.5.1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine erhöhte Ta_2O_5 -Bildung zu einer Rissinitiierung aufgrund der Volumenausdehnung während der Oxidation führt. Die gebildeten Risse stellen dabei Wege für eine erleichterte Einwärtsdiffusion von Sauerstoff dar, was auch eine Erklärung für die erhöhte innere Oxidation von $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ bei 1200 °C ist.

Zweitens erfährt Ta_2O_5 neben der Volumenzunahme während der Oxidation eine weitere Volumenveränderung aufgrund einer Phasenumwandlung bei ≈ 1360 °C von orthorhombischen $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ zu tetragonalen $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$. McCormack et al. [154] ermittelten mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Methode eine Schrumpfung des molaren Volumens von -2,32 % für diese Phasenumwandlung, was bei einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C zusätzlich Risse beim Abkühlen initiieren kann. Zudem errechneten sie eine Differenz im molaren Volumen von -25,24 % zwischen O- Ta_2O_5 und O- $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$, während die Differenz zwischen O- $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ und M- HfO_2 lediglich 3,07 % beträgt.

Drittens spielt neben der Volumenänderung von Ta_2O_5 auch das thermische Ausdehnungsverhalten der Phasen eine Rolle bei der Rissbildung. In einer im Jahr 2023 erschienen Studie stellten Nisar et al. [155] mittels Feld-Aktivierten Sinterns verdichtete Proben aus HfO_2 - und Ta_2O_5 -Pulver her. Nachdem die Proben für bis zu drei Minuten mit einem Plasmastrahl beaufschlagt wurden, konnten Risse in 50 Vol.% HfO_2 -50 Vol.% Ta_2O_5 und 70 Vol.% HfO_2 -30 Vol.% Ta_2O_5 Proben festgestellt werden. Sie führten die beobachtete Rissbildung auf das Wärmeausdehnungsverhalten von Ta_2O_5 zurück [155]. Aufgrund der großen Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Ta_2O_5 ($\approx 3 \cdot 10^{-6}$ 1/K – $4 \cdot 10^{-6}$ 1/K [177–179]) und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ($9,06 \cdot 10^{-6}$ 1/K bei 1500 °C [163]) entstehen Druckspannungen an der Grenzfläche der beiden Phasen, welche zur Rissbildung führen können [155]. Auf der anderen Seite ist die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Ta_2O_5 zu SiC ($5,1 \cdot 10^{-6}$ 1/K [180, 181]) und SiO_2 ($0,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K – $4,1 \cdot 10^{-6}$ 1/K [182, 183]) geringer als jene von $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ und den beiden Phasen, was für eine geringere Rissneigung an den Grenzflächen von Ta_2O_5 und SiC bzw. SiO_2 und eine höhere Rissneigung an den Grenzflächen von $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ und SiC bzw. SiO_2 spricht. Das Wärmeausdehnungsverhalten ist insbesondere für das Verhalten bei zyklischen Beanspruchungen und während eines schnellen Abkühlens von Bedeutung. Jedoch konnten bei den durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit keine Auffälligkeiten

ten in der Abkühlphase der Messungen festgestellt werden. Im Hinblick auf eine Anwendung als Schutzschicht im Hochtemperaturumfeld ist die Untersuchung der Materialien in zyklischen Oxidationstests von großem Interesse und somit ein Ansatz für zukünftige Arbeiten.

Der negative Einfluss von Ta_2O_5 zeigt sich auch bei der Untersuchung von anderen Systemen mit der Zusammensetzung $A_6B_2O_{17}$. Eine Studie von Liu et al. [173] untersucht den Einfluss des Ta_2O_5 -Gehalts auf die Eigenschaften von $Zr_6Ta_2O_{17}$ -Wärmedämmschichten. Dafür wurden $Zr_6Ta_2O_{17}$ -Pulver mit unterschiedlichen Ta_2O_5 -Gehalten hergestellt und im Anschluss auf ein konventionelles Wärmedämmschichtsystem (Ni-Basis-Superlegierungen + NiCoCrAlY Haftvermittlerschicht + YSZ-Wärmedämmschicht) mittels atmosphärischen Plasmaspritzen appliziert. Die Untersuchungen zeigten eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Oxidationsbeständigkeit in isothermen und zyklischen Versuchen der $Zr_6Ta_2O_{17}$ -Schicht mit Verringerung des Ta_2O_5 -Gehaltes [173].

4.5.4 Innere Oxidation von $(Hf_xTa_{1-x})C/SiC$

Im folgenden Abschnitt wird die beobachtete innere Oxidation der chemisch modifizierten $(Hf_xTa_{1-x})C/SiC$ -Proben diskutiert (siehe Abbildung 13 und Abbildung A 6). Auf die festgestellte innere Oxidation von SiC wurde in Kapitel 4.5.1 näher eingegangen. Die REM, TEM und ESMA-Untersuchungen geben Aufschluss über die mikrostrukturelle Entwicklung der inneren Oxidation. Die Elementverteilungen zeigen, dass eine erhöhte Sauerstoffkonzentration an den Grenzflächen der ehemaligen Pulverpartikel und der β -SiC Sinterhalse vorherrscht (siehe Abbildung 14, Abbildung A 7, Abbildung A 10 und Abbildung A 11). In diesen Bereichen befinden sich auch die vergrößerten $(Hf_xTa_{1-x})C$ -Ausscheidungen (siehe Kapitel 4.4.1) [147, 184]. Die Elementverteilungen zeigen zudem eine Überlagerung von O, Hf und Ta (siehe Abbildung A 11), was darauf schließen lässt, dass der Großteil der inneren Oxidation auf die Oxidation der $(Hf_xTa_{1-x})C$ -Ausscheidungen zurückzuführen ist. Dies lässt sich mit thermodynamischen Überlegungen zum Oxidationsverhalten von HfC und TaC erklären.

In Abbildung 19 ist das mittels FactSage [137] berechnete Ellingham-Diagramm der Phasen der untersuchten Materialien dargestellt. Es ist ersichtlich, dass es sich bei Ta_2O_5 und HfO_2 um sehr stabile Oxide handelt, deren Bildung exergonisch ist und thermodynamisch stark bevorzugt wird. Dies bedeutet, dass eine sehr starke Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks durch die gebildete äußere Oxidschicht notwendig ist, um die Oxidation von HfC und TaC bei den gewählten Auslagerungstemperaturen zu unterdrücken. Die BSE-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX- bzw. ESMA-Elementverteilungen der oxidierten Proben zeigen nach 50 h die Bildung einer $\approx 0,5 \mu m$ (1200 °C) bis $\approx 0,9 \mu m$ (1400 °C) dünnen Si-basierten äußeren Oxidschicht, in die auch $(Hf,Ta)O$ eingebaut sind (siehe Abbildung A 7 bis Abbildung A 11). Die Schichtdicke der gebildeten Oxidschicht und somit deren Wachstumskinetik scheint nicht ausreichend, um eine effektive Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zu gewährleisten und die Oxidation der $(Hf_xTa_{1-x})C$ -Ausscheidungen zu verhindern. Dies erklärt das signifikante Ausmaß an innerer Oxidation insbesondere bei 1200 °C (siehe Abbildung 13 a), c) und e)). Zudem

liegt die freie Enthalpie der SiO_2 -Bildung höher als jene der HfO_2 -Bildung (siehe Abbildung 19). Dies bedeutet, dass die Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes durch eine SiO_2 -Deckschicht nicht ausreicht, um HfO_2 -Bildung zu verhindern.

Das Ellingham-Diagramm (siehe Abbildung 19) zeigt auch, dass die freie Enthalpie der SiO_2 -Bildung geringer ist als jene der Ta_2O_5 -Bildung. Jedoch spielen neben der thermodynamischen Betrachtung auch kinetische Aspekte eine zentrale Rolle für die mikrostrukturelle Entwicklung.

Die SiO_2 -Bildung zeigt bei niedrigeren Temperaturen, wie bspw. $1200\text{ }^\circ\text{C}$, eine langsame Kinetik. In den Röntgendiffraktogrammen der bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagerten Proben kann bei keinem der drei Materialien die Bildung von kristallinem SiO_2 nachgewiesen werden (siehe Abbildung 17), was auf die Bildung einer röntgenamorphen Si-C-O-Phase hindeutet. Dies ist bereits ein erster Hinweis auf eine insgesamt langsame Oxidationskinetik für die Bildung einer schützenden SiO_2 -Schicht bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$, was bereits in anderen Untersuchungen beobachtet wurde [39, 40, 56, 89]. Die Reaktionskinetik der Oxidation von HfC und TaC hingegen ist schneller [56] und beginnt bereits im Temperaturbereich von $400\text{ }^\circ\text{C}$ – $800\text{ }^\circ\text{C}$ [150–152], wobei die STA-Messungen in Abbildung 9 bereits auf einen Beginn bei rund $600\text{ }^\circ\text{C}$ hindeuten. Die schnellere Oxidationskinetik erklärt neben den thermodynamischen Rechnungen zusätzlich die beobachtete bevorzugte Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase.

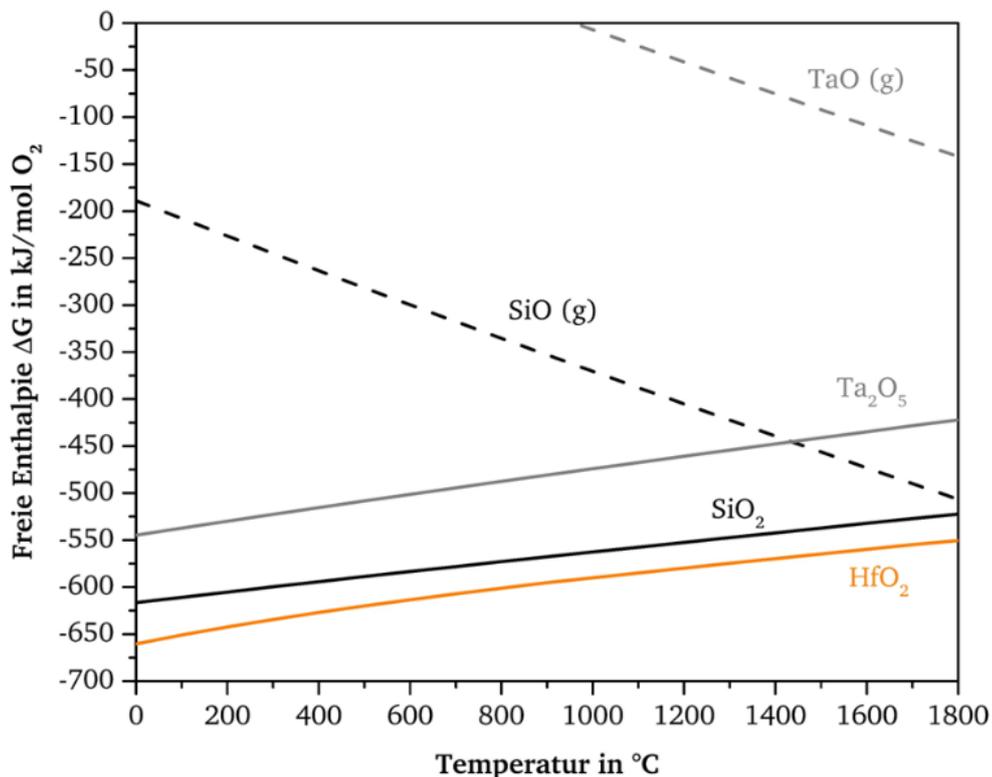


Abbildung 19: Ellingham-Diagramm der freien Enthalpie der Bildung von HfO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , SiO und TaO aus der Reaktion des jeweiligen Carbids (HfC , TaC und SiC) mit 1 mol O_2 .

Vergleicht man das Ausmaß an innerer Oxidation (siehe Abbildung 13) so fällt auf, dass bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ alle drei Materialien ein hohes Maß an innerer Oxidation bis tief in das Grundmaterial aufweisen, während

bei 1400 °C die chemisch modifizierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben eine begrenzte innere Oxidationsschicht ausbilden. Dies kann auf drei Faktoren zurückgeführt werden.

Erstens führt die höhere Auslagerungstemperatur von 1400 °C zu einer Beschleunigung der Geschwindigkeit der SiO_2 -Bildung [89], weshalb sich früher eine schützende Oxidschicht bildet. Bei 1200 °C dauert es hingegen länger, bis sich diese bildet, was mit einer verstärkten Einwärtsdiffusion von Sauerstoff während des Aufheizens und der ersten Stunden der isothermen Auslagerung einhergeht und eine verstärkte innere Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zur Folge hat. Die gemessenen TGA-Kurven in Abbildung 8 unterstreichen dies, da bei 1400 °C eine schnellere Plateau-Bildung zu beobachten ist als bei 1200 °C. Zudem ist die Bildung von kristallinem SiO_2 (Cristobalit), welche in den Röntgendiffraktogrammen der Materialien bei 1400 °C festgestellt werden kann, ein weiteres Zeichen für eine beschleunigte Oxidationskinetik durch die Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C. Untersuchungen von Wen et al. [40] zeigen, dass das Ausmaß an innerer Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben durch eine Voroxidation bei höheren Temperaturen (≥ 1400 °C) und der damit einhergehenden schnelleren Bildung einer schützenden SiO_2 -Deckschicht verringert werden kann, was den Einfluss der Kinetik der SiO_2 -Bildung auf die innere Oxidation der Proben untermauert.

Zweitens erhöht sich gegenüber den 1200 °C-Proben die Schichtdicke der Si-basierten äußeren Oxidschicht von $\approx 0,5 \mu\text{m}$ auf $\approx 0,9 \mu\text{m}$ nach 50 h. Die 80 % dickere Oxidschicht besitzt eine größere Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, dies scheint den Sauerstoffpartialdruck im Grundmaterial auf ein ausreichend niedriges Level zu senken, um die Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zu limitieren. Die Schichtdicke ist jedoch nicht ausreichend, um eine innere Oxidation der Proben zu verhindern. In der Literatur ermittelte Schichtdicken nach einer Auslagerung von reinem (CVD-)SiC für 50 h in Luft bzw. O_2 liegen im Bereich von $0,95 \mu\text{m}$ [89, 153] – $1,18 \mu\text{m}$ [153] (1200 °C) und $1,38 \mu\text{m}$ – $2,40 \mu\text{m}$ [89, 153] (1400 °C). Der Vergleich der Literaturwerte mit den in dieser Arbeit gemessenen Schichtdicken zeigt, dass die Oxidschichten der polymerabgeleiteten Proben dünner sind. Die gebildete Deckschicht besitzt somit eine geringere Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, was auch die beobachtete innere Oxidation der SiC-Phase (siehe Abbildung A 9 und Abbildung A 10) der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben erklärt (siehe Kapitel 4.5.2). Der Einbau von $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ sollte sich jedoch aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften dieser Phase (siehe Kapitel 4.5.2) positiv auf die Barrierewirkung der Oxidschicht auswirken.

Drittens ist die höhere Viskosität von SiO_2 bei 1400 °C ein Faktor für das verbesserte Oxidationsverhalten bei der höheren Auslagerungstemperatur [56, 185]. Die höhere Viskosität kann das Ausheilen von Schichtfehlern wie beispielsweise Rissen erleichtern und somit die Barrierewirkung der Oxidschicht erhöhen.

Alles in allem scheint die gebildete äußere und innere Oxidschicht eine effektive Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zu besitzen, was sich in der Plateau-Bildung mit einer sehr geringen Massenänderung und im Vergleich der Schichtdicke der inneren und äußeren Oxidschicht bei

1400 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zeigt (siehe Abbildung 13 und Abbildung A 6). Die innere Oxidschicht erhöhte sich um lediglich rund 29 % $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ und 18 % $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ trotz einer Verdopplung der Auslagerungszeit von 50 h auf 100 h bei 1400 °C. Für die äußere Oxidschicht konnte eine Erhöhung von $\approx 0,9 \mu\text{m}$ nach 50 h auf $\approx 0,9 - 1,2 \mu\text{m}$ nach 100 h bei 1400 °C festgestellt werden.

4.5.5 TaC-Bildung

Neben der Kristallisation von SiO_2 bildet der Nachweis von TaC einen weiteren signifikanten Unterschied zwischen den Röntgendiffraktogrammen der chemisch modifizierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach einer Auslagerung bei 1200 °C und 1400 °C (siehe Abbildung 17 a) und b)). Beide Materialien zeigen für TaC charakteristische Reflexe nach einer Auslagerung bei 1400 °C, welche nach einer Auslagerung bei 1200 °C nicht detektiert werden können. Die höhere Reflexintensität bei $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ im Vergleich zu $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ deutet auf einen höheren Gehalt an TaC für dieses Material hin. Die Ergebnisse werden durch die Untersuchungen von Wen et al. [39, 40] bestätigt.

In dem Röntgendiffraktogramm von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ wird neben der Bildung von TaC auch HfO_2 nach einer Auslagerung bei 1400 °C nachgewiesen. Die Reflexe der beiden Phasen zeigen sich nach einer Auslagerung bei 1200 °C nicht. Dies zeigt sich auch in den von Wen et al. [39, 40] aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$. Die Autoren führten dies auf eine Reduktion von entstehenden Ta_2O_5 mit an Ta-verarmten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ zurück, was die Bildung von HfO_2 zur Folge habe (siehe Reaktion 4.6). Die Ta-Verarmung der Mischcarbide erfolge dabei durch eine selektive Oxidation von Ta aufgrund einer schnelleren Oxidationskinetik von Ta im Vergleich zu Hf [39, 40].



Jedoch erscheint diese Erklärung insgesamt unter Berücksichtigung der genutzten Versuchsparameter in dieser Arbeit eher abwegig. Die thermodynamischen Berechnungen in Kapitel 4.5.4 zeigen, dass die Oxidation von HfC gegenüber jener von TaC thermodynamisch bevorzugt wird (siehe Abbildung 19). Des Weiteren ist die Auslagerungszeit mit 50 h bzw. 100 h sehr lang und die isotherme Auslagerungstemperatur mit 1200 °C bzw. 1400 °C sehr hoch, weshalb kinetische Aspekte der Oxidationsreaktion von Ta und Hf eine untergeordnete Rolle für die Mikrostruktur der Proben nach der Auslagerung spielen. Eine zweite mögliche Erklärung für den Nachweis von TaC nach einer Auslagerung bei 1400 °C könnte in der selektiven Oxidation von Hf und somit an einer Hf-Verarmung der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Mischcarbide liegen. Die Hf-verarmten Mischcarbide würden zu einer Reflexverschiebung hin zu TaC führen. Dies würde auch die höhere Reflexintensität für das Material mit einem geringeren Hf/Ta-Verhältnis $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ erklären.

Untersuchungen des Oxidationsverhaltens von hochentropischen Carbiden und Diboriden aus Elementen der Nebengruppen IV und V von Backman et al. [186, 187] unterstützen dies. Sie nutzten eine knochenförmige Probengeometrie, um die Proben elektrisch mittels Widerstandsheizen bei 1700 °C für 5 Minuten in 1 Vol.-% O₂ zu untersuchen. Die Autoren beobachteten eine selektive Oxidation der Elemente der Nebengruppe V (Hf, Zr und Ti), was zu einer Anreicherung des Grundmaterials mit Nb und Ta führte. Die selektive Oxidation erfolgte dabei in der Reihenfolge der thermodynamischen Stabilität der jeweiligen Oxide [187].

Auch Oxidationsexperimente von Yang et al. [156] an Hf-Ta-Legierungen bei 1500 °C für 10 Minuten in Laborluft zeigen eine selektive Oxidation von Hf. In einem ersten Schritt bilden sich α -HfO-Ausscheidungen und eine Ta-reiche β -Phase bleibt zurück. Mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck oxidieren die α -HfO-Ausscheidungen zu monoklinen HfO₂. [156]

Die selektive Oxidation von Hf würde auch die Beobachtung erklären, dass HfO₂ lediglich nach der Auslagerung bei 1400 °C bei (Hf_{0,7}Ta_{0,3})C/SiC und nicht nach 1200 °C nachgewiesen werden kann. Die verbesserte Barrierewirkung der Oxidschicht bei der erhöhten Auslagerungstemperatur führt zu einer Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks im Grundmaterial, welche stark genug zu sein scheint, um die Ta₂O₅-Bildung zu unterdrücken. Das Ellingham-Diagramm (siehe Abbildung 19) unterstützt dies, da die freie Enthalpie der Ta₂O₅-Bildung höher liegt als jene der SiO₂-Bildung. Es kommt somit zur Bildung des thermodynamisch stabileren HfO₂, was Ta-reiche (Hf_xTa_{1-x})C-Ausscheidungen zurücklässt. Bei 1200 °C scheint die Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes nicht stark genug, um die Ta₂O₅-Bildung zu unterdrücken. Bei dem Material mit einem höheren Hf/Ta-Verhältnis reagiert das gebildete HfO₂ mit dem überschüssigen Ta₂O₅ zu Hf₆Ta₂O₁₇, weshalb hier keine HfO₂-Phase bei 1400 °C nachgewiesen werden kann.

4.6 Zusammenfassung

Polymerabgeleitete (Hf_xTa_{1-x})C/SiC-Nanokompositen wurde bei 1200 °C und 1400 °C für bis zu 100 h in synthetischer Luft ausgelagert. Die erzielten Ergebnisse bieten interessante Einblicke in das Oxidationsverhalten:

- Die chemische Modifikation des Polycarbosilan-basierten Präkursoren mit Hf und Ta führt zu einer signifikanten Verringerung der anfänglichen Massenabnahme der Proben aufgrund der Bildung von CO und CO₂. Dies konnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Erstens wird der Masseverlust zusätzlich durch eine zeitgleiche Massenzunahme aufgrund der Oxidation der (Hf_xTa_{1-x})C-Ausscheidungen überlagert, was auch den Beginn des Masseverlustes hin zu höheren Temperaturen verschiebt. Und zweitens führt die chemische Modifikation des Präkursors zu einer Verringerung der Porosität der Proben, was

sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit auswirkt und dadurch auch die Oxidation der freien Kohlenstoffphase verringert. Es kann somit auch eine verbesserte Verdichtung der modifizierten Materialien unter den genutzten Verdichtungsparametern festgestellt werden.

- Der Oxidationsmechanismus der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben wird von zwei Effekten maßgeblich bestimmt: Zum einen die bevorzugte Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen, deren Oxide (HfO_2 , Ta_2O_5 und $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$) eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Es reicht daher bereits ein niedriger Sauerstoffpartialdruck aus, um die Oxidation der nanoskaligen Carbidausscheidungen zu initiieren. Zum anderen die Oxidationskinetik von SiO_2 bei den gewählten Auslagerungstemperaturen 1200 °C und 1400 °C. Bei 1200 °C ist die SiO_2 -Bildung nicht schnell genug, um eine schützende äußere Oxidschicht auszubilden. Die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff wird dadurch nicht auf ein ausreichendes Maß reduziert, um die Oxidation der Carbide zu verhindern. Dies erklärt die signifikante innere Oxidation bei dieser Auslagerungstemperatur. Bei 1400 °C hingegen führt die schnellere Bildung einer dickeren SiO_2 -Schicht zu einer Begrenzung der inneren Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen.
- Das Hf/Ta-Verhältnis besitzt einen signifikanten Einfluss auf das beobachtete Oxidationsverhalten. $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ mit einem höheren Hf/Ta-Verhältnis bildet im Vergleich zu $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ einen höheren Anteil an $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ und einen verringerten Phasenanteil an Ta_2O_5 aus. Dabei besitzt Ta_2O_5 einen negativen Einfluss auf das Oxidationsverhalten, da es aufgrund von großen Volumenänderungen während der Oxidation Spannungen und somit Rissbildung initiieren kann. Dies erklärt insbesondere die beobachtete Rissbildung und die größere Massenzunahme von $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ während der Auslagerung bei 1200 °C. $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ hingegen zeigt keine Phasenumwandlung im Temperaturbereich bis 2000 °C. Die Untersuchungen zeigen, dass es in die Si-basierte Oxidschicht eingebaut ist, was die Permeabilität für Sauerstoff verringert und zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit beiträgt.

Alles in allem konnten interessante Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der chemischen Modifikation mit Hf und Ta auf das Oxidationsverhalten von Si-basierten Polycarbosilanen gewonnen werden. Die Erkenntnisse helfen dabei die Oxidationsbeständigkeit von Si-basierte PDC-NCs hinsichtlich der Anwendung als Wärmedämmschichten, korrosionsstabile Schutzschichten oder Matrixmaterial von Faserverbundwerkstoffen im Hochtemperaturumfeld weiter zu optimieren.

5.1 Genehmigung

Der Großteil der Ergebnisse in diesem Kapitel wurde bereits in Quelle [188] veröffentlicht. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus der im Journal Surface and Coatings Technology publizierten Veröffentlichung „Polymer-derived SiAlOC coating to improve the high-temperature resistance of chromium“ (Jahrgang 474, Artikelnummer 130049, 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130049. Copyright Surface and Coatings Technology publiziert durch Elsevier B.V.) verwendet und teilweise adaptiert. Mit Genehmigung der Autoren N.-C. Petry, M. Bik, L. Wilk, R. Swadźba, A. S. Ulrich, M. Sitarz, M. Lepple, M. C. Galetz.

5.2 Literaturübersicht

Das Tauchbeschichtungsverfahren (entweder mittels Sol-Gel-Verfahren oder über flüssige Single-Source-Präkursoren) ist ein einfacher und vielseitiger Prozess, welcher einige Vorteile gegenüber anderen Verfahren wie der Kathodenzerstäubung oder der Rotationsbeschichtung besitzt. Zu diesen Vorteilen gehören eine kurze Prozessdauer und eine hohe Flexibilität aufgrund der Möglichkeit die Beschichtung von komplex geformten Bauteilen in einem Beschichtungsdurchgang durchzuführen, da es sich um keinen Sichtlinienprozess handelt. [14, 28]

Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie einer hohen Temperatur- und Kriechbeständigkeit, stellen Siliciumoxycarbid-Gläser und -Glaskeramiken (SiOC) vielversprechende Materialien für die Anwendungen im Hochtemperaturumfeld dar [29]. SiOC-Beschichtungen wurden mittels Tauchbeschichtung bereits auf verschiedensten Substratwerkstoffen erfolgreich appliziert wie beispielsweise ferritische Hochtemperatur-Edelstähle für die Anwendung in Festoxidbrennstoffzellen [189], TiAl [190] oder SiC-Fasern [191]. Auch hier lassen sich durch eine chemische Modifikation die Eigenschaften der SiOC-Gläser weiter verbessern. Der Einbau von Al in SiOC-Gläser durch die elektrophile Substitution von Al^{3+} im Sol-Gel-Prozess führt zu einer weiteren Erhöhung der Phasenstabilität und damit Unterdrückung der Kristallisation auf bis zu 1500 °C in inerten Atmosphären. Dies ist auf die Unterdrückung der carbothermischen Reduktion aufgrund eines geringeren Kohlenstoffgehalts zurückzuführen [192–195]. Zudem erleichtert der Einbau von Al^{3+} die Glasbildung, was eine homogenere Mikrostruktur zur Folge hat und somit vorteilhaft für die Anwendung als Beschichtung ist [194, 196].

Eine 2022 erschienene Arbeit von Bik et al. [197] illustriert mögliche Einsatzgebiete von SiAlOC-Beschichtungen und deren Vorteile gegenüber SiOC. Sie beschichteten den ferritischen Edelstahl Crofer 22 APU (VDM Metals) und testeten den Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit bei 800 °C für eine Auslagerungszeit von 500 h [197]. Es wurde festgestellt, dass die SiAlOC-Beschichtung im Vergleich zu SiOC [189] zu einer stärkeren Unterdrückung der Auswärtsdiffusion von Cr^{3+} führte, was auf eine Einbindung der Cr^{3+} -Kationen innerhalb der SiAlOC-Schicht zurückgeführt wurde [197].

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, stellen Refraktärmetalle und deren Legierungen vielversprechende Alternativen zu Ni-Basis-Superlegierungen für beispielsweise den Einsatz im Hochtemperaturbereich von Gasturbinen dar. Potenzielle Kandidaten aus der Klasse der Refraktärmetalle sind Chrom und dessen Legierungen. Chrom besitzt im Vergleich zu Ni-basierten Werkstoffen eine attraktive Kombination von Materialeigenschaften, wie eine niedrige Dichte ($7,15 \text{ g/cm}^3$), einen hohen Schmelzpunkt (1907 °C) und eine hohe thermische Leitfähigkeit ($93,7 \text{ W/(m·K)}$) [70, 198, 199]. Dem Einsatz von Chrom und dessen Legierungen als Strukturmaterial für Hochtemperaturanwendungen stehen noch einige Herausforderungen im Weg. Zu den größten Herausforderungen gehören die geringe Duktilität bei Raumtemperatur, welche durch eine Erhöhung der Reinheit (Reduzierung des Gehalts an N, O, C, S und H) verbessert werden kann [199–201], das Nitrierungsverhalten bei Temperaturen über 900 °C [70, 202] und die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen über 1000 °C , welche aufgrund von Abplatzungen und Verformungen der schnell wachsenden Cr_2O_3 -Schicht und der Bildung von volatilen CrO_3 abnimmt [202–206]. Insbesondere das Nitrierungs- und das Oxidationsverhalten können durch die Applikation von Si-basierten Schutzschichten verbessert werden [30]. Dies zeigen die Untersuchungen von Ulrich et al. [30], welche auf Cr mittels Rotationsbeschichtung eine SiHfBCN-Schicht applizierten und den Einfluss auf das Oxidations- und Nitrierungsverhalten bei 1050 °C in synthetischer Luft untersuchten. Sie stellten eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit und eine verringerte Cr_2N -Bildung durch die Beschichtung fest, was zum Teil auch dem „Reactive Element Effect“ [207–210] durch den Einbau von Hf in den Single-Source-Präkursor zugeschrieben wurde. [30]

Das Ziel dieser Untersuchungen war es den Einfluss von SiAlOC-Schichten auf das Oxidations- und Nitrierungsverhalten von Cr zu beleuchten. Dafür wurden Cr-Substrate mittels Tauchbeschichtung und der Sol-Gel-Methode mit SiAlOC beschichtet und für bis zu 100 h bei 950 °C bzw. 1050 °C ausgelagert. Wie bereits ausgeführt, handelt es sich hierbei um einen kritischen Temperaturbereich für Cr hinsichtlich der Oxidation und der Cr_2N -Bildung. Durch die Kombination von Si-basierten Schutzschichten auf dem Refraktärmetall Chrom, stellen die Untersuchungen eine interessante Studie für mögliche zukünftige Hochtemperatur-Materialsysteme dar.

5.3 Versuchsdurchführung

5.3.1 Probenherstellung

Pulvermetallurgisch hergestelltes Chrom (99,95 Gew.-%, Plansee SE, Reutte, Österreich) wurde mittels Drahterodieren parallel in quaderförmige Proben (ca. $15 \times 7 \times 4 \text{ mm}$) getrennt. Zusätzlich wurden die Proben noch mit einer Bohrung mit $1,5 \text{ mm}$ Durchmesser versehen. Die Probenherstellung der Cr-Substrate wurde durch Heinrich Kopietz, Jano Bender und Yvonne Hohmann in der Werkstatt des DECHEMA-Forschungsinstituts in Frankfurt am Main durchgeführt.

Die Synthese und Applikation der SiAlOC-Glasschichten auf den Cr-Substraten wurde durch Dr. inż. Maciej Bik, Zofia Kucia und Łukasz Wilk in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maciej Sitarz an der AGH University of Science and Technology in Krakau durchgeführt.

Die SiAlOC-Schichten wurden über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Als siliciumorganische Ausgangsverbindungen wurden Triethoxymethylsilan (TMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) und Diethoxydimethylsilan (DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) verwendet. Zum Einbau der Al^{3+} -Kationen wurde Aluminium-tri-sec-butoxid (ALTb, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$, 97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) genutzt. Alle drei Komponenten wurden im Stoffmengenverhältnis TMS:DMS:ALTb von 2:1:0,15 gemischt. Zusätzlich wurde Acetylaceton (AcAcH, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) als Komplexbildner im Stoffmengenverhältnis ALTb:AcAcH 4:1 zugegeben. In einem ersten Schritt wurde die Lösung zur Copolymerisation mittels Magnetrührer für 30 min vermischt. Im Anschluss wurde 1-molare Salzsäure mit Wasser auf einen pH-Wert von 4,5 verdünnt und der Lösung zugegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur verrührt, um die Hydrolyse einzuleiten. Das erhaltene transparente gelbliche Sol wurde mittels Tauchbeschichtung auf die Cr-Substrate aufgebracht. Zur Vorbereitung auf die Schichtapplikation wurden die Cr-Substrate von allen Seiten per Hand mit SiC-Papier (ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) geschliffen. Es wurde SiC Papier mit einer Korngröße von $15 \mu\text{m}$ (P1200) verwendet, wobei dieses auf einem rotierenden Drehteller (LaboPol-21, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) montiert war. Im Anschluss wurden die Proben für jeweils 15 min in Ethanol und Aceton gereinigt. Zur Beschichtung wurden die Proben an einem Faden in ein Becherglas mit dem Sol für 60 s vollständig eingetaucht und mit einer Geschwindigkeit von 5 cm/min aus dem Sol gezogen. Es wurden zwei Beschichtungsdurchgänge durchgeführt mit einer Pause von 15 min zwischen den beiden Durchgängen. Abschließend wurden die Proben für eine Woche bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und im Anschluss bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon (99,9999 % Reinheit, Argon 6.0, L'Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) für 30 Minuten pyrolysiert. Dabei wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min und eine Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min genutzt. Die beschichteten Cr-Substrate werden im Folgenden als Cr/SiAlOC-Proben bezeichnet. Nähere Information zu sowohl der Herstellung und Charakterisierung von SiAlOC als auch dem Beschichtungsprozess sind in den Quellen [194, 196] zu finden.

Neben den beschichteten Proben wurden auch Pulverpresslinge untersucht, um die Wechselwirkungen zwischen Cr und SiAlOC besser zu verstehen. Dafür wurde Cr-Pulver (99 % Reinheit, -325 mesh, $< 44 \mu\text{m}$, Thermo Fisher GmbH, Kandel, Deutschland) mit pulverförmigen SiAlOC-Xerogel im Masseverhältnis Cr:SiAlOC von 2:1 gemischt. Zur Herstellung des SiAlOC-Xerogels wurde das verbliebene SiAlOC-Sol in einer Petri-Schale bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Woche im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss wurde das Xerogel in einem Achat-Mörser zerrieben. Die Pulvermischung wurde in ein Presswerkzeug (5 mm Presswerkzeug mit Pressstiften aus Hartmetall, Maassen GmbH, Reutlingen, Deutschland) unter

einem Druck von 4 t zu einem Pulverpressling in Tablettenform verdichtet (5 mm Durchmesser, ca. 1-2 mm Dicke). Im Anschluss wurden die Presslinge in Al₂O₃-Schiffchen (KYOCERA Fineceramics Europe GmbH, Mannheim, Deutschland) platziert und in einem horizontalen Rohrofen mit den identischen Parametern wie die beschichteten Proben in Ar (99.999 % Reinheit, Argon 5.0, L’Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) pyrolysiert. Sowohl während der Pyrolyse der beschichteten Proben als auch während der Pyrolyse der Presslinge wurde ein Al₂O₃-Schiffchen mit Ti-Spänen vor die Probe platziert, um Sauerstoffverunreinigungen abzufangen. Der Ofen wurde 12 h vor dem Start mit einer Ar-Fluss von 6 l/h gefüllt. Der Durchfluss blieb während der Pyrolyse konstant. Die Proben werden im Folgenden als Cr/SiAlOC-Presslinge bezeichnet.

Es wurden makroskopische Bilder der Proben vor und nach der Auslagerung mittels eines mit einer Kamera (DMC 2900, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) ausgestatteten Stereomikroskop (MZ16 A, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) aufgenommen. Die Probenoberfläche wurde anhand der Auswertung der Bilder vor der Auslagerung mit der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] (ImageJ, National Institutes of Health, Rockville Pike, USA) gemessen.

5.3.2 Thermoanalyse

Die Massenänderung der beschichteten Proben als auch der Presslinge wurde mithilfe von thermogravimetrischen Analysen untersucht. Dabei kam die in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Thermowaage zum Einsatz, wobei sich der Aufbau als auch der Einbau der Proben nicht von dem im Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorgehen unterscheidet.

Es wurden isotherme Auslagerungen bei 950 °C für 50 h und 1050 °C für 12 h, 50 h und 100 h in synthetischer Luft (79,5 Vol.-% N₂ / 20,5 Vol.-% O₂, ALPHAGAZ 1, L’Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) durchgeführt. Es wurden zwei Cr/SiAlOC-Proben für 50 h bei 950 °C und insgesamt drei Proben bei 1050 °C ausgelagert (jeweils eine Probe für eine Auslagerungszeit von 12 h, 50 h und 100 h). Nach dem Einbau in die Thermowaage fand ein Auspendeln und Fluten des verwendeten Al₂O₃-Rohres mit synthetischer Luft für mindestens 12 h unter Raumtemperatur und konstanten Gasfluss von 4 l/h (entspricht einer Fließgeschwindigkeit 9,4 cm/min im genutzten Ofenrohr) statt. Die Atmosphäre und der Gasfluss wurden über die komplette Messung konstant gehalten. Das Temperaturprogramm bestand aus einem Aufheischritt mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf die jeweilige isotherme Auslagerungstemperatur. Nach Ablauf der gewünschten isothermen Auslagerungszeit erfolgte ein Abkühlschritt auf Raumtemperatur durch Ausschalten des Ofens.

Um die Interaktion zwischen Cr und SiAlOC weiter zu untersuchen, wurden simultane thermische Analysen an Cr/SiAlOC-Presslingen durchgeführt. Die Presslinge wurden in Al₂O₃-Tiegel mit Deckel (Durchmesser 6,8 mm, 85 µl, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) platziert und in einem Gasfluss von 50 ml/min in synthetischer Luft (79,5 Vol.-% N₂ / 20,5 Vol.-% O₂, ALPHAGAZ 1, L’Air Liquide S.A.,

Paris, Frankreich) bei 950 °C bzw. 1050 °C ausgelagert. Es wurde ein TGA-DSC-Sensor (Typ S) verwendet und eine isotherme Auslagerungszeit von 5 h gewählt, wobei das Aufheizen mit 10 K/min erfolgte. Zudem wurde gemörsertes SiAlOC-Xerogel innerhalb der STA mit den identischen Parametern der beschichteten Proben (siehe Kapitel 5.3.1) pyrolysiert (Gasfluss Ar: 50 ml/min), wobei der Ofen vor dem Aufheizen dreimal evakuiert und mit Ar gefüllt wurde. Im direkten Anschluss erfolgte die Auslagerung bei 950 °C bzw. 1050 °C mit den identischen Parametern der Cr/SiAlOC-Presslinge. Das Xerogel-Pulver wurde zwischen Pyrolyse und Oxidation nicht aus dem Gerät entnommen. Zwischen Pyrolyse und Oxidation erfolgte eine Haltephase bei Raumtemperatur für 30 min unter synthetischer Luft (50 ml/min). Als Referenzprobe wurde ein leerer Al₂O₃-Tiegel verwendet. Vor der Messung wurde eine Basislinienmessung mit leeren Referenz- und Proben Tiegel durchgeführt.

5.3.3 Charakterisierung

Zur Untersuchung der Oberfläche der mit einer SiAlOC-Schicht beschichteten Cr-Substrate vor der Auslagerung wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (VERTEX 70v, Bruker Corporation, Billerica, USA) genutzt. Es wurden reflektive Spektren (engl. External Reflection Spectroscopy, ERS) unter Verwendung des „Variable Angle Reflection Accessory“ (Harrick Scientific Products, Inc., New York, USA) aufgenommen. Jedes aufgenommene Spektrum bestand aus 128 Aufnahmedurchgängen mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ in einem Spektralbereich von 4000 cm⁻¹ bis 350 cm⁻¹. Eine beschichtete Probe wurde dreimal vermessen. Im Anschluss wurde der Durchschnitt aus diesen drei Messungen gebildet. Die Messungen wurden zunächst mithilfe der Software OPUS 7.2 (Bruker Corporation, Billerica, USA) um die Basislinie korrigiert und im Anschluss wurde eine Dekonvolution im Spektralbereich von 1250 cm⁻¹ bis 360 cm⁻¹ nach der *Handke*-Methode [211] durchgeführt. Um die Bandenpositionen während der Entfaltung zu bestimmen, wurde der *Levenberg-Marquardt* Algorithmus genutzt mit einer Auswahl an *Gaußsche*- und *Lorentzsche*-Linienformen (Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, RSME = 0,05). Die Position der Banden wurde mittels der Signalspitzenauswahl (Peak Picking Function) bestimmt. Die FT-IR Messungen und Auswertungen wurden von Dr. inż. Maciej Bik, Zofia Kucia und Łukasz Wilk in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maciej Sitarz an der AGH University of Science and Technology in Krakau durchgeführt.

Zur näheren Untersuchung der Oberfläche der Cr/SiAlOC-Proben als auch der Wechselwirkung zwischen Cr und SiAlOC wurde das Raman-Spektrometer alpha 300 M+ (ehemals WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Deutschland) genutzt. Es wurde ein luftgekühlter Festkörperlaser (Wellenlänge 488 nm), ein 600 g/mm Gitter (CCD Detektor, Oxford Instruments PLC, Abingdon, England), ein 100 x Objektiv (Numerische Apertur 0,9) (Epiplan-Neofluar, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) und ein UHTS 300 Spektrograph (ehemals WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Deutschland) verwendet.

Zur Messung wurden einfache Punktmessungen an einer beschichteten Probe vor der Auslagerung durchgeführt. Pro Messpunkt wurden 10 Wiederholungen mit einer Integrationszeit von 20 s in einem Spektralbereich von 200-1800 cm^{-1} durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren wurden gemittelt und im Anschluss um die Basislinie korrigiert.

Zur Erstellung von Querschliffen wurden sowohl die beschichteten und unbeschichteten Proben als auch die Cr/SiAlOC-Presslinge nach der Auslagerung materialographisch präpariert. Das Vorgehen ist in Kapitel 3.3 näher beschrieben.

Die orts aufgelöste Zusammensetzung der Proben wurde mithilfe von konfokaler Raman-Mikroskopie an den angefertigten Querschliffen der ausgelagerten Proben untersucht. In den Querschliffen der ausgelagerten Cr/SiAlOC-Proben wurden Regionen mit unterschiedlichen Dimensionen (20 x 20 μm und 30 x 30 μm) mit einer Auflösung von 1 μm untersucht. Bei den Querschliffen der oxidierten Cr/SiAlOC-Presslingen wurden 20 x 12 μm große Bereiche mit einer Auflösung von 0,5 μm untersucht. Alle Spektren wurden im Spektralbereich zwischen 120 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 3 cm^{-1} und einer Aufnahmezeit von 2 s aufgenommen. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde die Software Control FIVE 5.3 PLUS (ehemals WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Deutschland) genutzt. Die gemessenen Spektren wurden um die Basislinie und mittels CRR-Filter (engl. Cosmic Ray Remover) um den Einfluss von kosmischer Strahlung korrigiert. Im Falle der konfokalen Raman-Mikroskopie wurden die Lage und Breite der charakteristischen Spektralbereiche (beispielsweise die charakteristische Bande bei 555 cm^{-1} für Cr_2O_3) mittels Integrationsfilter bestimmt und zur Erstellung von Phasenverteilungen im gemessenen Messbereich genutzt. Die Messungen und Auswertungen wurden von Dr. inż. Maciej Bik, Zofia Kucia und Łukasz Wilk in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maciej Sitarz an der AGH University of Science and Technology in Krakau durchgeführt.

Die oberflächennahe Phasenzusammensetzung der beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate wurden sowohl vor als auch nach der Auslagerung unter streifendem Einfall (engl. Grazing Incidence Diffraction, GID) unter einem Einstrahlwinkel von 3° gemessen. Es wurde das Röntgendiffraktometer D8 Advance (Bruker Cooperation, Billerica, USA) verwendet. Die Proben wurden auf einer röntgenamorphem Si-Unterlage (Zero Diffraction Plate for XRD sample: 30 x 30 x 2.0 mm, 1sp, Si Crystall, MTI Corporation, Richmond, USA) platziert. Es wurde Cu-K_α Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und ein Ni-Filter zur Filterung der K_β -Strahlung genutzt. Für die Messungen wurde ein Messbereich von 5° bis 50° mit einer Schrittweite von 0,015° und einer Verweildauer von 2 s aufgenommen. Für die Analyse und Auswertung der Diffraktogramme wurde die Software Match! (Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Deutschland) genutzt. Es erfolgte eine Korrektur aller Messungen um den Untergrund, eine Glättung der Messdaten und eine $\text{K}_{\alpha 2}$ -Abtrennung. Die jeweiligen Phasen wurden mittels der PDF-2 1998 Datenbank [149] identifiziert.

Zudem wurden Pulverdiffraktogramme von gemörserten Cr/SiAlOC-Presslingen und SiAlOC-Xerogelpulver nach der Oxidation in der Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission gemessen. Für die Messung

wurden die jeweiligen Pulver in Markröhrchen aus Quarzglas (Durchmesser 0,5 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) gegeben. Das verwendete Diffraktometer (STOE Stadi P, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) ist mit einem MYTHEN 1K Detektor (DECTRIS AG, Baden-Dättwil, Schweiz) ausgestattet. Es wurde in einem Messbereich von 5° bis 62° mit einer Schrittweite von 0,015° und einer Verweildauer von 10 s gemessen. Zudem wurde Cu-K_α-Strahlung genutzt. Die Pulverdiffraktogramme wurden durch Lisa-Marie Wagner am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

Zur Untersuchung der Randschicht und Grenzfläche zwischen Substrat und SiAlOC-Beschichtung der Cr/SiAlOC-Proben vor und nach der Auslagerung wurde das Rasterelektronenmikroskop SU5000 (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan, siehe Kapitel 4.3.3) verwendet. Es wurden Sekundärelektronen- (SE-Aufnahmen) und Rückstreuelektronenaufnahmen (BSE-Aufnahmen) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und ein Arbeitsabstand von 5 mm aufgenommen. Die Oberfläche der Querschliffe wurde mit einer 5-10 nm dicken Kohlenstoffschicht beschichtet (K950X, Emitech Ltd., Laughton, England), um Aufladungseffekte zu verringern. Die Aufnahmen wurden von Melanie Thalheimer am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.

Ausgewählte Querschliffe der mit einer SiAlOC-Beschichtung versehenen Cr-Substrate wurden mittels eines mit einem EDX-Detektor ausgestatteten (Ultim Extreme, Oxford Instruments PLC, Abingdon, England) ultrahochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (SU8600, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) untersucht. Zur Verbesserung der Oberflächenqualität wurde ein Ionenstrahlätzsystem (IM4000plus, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) genutzt. Es wurden sowohl BSE-Aufnahmen als auch SE-Aufnahmen angefertigt. Dafür wurden Beschleunigungsspannungen von 2-3 kV genutzt. Zudem wurden lokale Elementverteilungen ermittelt. Die ultrahochauflösten REM-Aufnahmen und EDX-Messungen wurden von Dr. Robert Steffen von der Hitachi High-Tech Europe GmbH in Krefeld durchgeführt.

Zur Beurteilung der elementaren Zusammensetzung der Randschicht nach der Auslagerung und der Interaktion zwischen Cr und SiAlOC wurden WDX-Messungen an den Querschliffen der ausgelagerten Cr/SiAlOC-Proben und der Cr/SiAlOC-Presslinge durchgeführt. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8100, JEOL Ltd., Akishima, Japan) wurden die Elementkonzentrationen in Rastern unterschiedlicher Größe von 300 x 200 bis 400 x 300 Punktmessungen gemessen. Der Abstand zwischen den Punkten lag im Bereich von 0,08 μm bis 0,6 μm. Zusätzlich wurden BSE-Aufnahmen der untersuchten Flächen aufgenommen. Für die Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV, ein Probenstrom von 30 nA, eine Messzeit von 30 ms pro Pixel und ein Arbeitsabstand von 11 mm genutzt. Zur Elementkalibrierung wurden folgende Standards verwendet: Fe₄N (als Standard für N), Cr₃C₂ (als Standard für C), Al₂O₃ (als Standard für O), Al, Cr und Si. Die Messungen wurden von Dr. Gerald Schmidt am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.

Um die Interaktion zwischen Cr und SiAlOC genauer zu untersuchen, wurde eine Lamelle eines bei 1050 °C oxidierten Cr/SiAlOC-Presslings mittels Ionenfeinstrahlanlage (Quanta 3D 200i Dual Beam,

ehemals FEI, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) angefertigt und mittels TEM untersucht. Die Probe wurde während der Ionendünnung mit Gallium-Ionen durch eine Platin-Lage ($15\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) geschützt. Es wurden sowohl Hellfeld- (BF, engl. Brightfield) als auch hochauflösende annulare Dunkelfeld-Detektoren (engl. High-Angle Annular Dark Field, HAADF) für die Aufnahmen genutzt. Das verwendete Mikroskop (Titan 80-300, ehemals FEI, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) ist ausgestattet mit einem Cs-Korrektor und einem EDAX EDX-Detektor (AMETEK Inc., Berwyn, USA). Zudem wurden Feinbereichsbeugungen genutzt, um die lokale Phasenzusammensetzung zu untersuchen. Die Beschleunigungsspannung während der STEM-Analyse betrug 300 kV. Die Messungen und Auswertungen dieses Absatzes wurden von Dr. inż. Radosław Swadźba des Łukasiewicz Research Network am Upper Silesian Institute of Technology in Gliwice, Polen durchgeführt.

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Charakterisierung der Beschichtung

Um eine bessere Beurteilung des Einflusses der Auslagerungen auf die Mikrostruktur zu ermöglichen, erfolgt zunächst eine Charakterisierung der applizierten SiAlOC-Beschichtung. In Abbildung 20 sind BSE-Aufnahmen eines Querschliffes eines beschichteten Cr-Substrats dargestellt.

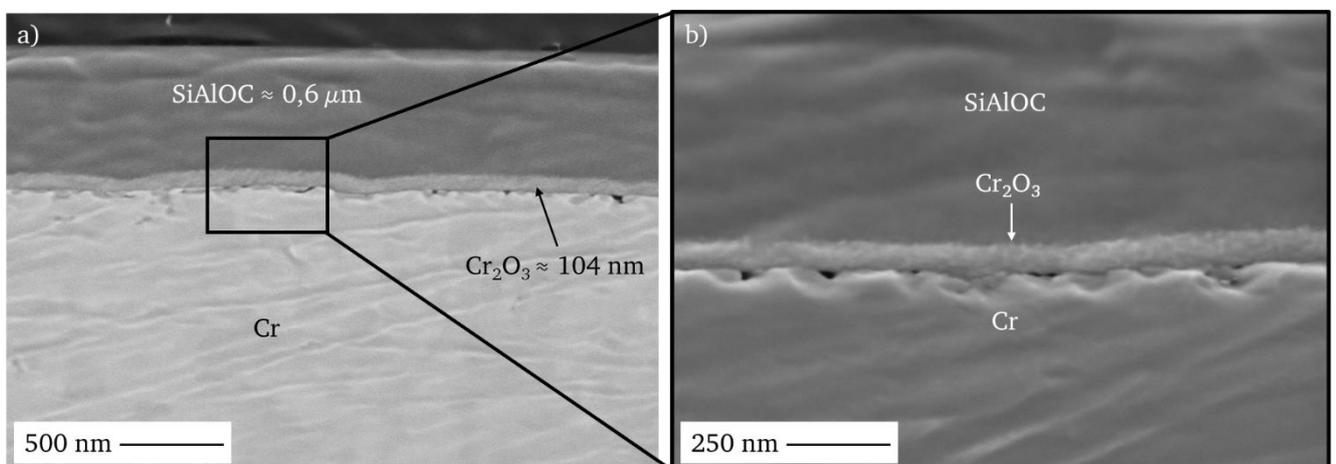


Abbildung 20: a) BSE-Aufnahme eines Querschliffes einer mit SiAlOC beschichteten Cr-Probe nach der Pyrolyse. b) Vergrößerte BSE-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Cr-Substrat und SiAlOC-Beschichtung aus a).

Die aus den Querschliffen ermittelte SiAlOC-Schichtdicke beträgt $644 \pm 100\ \text{nm}$. In der vergrößerten Aufnahme (Abbildung 20 b)) ist deutlich eine zweite Schicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und SiAlOC zu erkennen. Diese ist $104 \pm 40\ \text{nm}$ dick. Das FT-IR-Spektrum (siehe Abbildung A 12) der Oberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats nach der Pyrolyse zeigt das für SiAlOC-Glas charakteristische Spektrum [194, 212, 213] im Fingerprint-Bereich von $1300\ \text{cm}^{-1}$ bis $400\ \text{cm}^{-1}$. Die jeweiligen Banden können auf Bindungen innerhalb des Al-Si-O-Netzwerks und Si-C-Bindungen zurückgeführt werden [197]. Das unter streifendem Einfall gemessene Röntgendiffraktogramm (siehe Abbildung A 13)

einer mit SiAlOC beschichteten Cr-Probe vor der Auslagerung weist einen breiten Reflex mit niedriger Intensität zwischen 10° und 15° auf, welcher erste Hinweise auf die röntgenamorphe Struktur der SiAlOC-Beschichtung gibt [197].

Die gemessenen Raman-Spektren der Oberfläche einer beschichteten Probe vor der Auslagerung (siehe Abbildung 21) zeigen für Cr_2O_3 charakteristische Banden bei 300 , 353 , 555 und 619 cm^{-1} [214, 215]. Dies deutet an, dass es sich bei der zweiten Schicht an der Grenzfläche zwischen Cr und SiAlOC-Beschichtung aus Abbildung 20 um Cr_2O_3 handelt. Dies wird durch die mittels EDX ermittelte Elementverteilung (siehe Abbildung A 14) an der Grenzfläche zwischen SiAlOC-Beschichtung und Cr-Substrat unterstützt, welche das Vorhandensein von Cr und O innerhalb der zweiten Schicht zeigt. Neben Cr_2O_3 zeigt das Raman-Spektrum eine zusätzliche Bande bei 680 cm^{-1} , die CrO_2 zugeordnet werden kann [215]. Die ermittelte T-Bande bei ca. 1200 cm^{-1} kann SiO_3C zugeteilt werden, welches innerhalb des Si-O-Al-Netzwerkes zu finden ist. Die beiden Banden D (ca. 1360 cm^{-1}) und G (ca. 1610 cm^{-1}) sind auf eine sp^2 -hybridisierte freie Kohlenstoffphase [216] zurückzuführen, welche typisch für SiOC-basierte Gläser ist und deren Bezeichnung als „schwarzes Glas“ erklärt [29, 212].

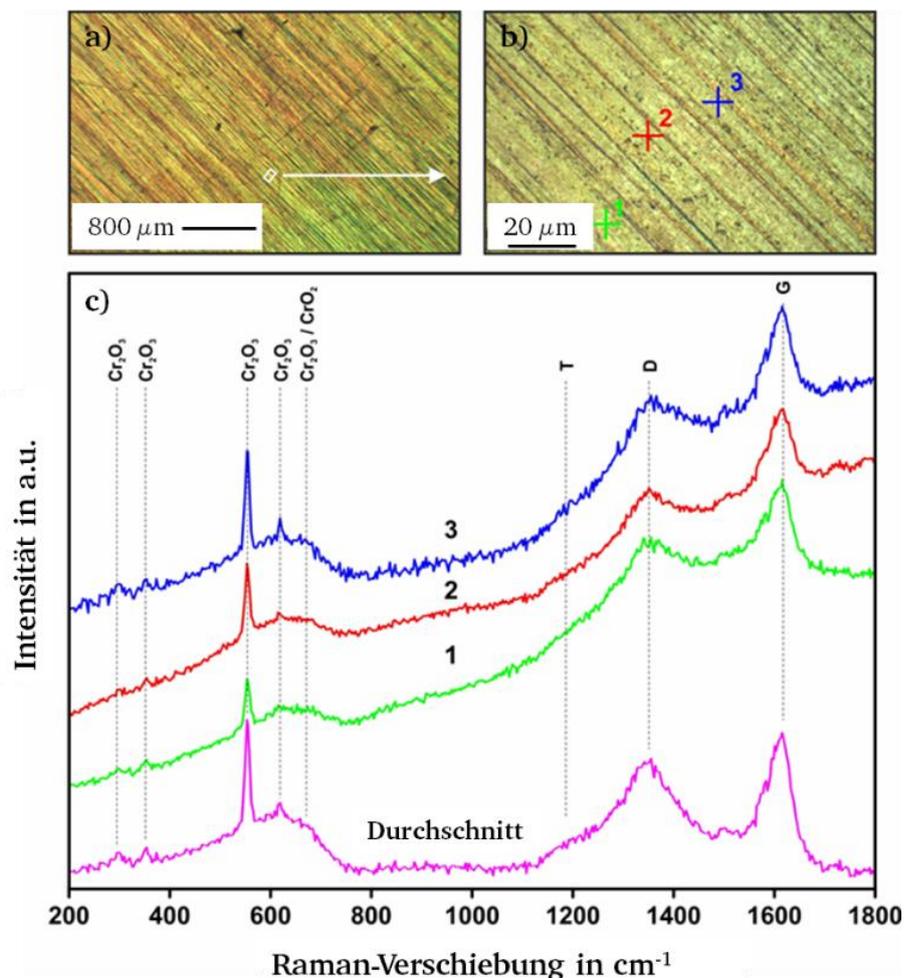


Abbildung 21: a) Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme der Probenoberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats nach der Pyrolyse. b) Vergrößerter Ausschnitt aus a). Kreuze kennzeichnen die Messstellen auf der Probenoberfläche. c) Raman-Spektren der Messpunkte 1-3 und des ermittelten durchschnittlichen Spektrums aus den Messungen 1-3.

5.4.2 Korrosionsverhalten der SiAlOC-beschichteten Cr-Substrate

Für eine erste Beurteilung des Korrosionsverhaltens der beschichteten und unbeschichteten Proben kann die mittels TGA gemessene Massenänderung der Proben während der Auslagerung herangezogen werden. In Abbildung 22 werden die oberflächenspezifischen Massenänderungen der beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate während einer Auslagerung bei 950 °C bzw. 1050 °C für 50 h (siehe Abbildung 22 a)) bzw. 100 h (siehe Abbildung 22 b)) in synthetischer Luft dargestellt. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wird lediglich eine Kurve pro Temperatur bzw. Auslagerungszeit dargestellt. Eine Übersicht über alle Kurven für eine Auslagerungszeit von 50 h findet sich in Abbildung A 15. In Abbildung 22 c) ist ein vergrößerter Bereich mit einer reduzierten Skalierung der Ordinate von Abbildung a) dargestellt. Die Kurve der bei 1050 °C ausgelagerten unbeschichteten Cr-Probe wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit entfernt. Die Kurve der bei 1050 °C ausgelagerten unbeschichteten Cr-Probe wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit entfernt.

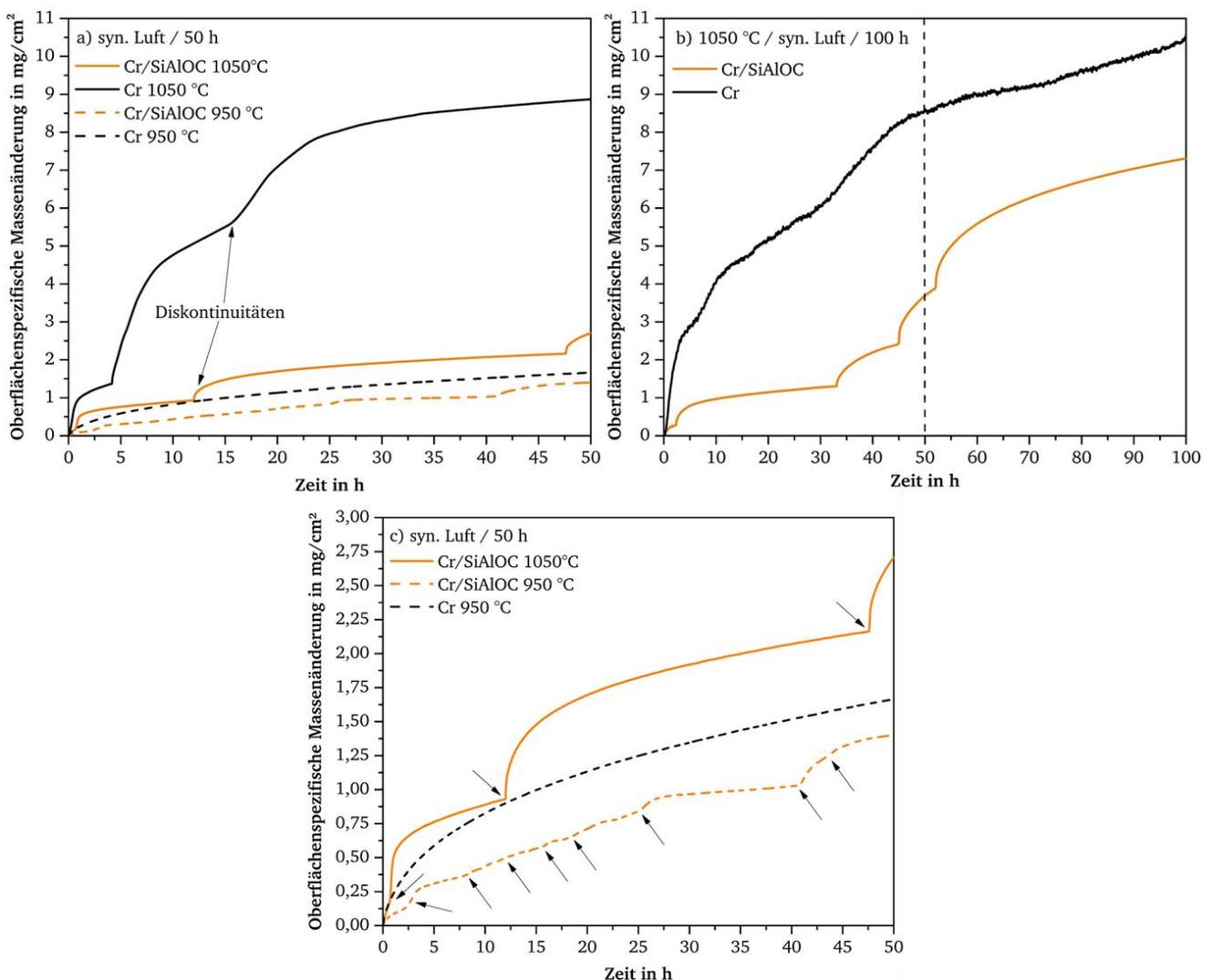


Abbildung 22: Oberflächenspezifische Massenänderung der unbeschichteten und beschichteten Cr-Substrate während der Auslagerung bei 950 °C bzw. 1050 °C für a) 50 h bzw. b) 100 h in synthetischer Luft. In Abbildung c) ist ein vergrößerter Bereich mit einer reduzierten Skalierung der Ordinate von Abbildung a) dargestellt. Die Kurve der bei 1050 °C ausgelagerten unbeschichteten Cr-Probe wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Diskontinuitäten im Kurvenverlauf sind durch Pfeile gekennzeichnet.

In Tabelle 4 sind die mittleren oberflächenspezifischen Massenänderungen der beschichteten und unbeschichteten Proben nach 50 h und 100 h aufgeführt. Die dargestellten Werte wurden mithilfe von zwei Messungen der beschichteten Proben errechnet (zwei Cr/SiAlOC-Proben mit einer Auslagerungszeit von 50 h bei 950 °C und eine Cr/SiAlOC-Probe mit einer Auslagerungszeit von 50 h bei 1050 °C und zusätzlich eine weitere Cr/SiAlOC-Probe mit einer Auslagerungszeit von 100 h bei 1050 °C). Es wurde neben den in dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungen von reinem Cr (jeweils eine Messung von Cr mit einer Auslagerungszeit von 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft) auf veröffentlichte und unveröffentlichte Daten für die oberflächenspezifische Massenänderung von Chrom zurückgegriffen, die im Zusammenhang mit den Arbeiten [66, 124] erhoben wurden. Diese wurden genutzt, um zum einen die mittleren oberflächenspezifischen Massenänderungen (siehe Tabelle 4) für Cr nach einer Auslagerungszeit von 50 h bei 1050 °C zu berechnen und zum anderen eine 100 h-Referenzkurve der oberflächenspezifische Massenänderung darzustellen (siehe Abbildung 22 b)). Es wird die einfache Standardabweichung als Messunsicherheit angegeben.

Auf den ersten Blick zeigt sich, dass sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Proben bei 1050 °C eine höhere Massenzunahme aufweist als bei 950 °C. Die beschichteten Proben zeigen dabei bei beiden Temperaturen eine geringere Massenzunahme als die unbeschichteten Cr-Substrate. Die mittlere oberflächenspezifische Massenzunahme nach einer Auslagerungszeit von 50 h reduziert sich um 24 % (950 °C) bzw. 64 % (1050 °C) durch die SiAlOC-Beschichtung.

Tabelle 4: Mittlere oberflächenspezifische Massenänderung von beschichteten und unbeschichteten Cr-Substraten nach einer Auslagerungszeit von 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.

Auslagerungstemperatur	950 °C		1050 °C	
Auslagerungszeit	50 h		50 h	100 h
Cr	1,7 mg/cm ²	8,9 ± 0,4 mg/cm ²	10,6 mg/cm ²	
Cr/SiAlOC	1,3 ± 0,2 mg/cm ²	3,2 ± 0,5 mg/cm ²	7,3 mg/cm ²	
Reduktion der mittleren oberflächenspezifischen Massenänderung durch die Beschichtung	24 %	64 %	31 %	

Bei einer Temperatur von 1050 °C zeigen die beschichteten und unbeschichteten Proben Breakaway-Oxidationsverhalten mit Diskontinuitäten im Kurvenverlauf. Dies ist eine typische Oxidationskinetik für Auslagerungen von Cr in synthetischer Luft bei dieser Temperatur, wobei die Diskontinuitäten ein Anzeichen für Risse, Verformungen und Abplatzungen der Oxidschicht sind [70, 217]. Auffällig ist, dass die beschichteten Proben bei beiden Temperaturen Breakaway-Oxidationsverhalten aufweisen. Zudem zeigt die Kurve der beschichteten Cr/SiAlOC-Probe bei 950 °C mehr Diskontinuitäten (acht Diskontinuitäten, gekennzeichnet mit Pfeilen), als die Kurve der bei 1050 °C für 50 h ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe (drei Diskontinuitäten). Die für eine doppelt so lange Zeit ausgelagerte beschichtete Probe zeigt eine kleinere oberflächenspezifische Massenzunahme von 7,3 mg/cm² nach 100 h im Vergleich zu der abgebildeten Referenzkurve nach 100 h (10,6 g/cm² [66]). Jedoch verringert sich die Reduktion der

mittleren oberflächenspezifischen Massenänderung durch die Beschichtung von 64 % nach 50 h bei 1050 °C auf 31 %.

5.4.3 Charakterisierung und Entwicklung der Mikrostruktur der Oxidschicht

Makroskopische Aufnahmen der Proben vermitteln einen ersten Eindruck der Korrosionsbeständigkeit der Proben. In Abbildung 23 sind makroskopische Aufnahmen der beschichteten und unbeschichteten Cr-Proben nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C dargestellt. In den Aufnahmen der unbeschichteten Proben ist größtenteils die Oberfläche des Grundmaterials zu sehen, wobei grüne Verfärbungen auf Reste der Cr_2O_3 -Schicht hindeuten. Lediglich an wenigen Stellen sind Reste der Oxidschicht zu finden (siehe Abbildung 23 d)). Das Abplatzen der Oxidschicht findet typischerweise während des Abkühlens statt, was durch die TGA-Kurven (Abbildung 22) unterstützt wird, da keine Masseverluste während der isothermen Auslagerung festzustellen sind. Im Vergleich dazu kann für die beschichteten Proben eine signifikant verbesserte Schichthaftung der Oxidschicht festgestellt werden, was auch eine makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten beschichteten Cr/SiAlOC-Probe zeigt (siehe Abbildung A 16). Bei beiden Versuchstemperaturen sind größere Bereiche mit Oxidschicht erkennbar, wobei jedoch insbesondere die 1050 °C-Probe Bereiche mit Schichtabplatzungen und Risse in der Oxidschicht aufweist.

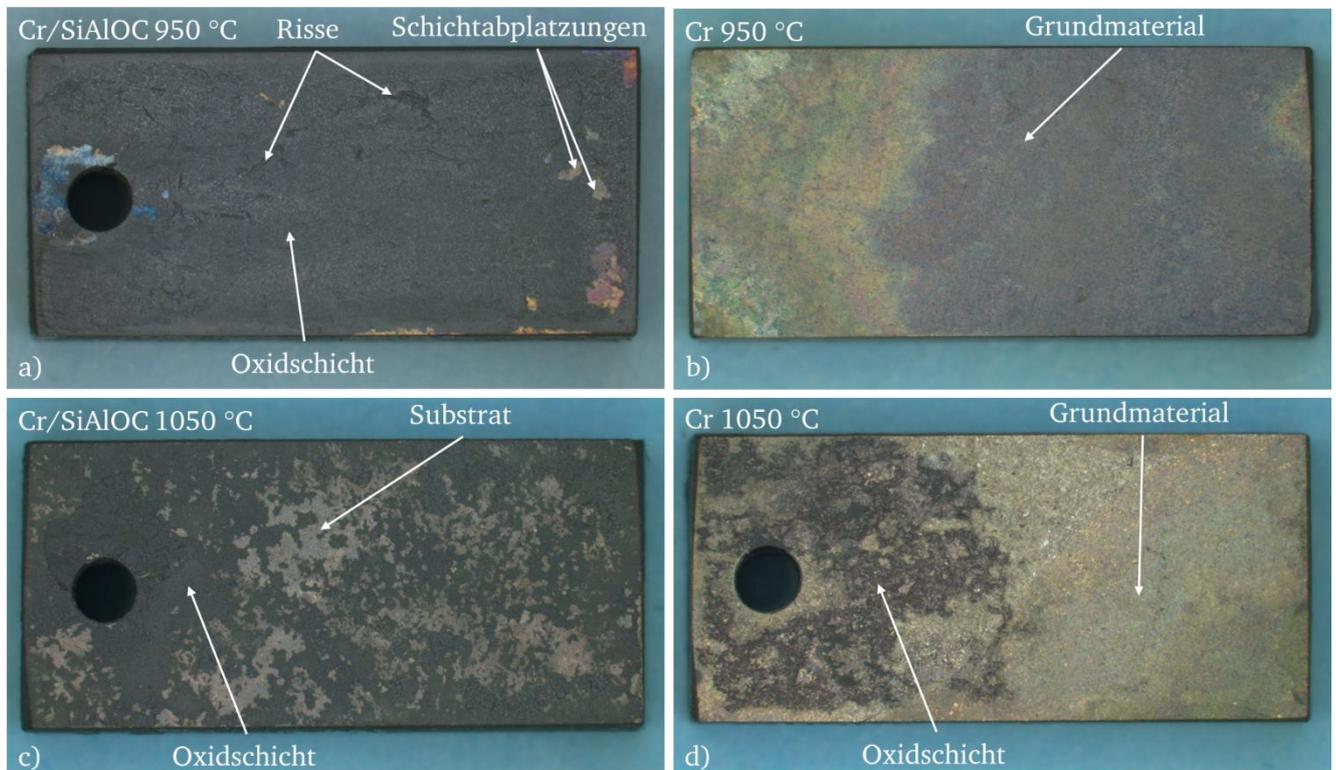


Abbildung 23: Makroskopische Aufnahmen der SiAlOC beschichteten (a) und c)) und unbeschichteten Cr-Substrate (b) und d)) nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.

Die in Abbildung 24 a)-d) auf der nächsten Seite gezeigten BSE-Aufnahmen von Querschliffen geben Aufschluss über die Mikrostruktur der Randschicht und der gebildeten Oxidschicht der beschichteten und unbeschichteten Proben nach einer Auslagerungszeit von 50 h. Alle Proben zeigen die Bildung von Cr_2N , was typisch für Cr bei Auslagerungen über 900 °C in N_2 -haltigen Atmosphären ist [70, 124]. Beim Vergleich der beschichteten und unbeschichteten Probe bei 950 °C fällt auf, dass sich bei der beschichteten Probe eine dickere Cr_2N -Schicht ($9 \pm 2\ \mu\text{m}$) ausgebildet hat als bei der unbeschichteten Probe ($< 1\ \mu\text{m}$). Im Gegensatz dazu zeigt die beschichtete Probe nach der Auslagerung bei 1050 °C eine signifikant verringerte Cr_2N -Schichtdicke ($2 \pm 1\ \mu\text{m}$), während die unbeschichtete Probe eine ausgeprägte Cr_2N -Bildung ($75 \pm 5\ \mu\text{m}$) aufweist. Die reduzierte Schichtdicke der Cr_2N -Schicht der beschichteten Cr/SiAlOC-Proben zeigt sich auch bei der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe, welche eine $5,9 \pm 2,1\ \mu\text{m}$ dicke Cr_2N -Schicht aufweist (siehe Abbildung A 17). Die ermittelten Cr_2N -Schichtdicken wurden anhand von mindestens zwei BSE-Aufnahmen an Querschliffen der ausgelagerten Proben ermittelt. Dafür wurden die Schichtdicke an zehn Stellen mithilfe der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] (ImageJ, National Institutes of Health, Rockville Pike, USA) gemessen. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Abbildung A 18) bestätigt.

Ausgehend von der Cr_2N -Schichtdicke kann der prozentuale Anteil der Nitrierung an der gemessenen Massenzunahme der TGA-Versuche errechnet werden. Für die Berechnungen wurde eine Dichte von $6,539\text{ g/cm}^3$ [218, 219] für Cr_2N genutzt. Die Berechnungen dienen lediglich als Abschätzung für den prozentualen Anteil der Massenzunahme, da weitere Faktoren nicht berücksichtigt werden wie beispielsweise der Masseverlust in Folge der Bildung von flüchtigen CrO_3 durch die Oxidation von Cr_2O_3 bei Temperaturen über 1000 °C . Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Für die beiden bei 950 °C ausgelagerten Proben macht die Cr_2N -Bildung $53 \pm 2\%$ der gesamten Massenzunahme nach 50 h Auslagerungszeit aus. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 950 °C auf 1050 °C führt zu einer Reduzierung des Anteils der Nitrierung an der Massenzunahme auf 6% . Eine Verdopplung der Auslagerungszeit auf 100 h bei 1050 °C hat keine signifikante Veränderung des Anteils der Nitrierung an der Massenzunahme der Cr/SiAlOC-Probe zur Folge. Für die reinen Cr-Substrate hingegen macht die Nitrierung 66% der gesamten Massenzunahme aus. Bei 950 °C konnte die Schichtdicke der Cr_2N -Schicht aufgrund der geringen Nitrierung von Cr bei dieser Temperatur nicht ermittelt werden.

Tabelle 5: Prozentualer Anteil der Nitrierung an der gesamten Massenzunahme nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.

Auslagerungstemperatur	950 °C	1050 °C	
	Auslagerungszeit	50 h	100 h
Cr	-	66 %	-
Cr/SiAlOC	$53 \pm 2\%$	6 %	6 %

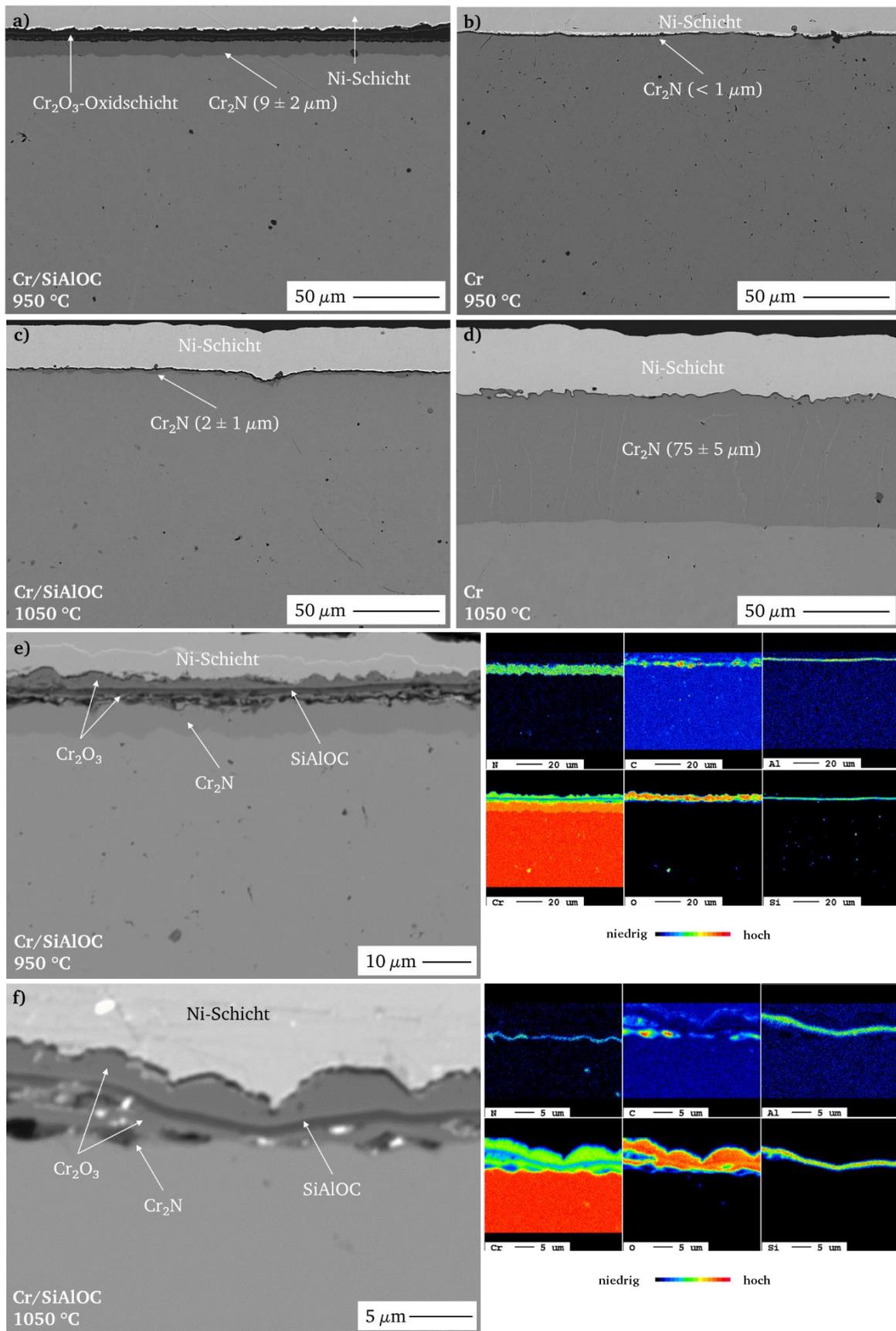


Abbildung 24: BSE-Aufnahmen von Querschliffen der SiAlOC beschichteten (a) und c)) und unbeschichteten Cr-Substrate (b) und d)) nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft. BSE-Aufnahmen und mittels ESMA gemessene Elementverteilungen der für e) 50 h bei 950 °C und f) 12 h bei 1050 °C in synthetischer Luft ausgelagerten beschichteten Proben, ermöglichen ein besseres Verständnis der Interaktion von Beschichtung und Substratmaterial.

Die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht und der Randzone der mit SiAlOC beschichteten Proben wurde anhand von mittels EMSA gemessenen Elementverteilungen beurteilt (siehe Abbildung 24 e) und f)). Die makroskopischen Aufnahmen der beschichteten Proben zeigen, dass in vielen Bereich noch eine Oxidschicht existiert (siehe Abbildung 23). Im Querschliff der beschichteten Probe, welche für 50 h bei 950 °C oxidiert wurde, konnten Bereiche mit einer anhaftenden Oxidschicht gefunden werden. Im Querschliff der für 50 h bei 1050 °C ausgelagerten beschichteten Probe hingegen konnten keine Bereiche mit einer noch vorhandenen Oxidschicht gefunden werden (siehe Abbildung 24 c)). Um eine Untersuchung der gebildeten Oxidschicht bei 1050 °C zu ermöglichen, wurde eine beschichtete Probe für eine kürzere isotherme Auslagerungszeit von 12 h in synthetischer Luft oxidiert. Die kürzere Auslagerungszeit reduziert dabei die Wahrscheinlichkeit von Rissen, Verformungen und Abplatzungen der Oxidschicht, was sich in einer geringeren Anzahl an Diskontinuitäten äußert (siehe Abbildung 22 a)). Die gemessenen Elementverteilungen bei beiden Versuchstemperaturen zeigen eine höhere Konzentration von Cr und O unterhalb und oberhalb der SiAlOC-Beschichtung. Die gebildete Schicht oberhalb der Beschichtung wirkt dabei dichter als jene unterhalb der SiAlOC-Schicht, welche mehr Defekte wie bspw. Risse, Poren und Schichtverformungen aufweist.

Die in Abbildung 24 e) und f) aufgeführten Phasen wurden durch Raman-Mikroskopie an den Querschliffen an vergleichbaren Stellen bestätigt (siehe Abbildung A 19). Es konnten charakteristische Banden für Cr_2O_3 [220] und SiAlOC [196, 197] identifiziert und deren Verteilung visualisiert werden. Ein Unterschied hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung oder der Struktur zwischen der Cr_2O_3 -Schicht ober- und unterhalb der SiAlOC-Schicht konnte nicht festgestellt werden. Cr_2N konnte nicht als Phase ermittelt werden. Nach wie vor gibt es eine sehr geringe Anzahl an Publikationen, welche von einer vermuteten Raman-Streuung an Cr_2N berichten [221]. Die geringe Anzahl an Publikationen spricht vielmehr dafür, dass dessen Gitterschwingungen Raman inaktiv zu sein scheinen.

Abbildung 25 zeigt eine BSE-Aufnahme der SiAlOC-Beschichtung im Querschliff einer Cr/SiAlOC-Probe nach der Auslagerung bei 950 °C für 50 h in synthetischer Luft. Die Betrachtung der SiAlOC-Beschichtung mit höherer Vergrößerung offenbart, dass diese entgegen dem Eindruck aus Abbildung 24 e) und f) nicht homogen ist. Vielmehr zeigen sich länglich geformte Partikel innerhalb der Beschichtung. An der oberen Grenzfläche zwischen Cr_2O_3 und SiAlOC (siehe Abbildung 25 b)) scheinen sich die Partikel an der Cr_2O_3 -Schicht anzuordnen. Die obere Cr_2O_3 -Schicht scheint von dieser Grenzfläche aus zu wachsen. An der unteren Grenzfläche (siehe Abbildung 25 c)) hingegen weisen die Partikel eine eher rundliche Form auf im Vergleich zu den restlichen Partikeln in der SiAlOC-Beschichtung.

Die mittels EDX gemessene Elementverteilung (siehe Abbildung 26) zeigt Cr innerhalb der SiAlOC-Beschichtung. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den Partikeln in Abbildung 25 vermutlich um Cr_2O_3 handelt. Zudem scheinen die Cr_2O_3 -Körner in der oberen Cr_2O_3 -Schicht an der Grenzfläche zur SiAlOC-Beschichtung kleiner zu sein als jene Körner an der Oberfläche. Die Cr_2O_3 -Schicht unterhalb der

SiAlOC-Beschichtung weist mehr Defekte wie beispielsweise Risse, Schichtverformung und Poren auf. Letztere sind mit Einbettmittel gefüllt und weisen daher einen C-Gehalt auf.

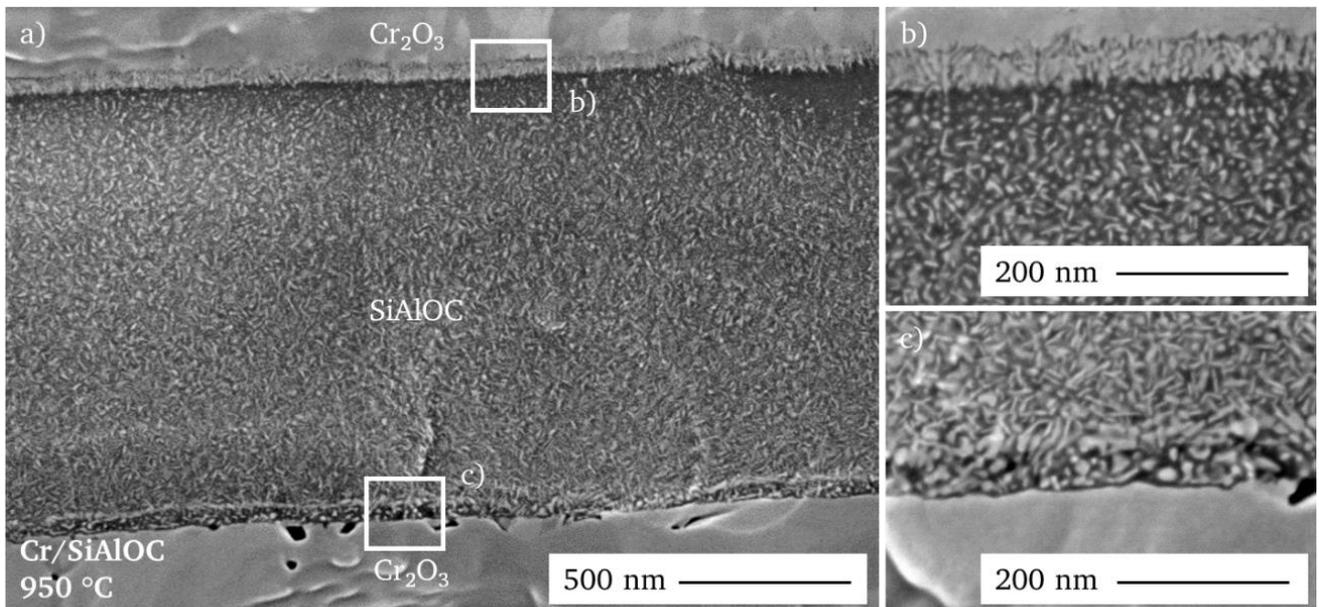


Abbildung 25: a) BSE-Aufnahme der SiAlOC-Beschichtung im Querschliff einer Cr/SiAlOC-Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C in synthetischer Luft. Die vergrößerten Aufnahmen zeigen die Grenzfläche von SiAlOC und der b) oberen und c) der unteren Cr₂O₃-Schicht.

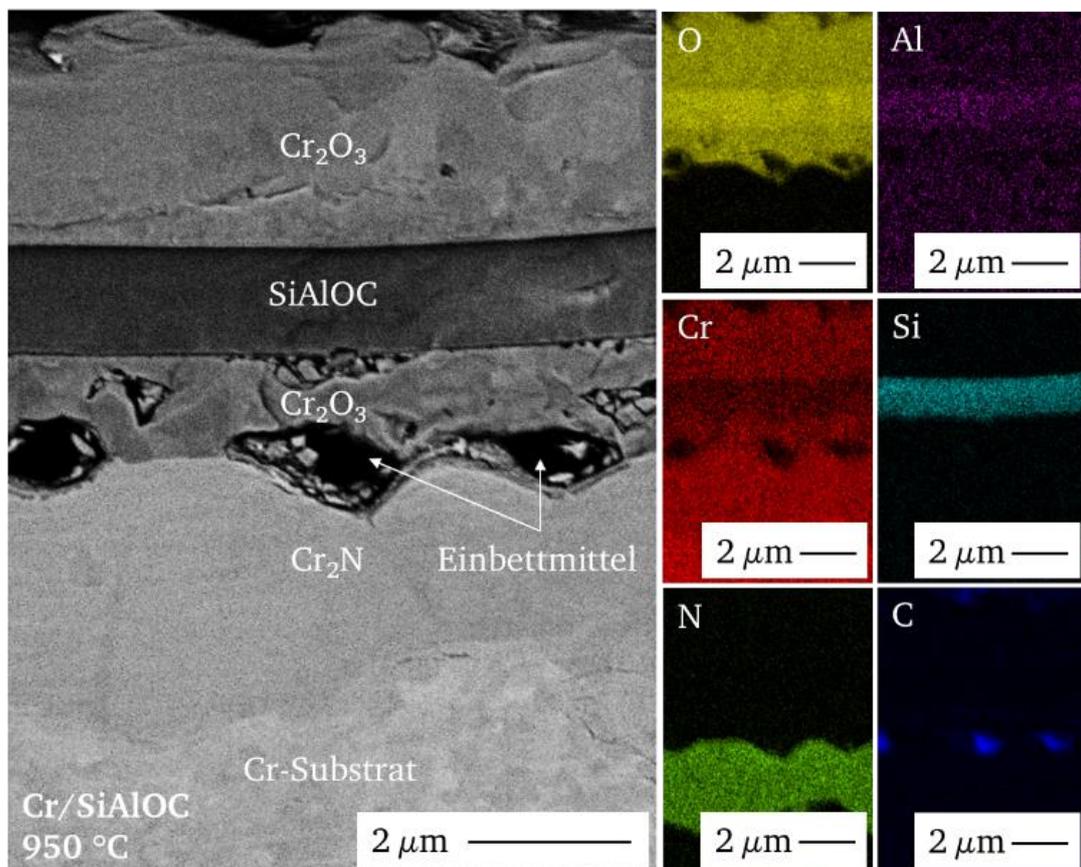


Abbildung 26: Mittels EDX gemessene Elementverteilung der Randschicht und der gebildeten Oxidschicht am Querschliff einer für 50 h bei 950 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe.

5.4.4 Untersuchung der Interaktion zwischen Cr und SiAlOC

Aus den vorausgegangenen ESMA-, Raman- und REM-Untersuchungen (siehe Abbildung 24, Abbildung 25, und Abbildung A 19) wird ersichtlich, dass eine Interaktion zwischen Cr-Substrat und SiAlOC-Beschichtung erfolgt. Diese äußert sich beispielsweise durch die Bildung von Cr_2O_3 unter- und oberhalb der SiAlOC-Schicht. Da die SiAlOC-Schichten sehr dünn sind, wurden Presslinge aus gemörsertem SiAlOC-Xerogel und Cr-Pulver hergestellt. Nach der Pyrolyse weisen die Presslinge eine hohe Porosität auf (siehe Abbildung A 20). Die Cr-Partikel besitzen eine dünne Oxidschicht.

In Abbildung 27 sind BSE-Aufnahmen und mittels ESMA gemessene Elementverteilungen an Querschliffen von ausgelagerten Cr/SiAlOC-Presslingen abgebildet.

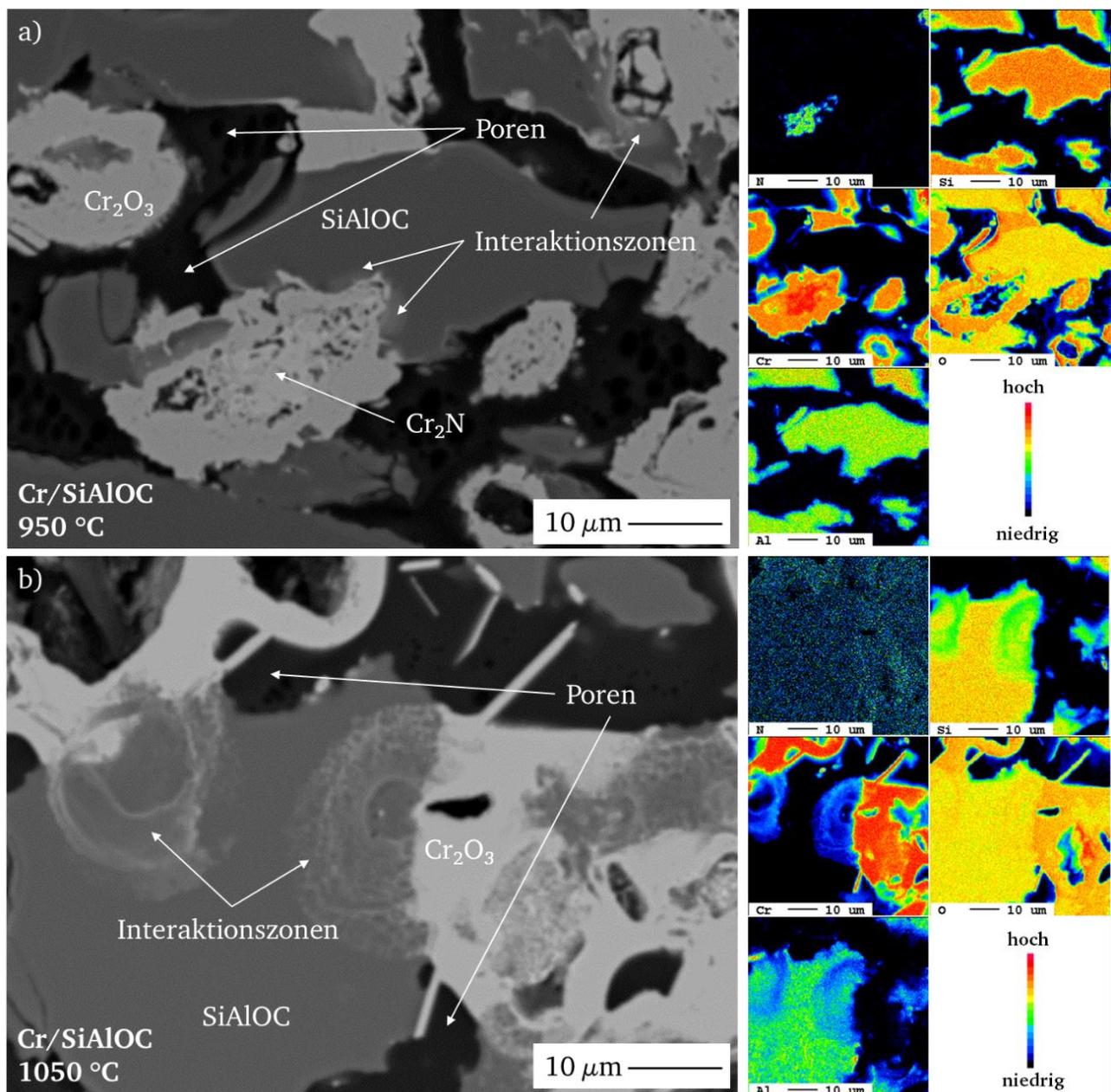


Abbildung 27: Mittels ESMA gemessene Elementverteilungen an Querschliffen der Cr/SiAlOC-Presslinge nach der Auslagerung für 50 h bei a) 950 °C bzw. b) 1050 °C in synthetischer Luft.

Bei der bei 950 °C ausgelagerten Probe konnte N innerhalb eines größeren ehemaligen Cr-Pulverpartikels festgestellt werden, was auf Cr₂N-Bildung hindeutet (siehe Abbildung 27 a)). Während bei der bei 1050 °C ausgelagerten Probe alle Pulverpartikel des Aufnahmebereiches zu Cr₂O₃ oxidieren (siehe Abbildung 27 b)). Die hohe Porosität der Proben erlaubt eine ungehinderte Diffusion von Sauerstoff. Es können Interaktionszonen an Kontaktstellen von Cr₂O₃ und SiAlOC-Partikeln identifiziert werden. Die Betrachtung der Cr-Elementverteilungen führt zu der Vermutung, dass eine Diffusion von Cr in die SiAlOC-Partikel stattfindet.

Zur genaueren Untersuchung der Interaktionszonen wurde eine Lamelle aus dem Querschliff des Cr/SiAlOC-Presslings hergestellt, welcher bei 1050 °C oxidiert wurde. Diese wurde mittels STEM und EDX untersucht (siehe Abbildung 28). Es zeigt sich, dass die in Abbildung 27 homogen erscheinenden SiAlOC-Partikel aus kleineren SiAlOC-Körnern bestehen, welche mehrere Mikrometer groß sind. In den interkristallinen Zwischenräumen zwischen den SiAlOC-Körnern konnte mittels EDX eine erhöhte Cr-Konzentration festgestellt werden (siehe Tabelle 6).

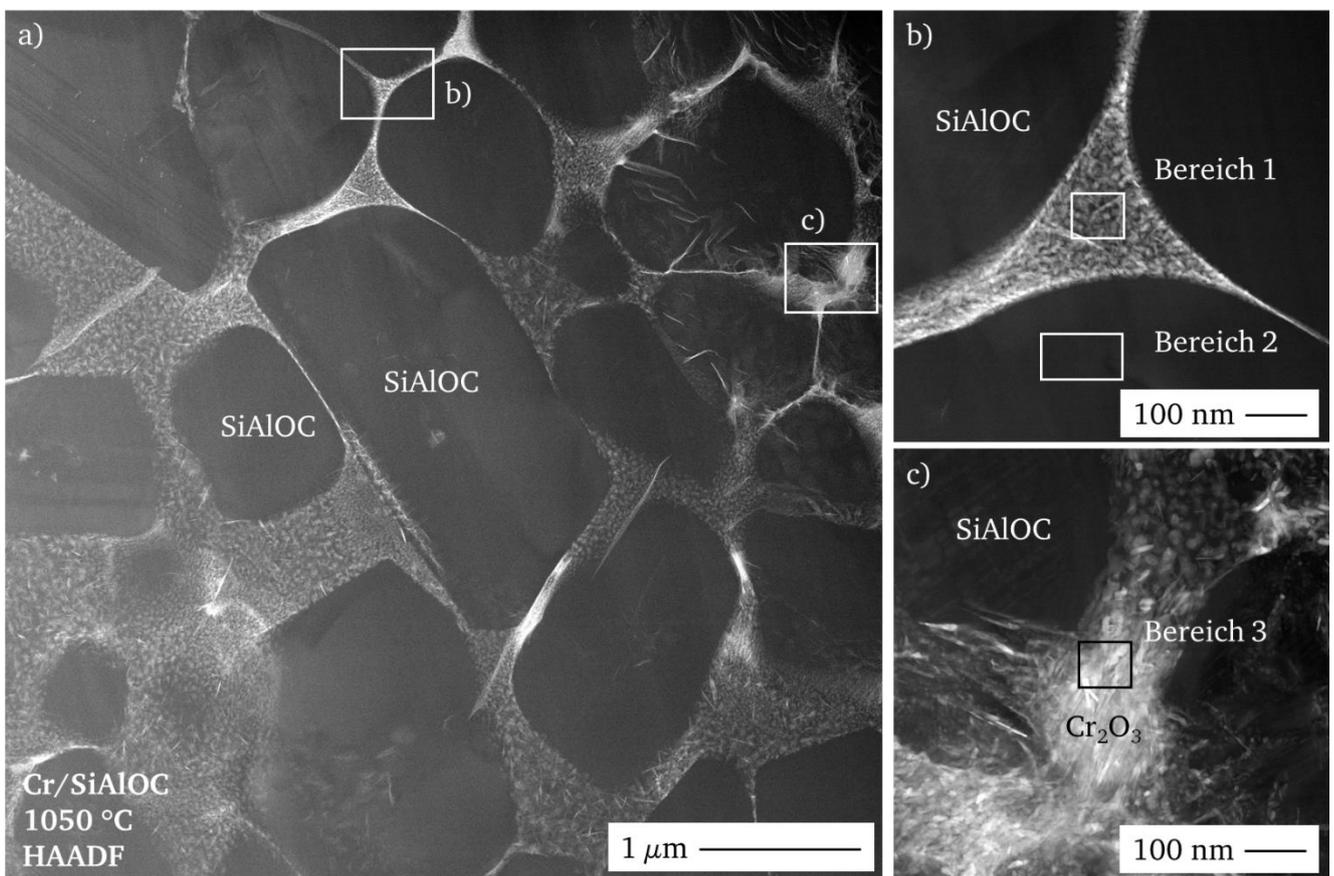


Abbildung 28: a) STEM HAADF Aufnahme im Bereich einer Interaktionszone eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Oxidation für 50 h bei 1050 °C in synthetischer Luft. Es wurden vergrößerte Aufnahmen von interkristallinen Bereichen zwischen den SiAlOC-Körnern gemacht (b) und c)) und zusätzlich die chemische Zusammensetzung in den markierten Bereichen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Mit EDS gemessene elementare Zusammensetzung der in Abbildung 28 b) und c) markierten Bereiche 1-3.

Element	Bereich 1	
	Stoffmengenverhältnis in At.-%	Unsicherheit in At.-%
O	72,0	1,9
Al	2,2	0,4
Si	17,4	0,8
Cr	8,4	0,9
Bereich 2		
O	70,2	2,0
Al	0,6	0,2
Si	29,1	1,2
Cr	0,1	0,2
Bereich 3		
O	75,6	1,7
Al	0,4	0,2
Si	7,0	0,5
Cr	16,9	1,1

Die erhöhte Cr-Konzentration in den interkristallinen Zwischenbereichen zeigt sich auch in zusätzlichen EDX-Messungen innerhalb der Interaktionszone eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Auslagerung bei 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft. Es handelt sich hierbei um Cr₂O₃, was durch hochaufgelöste TEM-Aufnahmen (HREM) mit dazugehörigen Feinbereichsbeugungsbildern bestätigt werden kann (siehe Abbildung A 21). Neben Cr₂O₃ ist auch ein Bereich mit einer erhöhten Al-Konzentration in den interkristallinen Bereichen zwischen den SiAlOC-Körnern erkennbar. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Al₂O₃, was auf eine Phasenaufspaltung von SiAlOC hinweist.

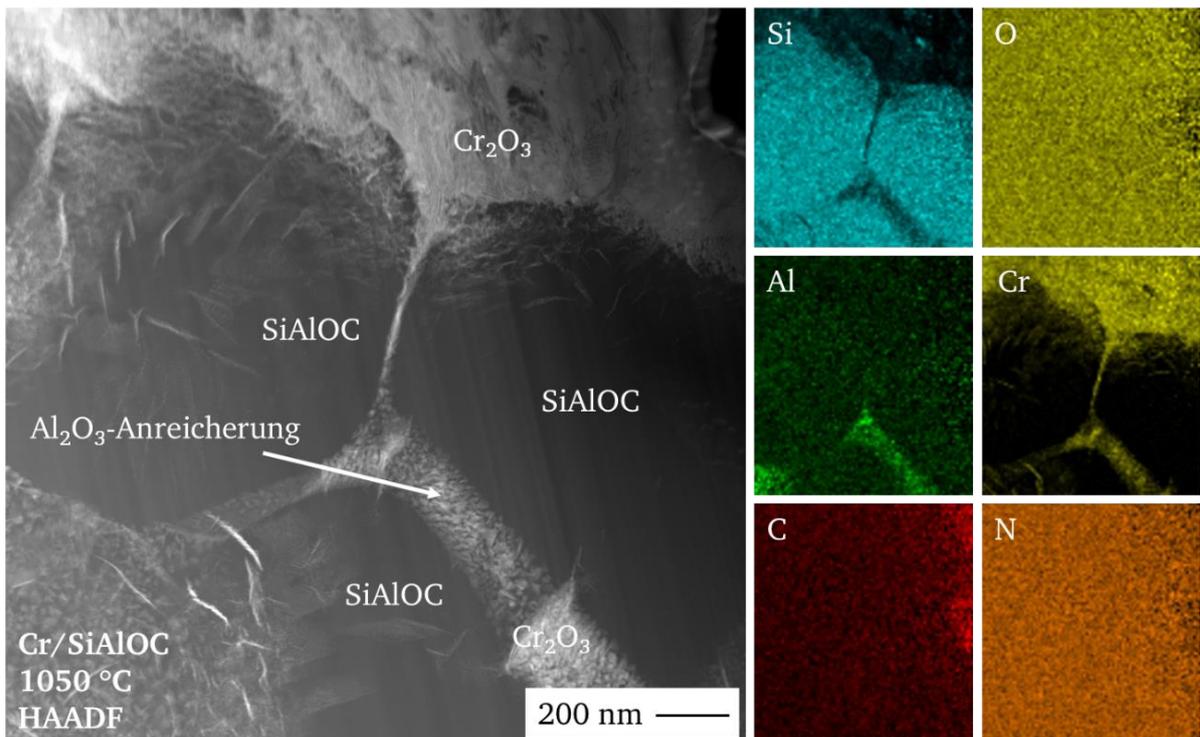


Abbildung 29: Mittles EDX gemessene Elementverteilung innerhalb einer Interaktionszone eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Auslagerung bei 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft.

Neben den TEM-Untersuchungen wurde auch konfokale Raman-Mikroskopie genutzt, um die Interaktionszonen der Cr/SiAlOC-Presslinge zu untersuchen (Abbildung 30). Nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C (siehe Abbildung 30 a)) wird Cr₂O₃ (charakteristische Bande u.a. bei 555 cm⁻¹ [221]) und amorphes SiO₂ (Banden bei 433 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ (D1-Defektbande) und 814 cm⁻¹ [222, 223]) festgestellt. Banden bei 555 cm⁻¹ und 614 cm⁻¹ innerhalb des Spektrums von SiO₂ deuten dabei auf das Vorhandensein von Cr₂O₃ innerhalb des amorphen SiO₂ hin. Nach der Auslagerung für 50 h bei 1050 °C in synthetischer Luft (siehe Abbildung 30 b)) zeigt sich deutlich eine Interaktionszone von SiAlOC und Cr₂O₃. Die Messungen weisen die Präsenz von drei Phasen nach. Neben Cr₂O₃ werden charakteristische Banden des Kohlenstoffs ermittelt (1366 cm⁻¹ und 1595 cm⁻¹ [216]). Bei der ermittelten Kohlenstoffphase handelt es sich um das C-basierte Einbettmittel, welches aufgrund der Präparationstechnik des Vakuumimprägnierens in Poren und Ausbrüchen der Probenoberfläche zu finden ist. Ein signifikanter Unterschied zu den 950-°C-Messungen zeigt sich innerhalb des blau gefärbten Spektrums von SiO₂. Die charakteristischen Banden bei 227 cm⁻¹, 413 cm⁻¹ und 785 cm⁻¹ deuten auf Cristobalit und somit auf eine Kristallisation des amorphen SiO₂ hin. Das am Punkt X gemessene pink gefärbte Spektrum weist charakteristische Banden von Cr₂O₃ und Cristobalit auf.

In Abbildung 31 werden Röntgendiffraktogramme von SiAlOC-Xerogel (siehe Abbildung 31 a)) und gemörserten Cr/SiAlOC-Presslingen (siehe Abbildung 31 b)) nach der Auslagerung bei 950 °C bzw. 1050 °C für 5 h in synthetischer Luft dargestellt. Das DSC-Signal und die dazugehörige prozentuale Massenänderung während der Aufheizphase der simultanen thermischen Analyse der Cr/SiAlOC-Presslinge sind in Abbildung A 22 zu finden. Nach einem anfänglichen Masseverlust erfolgt ab einer Temperatur von ≈ 800 °C eine starke Massenzunahme. Zudem zeigt die Messung des Presslings, welcher bis 1050 °C aufgeheizt wurde, im Temperaturbereich von 950 °C bis 1050 °C einen endothermen Anstieg des DSC-Signals. Die Diffraktogramme wurden in der Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission aufgenommen. Die Diffraktogramme des SiAlOC-Xerogels weisen auf keinen signifikanten Einfluss der Temperatur hin. Bei dem breiten Reflex bei ca. 7° der 950 °C Messung handelt es sich um ein Artefakt der Basislinienkorrektur. Der breite Reflex zwischen 14,5° und 35° deutet auf eine amorphe SiO₂-Phase hin.

Bei den Diffraktogrammen der gemörserten Cr/SiAlOC-Presslinge kann unabhängig von der Temperatur eine identische Phasenzusammensetzung ermittelt werden. In beiden Messungen wird Cr₂O₃, Cr₂N, Cr und SiO₂ festgestellt. Bei näherer Betrachtung zeigen sich jedoch Unterschiede. Bei 950 °C kann ein breiter Reflex zwischen 19,5° und 28° detektiert werden. Es zeigen sich in diesem Bereich scharfe Reflexe von kristallinen SiO₂ (Cristobalit) und Cr₂O₃. Bei 1050 °C hingegen verschwindet dieser verbreiterte Reflex. Zudem werden bei 1050 °C mehr Reflexe der Cr₂N-Phase mit höheren Intensitäten festgestellt. Bei 950 °C wird lediglich ein Reflex bei 42,61° mit einer geringeren Intensität detektiert.

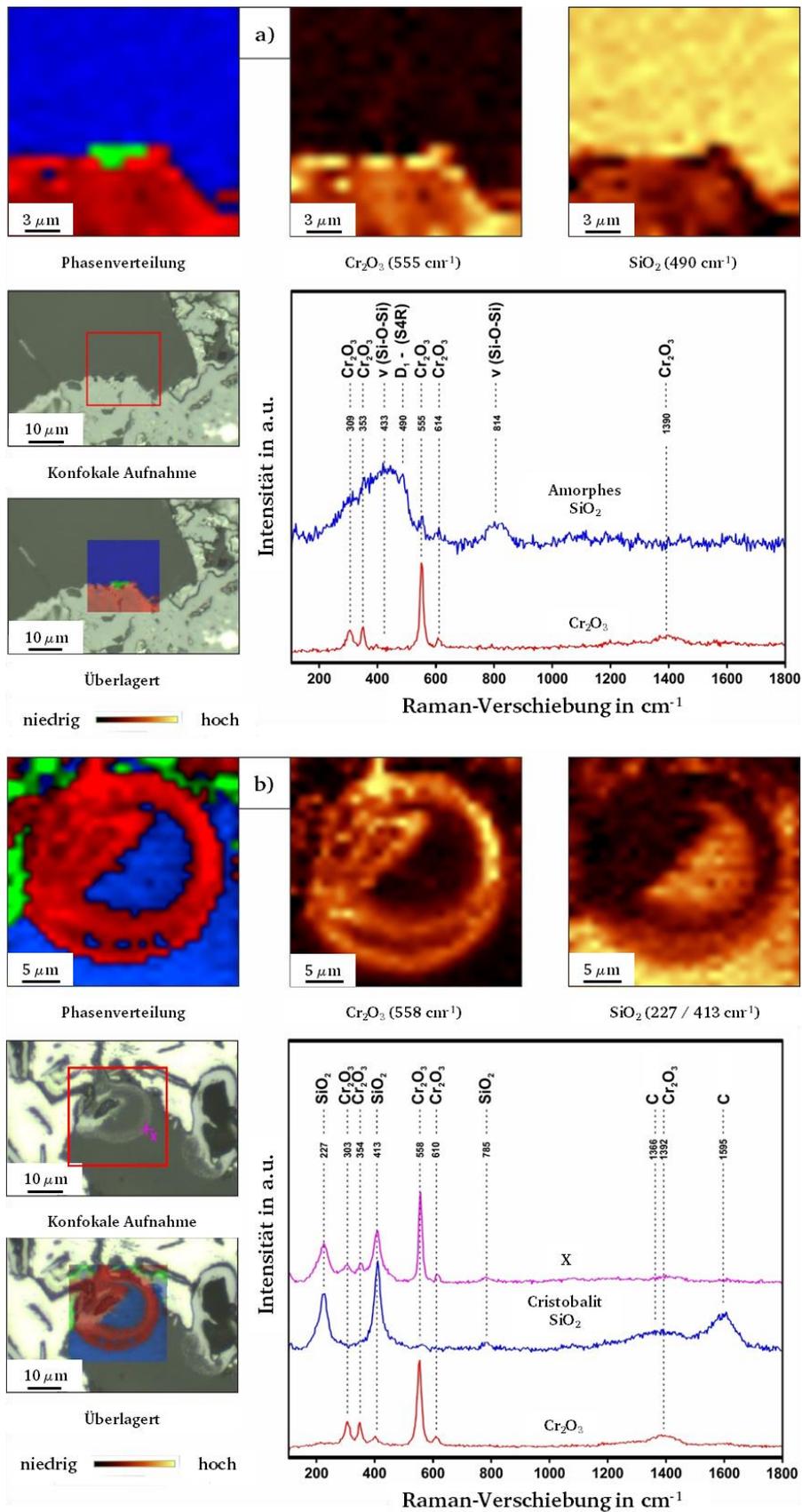


Abbildung 30: Konfokale Raman-Mikroskopie der Interaktionszonen an Querschnitten der SiAlOC beschichteten Cr-Substrate nach der Auslagerung bei a) 950 °C bzw. b) 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft. Die ermittelte Phasenverteilung erfolgt anhand von charakteristischen Banden der jeweiligen Phase. SiO₂ wird dabei blau in der Übersicht der Phasenverteilung (links oben) und der überlagerten Darstellung aus der konfokalen Aufnahme und der Übersicht der Phasenverteilung dargestellt. Cr₂O₃ ist rot und das Einbettmittel sowie Bereiche ohne Signal sind grün abgebildet.

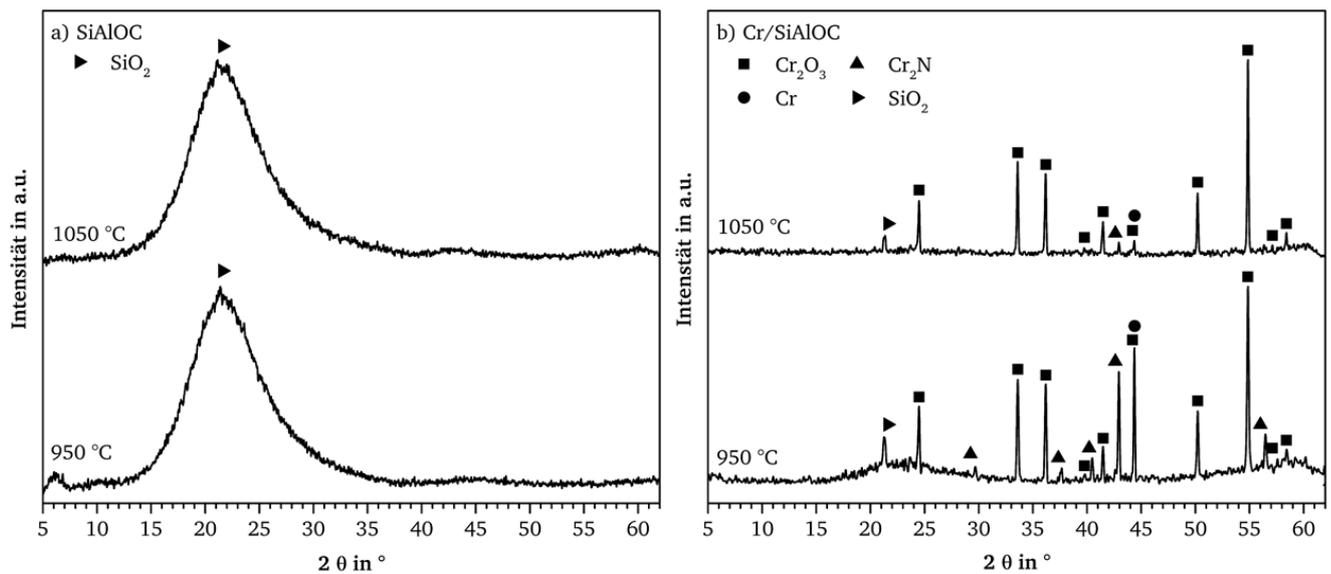


Abbildung 31: In der Debye-Scherrer-Geometrie gemessene Röntendiffraktogramme von a) SiAlOC-Xerogel und b) gemörserten Cr/SiAlOC-Presslingen nach der Auslagerung für 5 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft mittels STA.

5.5 Diskussion

5.5.1 Einfluss der SiAlOC-Beschichtung auf die Oxidationskinetik und die Haftung der Oxidschicht

Die ermittelten TGA-Kurven (siehe Abbildung 22 und Tabelle 4) zeigen eine signifikante Reduktion der Massenzunahme der SiAlOC-beschichteten Proben im Vergleich zu den unbeschichteten Cr-Substraten. Die Diskontinuitäten im Kurvenverlauf der oberflächenspezifischen Massenänderung sind dabei charakteristisch für Chrom bei Temperaturen über 1000 °C in Luft und die sogenannte Breakaway-Oxidation, die auf das lokale Schichtversagen der Oxidschicht (bspw. in Form von Rissen und Schichtabplatzungen) in Folge der Freisetzung von Wachstumsspannungen zurückzuführen ist [203, 205, 217, 224, 225]. Die Verringerung der Auslagerungstemperatur führt dabei wie erwartet bei den unbeschichteten Cr-Substraten zu einem Wechsel von Breakaway-Oxidation bei 1050 °C hin zu einem parabolischen Oxidationsverhalten bei 950 °C [70, 124, 203]. Die ermittelte parabolische Oxidationskonstante k_p für reines Cr nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C liegt bei $1,66 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich zu Literaturwerten ($6,09 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ [202] – $2 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ [124]) ist der ermittelte Wert geringer, wofür verschiedene Faktoren als mögliche Gründe in Frage kommen, wie bspw. der Versuchsaufbau, die genutzte Durchflussgeschwindigkeit der Versuchsatmosphäre oder die Reinheit der verwendeten Proben.

Im Gegensatz zu reinem Cr zeigen die beschichteten Cr-Substrate bei beiden Temperaturen ein Breakaway-Oxidationsverhalten, wobei der Vergleich der TGA-Kurven der SiAlOC-beschichteten Cr-Substrate Unterschiede aufzeigt (siehe Abbildung 22 c)). Während bei 1050 °C der Kurvenverlauf drei Diskontinuitäten bzw. Schichtdurchbrüche aufweist, zeigen sich im Kurvenverlauf bei 950 °C mindestens acht Durchbrüche, wobei diese zu kleineren Sprüngen im Kurvenverlauf führen, was deren Identifikation erschwert. Dies deutet auf eine erhöhte Frequenz an Versagensereignissen während der Auslagerung bei

950 °C hin. Im Vergleich zum parabolischen Kurvenverlauf der unbeschichteten Cr-Substrate bei 950 °C scheint sich der Versagensmechanismus der Oxidschicht durch die SiAlOC-Beschichtung zu verändern. Des Weiteren zeigt der Vergleich der TGA-Kurven nach 50 h Auslagerungszeit (siehe Abbildung 22 a) und c)) mit den dazugehörigen Aufnahmen der Mikrostruktur der Randschicht der Proben (siehe Abbildung 24 a)-d)), dass bei einer isothermen Auslagerungstemperatur von 950 °C die beschichteten Proben im Vergleich zu den unbeschichteten Proben insgesamt eine geringere Massenzunahme aufweisen (siehe Tabelle 4), trotz der Bildung einer dickeren Cr₂N-Schicht (Schichtdicke Cr₂N bei Cr/SiAlOC: $9 \pm 2 \mu\text{m}$ und bei Cr: $< 1 \mu\text{m}$). Der berechnete prozentuale Anteil der Nitrierung an der gesamten Massenzunahme der beschichteten Proben nach einer Auslagerung für 50 h bei 950 °C beträgt 53 % (siehe Tabelle 5), während bei der unbeschichteten Probe die ausgebildete Schichtdicke von Cr₂N nicht ausreicht, um einen Anteil zu berechnen. Dies verdeutlicht, dass die SiAlOC-Beschichtung bei 950 °C die Cr₂O₃-Bildung reduziert, da trotz der erhöhten Cr₂N-Bildung eine insgesamt geringere Massenzunahme im Vergleich zu reinem Cr gemessen wird. Zudem lässt sich daraus schlussfolgern, dass die Massenzunahme der unbeschichteten Proben zum Großteil auf der Cr₂O₃-Bildung beruht. Die Ergebnisse untermauern die These, dass die beobachteten Diskontinuitäten im Kurvenverlauf der Massenzunahme auf der Bildung von Cr₂N beruhen [217, 225].

Das parabolische Oxidationsverhalten von Cr während der isothermen Auslagerung bei 950 °C deutet auf eine Oxidschicht mit wenigen Schichtfehlern und guter Schichthftung hin. Jedoch platzt die gebildete Oxidschicht während des Abkühlens ab, wohingegen die beschichteten Proben eine signifikant bessere Schichthftung aufweisen (siehe Abbildung 23 und Abbildung A 16).

Auch Ulrich et al. [30] stellten eine verbesserte Oxidschichthftung durch die Applikation einer SiHfBCN-Beschichtung auf Cr-Substraten nach der Auslagerung bei 1050 °C fest. Sie führten dies auf den „Reactive Element Effect“ [30, 207, 208, 210] zurück, welcher für die vorliegenden Untersuchungen keine Rolle spielt, da keine reaktiven Elemente wie bspw. Hafnium in der Beschichtung enthalten sind. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Oxidschichthftung könnte in der feinkörnigen Cr₂O₃-Schicht unterhalb der SiAlOC-Beschichtung liegen. In einer im Jahr 2020 erschienen Studie der Morphologie von auf Cr-Si-Legierungen gebildeten Oxidschichten bei 1200 °C von Solimani et al. [226] konnten kleinere Cr₂O₃-Körner in Bereichen mit erhöhter Si-Konzentration festgestellt werden. Die feinkörnige Chromoxid-Schicht könnte dabei eine verbesserte plastische Verformbarkeit aufgrund eines beschleunigten Nabarro-Herring- oder Coble-Diffusionskriechens und/oder Korngrenzengleitens aufweisen [227–230]. Nach Stringer et al. [231] führt eine feinkörnige Cr₂O₃-Schicht zu einer verringerten Diffusion der Cr-Kationen aufgrund einer verringerten Versetzungsdichte, da die Versetzungen hauptsächlich für den Kationen-Transport verantwortlich sind. Dies beeinflusst den Wachstumsmechanismus der Oxidschicht, da dieser nun durch die Diffusion von Sauerstoff-Anionen entlang der Korngrenzen dominiert wird, was eine Verringerung des schädlichen lateralen, parallel zur Oberfläche verlaufenden Oxidschichtwachstums zur Folge hat [231, 232]. Demgegenüber steht eine Studie von Caplan und Spoule

[205], welche elektropolierte und geätzte Cr-Proben in 1 atm O₂ bei 980 °C, 1090 °C und 1200 °C für bis zu 100 h untersuchten. Sie stellten ein beschleunigtes Schichtwachstum für feinkörnige Cr₂O₃-Schichten fest, was zu der Ausbildung von Druck-Wachstumsspannungen in Folge des lateralen Schichtwachstums und somit schnelleren und häufigerem Schichtversagen führte [205]. Die Gründe für den positiven Einfluss der SiAlOC-Schicht auf die Oxidschichthaftung können nicht zweifelsfrei geklärt werden und stellen somit eine interessante Fragestellung für weiterführende Forschung dar.

Die Aufnahmen der Oxidschicht der beschichteten Proben im Querschliff (siehe Abbildung 24 und Abbildung 26) verdeutlichen, dass die Grenzfläche zwischen der Cr₂O₃-Schicht unterhalb der SiAlOC-Beschichtung und dem Substrat die Hauptquelle für Schichtabplatzungen ist. Sie weist im Vergleich zur oberen Chromoxid-Schicht signifikant mehr Schichtfehler wie Poren und Schichtverformungen auf. Die Grenzfläche zwischen SiAlOC und Cr₂O₃ hingegen besitzt wesentlich weniger Schichtfehler. In Abbildung 24 f) wird deutlich, dass selbst starke Schichtverformungen der Cr₂O₃-Schicht unterhalb der Beschichtung nicht zu einem Versagen an der SiAlOC/Cr₂O₃-Grenzfläche führen. Das vermehrte Abplatzen der Oxidschicht der beschichteten 1050 °C-Probe kann hiermit erklärt werden. Eine Erhöhung der Temperatur als auch der Auslagerungszeit führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke der Cr₂O₃-Schicht unterhalb der SiAlOC-Beschichtung und somit zu mehr Poren und stärkeren Schichtverformungen (siehe Abbildung A 17). Dies führt zu einer Verringerung des Einflusses der Beschichtung auf das Korrosionsverhalten, da sich diese zwischen zwei wachsenden Oxidschichten befindet. Infolgedessen gleicht sich nach einer gewissen Auslagerungszeit das Oxidationsverhalten der beschichteten Proben jenem der unbeschichteten Proben an. Dies zeigt sich an der TGA-Kurve der 100 h-Messungen der beschichteten Probe (siehe Abbildung 22 b)), welche ab ca. 50 h einen zu reinem Cr vergleichbaren Verlauf der oberflächen-spezifischen Massenzunahme zeigt.

Jedoch zeigt sich auch nach 100 h bei 1050 °C ein weiterhin positiver Einfluss der SiAlOC-Beschichtung auf die Schichthaftung der Oxidschicht (siehe Abbildung A 16) und das Nitrierungsverhalten (siehe Abbildung A 17). Die Nitrierung ist sowohl nach 50 h als auch nach 100 h Auslagerungszeit bei 1050 °C verantwortlich für rund 6 % der gemessenen Massenzunahmen, während die Cr₂N-Bildung 66 % der gesamten Massenzunahme der für 50 h bei 1050 °C ausgelagerten unbeschichteten Cr-Probe ausmacht (siehe Tabelle 5). Dies verdeutlicht zum einen, dass der Anstieg in der Massenzunahme der Cr/SiAlOC-Proben bei längeren Auslagerungszeiten vorrangig auf der Cr₂O₃-Bildung beruht. Zum anderen zeigen die Ergebnisse, dass für reines Cr die Nitrierung einen Großteil der Massenzunahme ausmacht. Interessanterweise spielt bei den Cr/SiAlOC-Proben die Cr₂N-Bildung bei 950 °C eine zentrale Rolle für die Massenzunahme, während bei 1050 °C die Massenzunahme auf der Cr₂O₃-Bildung beruht. Bei reinem Cr ist der umgekehrte Fall zu beobachten, hier spielt die Nitrierung eine untergeordnete Rolle für die gemessene Massenzunahme bei 950 °C, während bei 1050 °C die Cr₂N-Bildung für zweidrittel der Massenzunahme verantwortlich ist.

Insgesamt führt die SiAlOC-Beschichtung zu einer signifikanten Reduktion der Massenzunahme und Verbesserung der Oxidschichthaftung, insbesondere innerhalb der ersten 50 h. Mit einer Verdopplung der Auslagerungszeit von 50 h auf 100 h bei 1050 °C wird der Einfluss der Beschichtung auf die Massenzunahme reduziert, was auf die Cr₂O₃-Bildung zurückgeführt werden konnte. Im Laufe der Auslagerungszeit wird die Beschichtung zwischen zwei wachsenden Cr₂O₃-Schichten eingeklemmt, was ihren Einfluss verringert. Jedoch konnte auch nach 100 h bei 1050 °C ein positiver Einfluss der Beschichtung auf das Nitrierungsverhalten und die Oxidschichthaftung festgestellt werden. Zudem konnte eine Veränderung des Versagensmechanismus der Oxidschicht bei 950 °C durch die Beschichtung beobachtet werden. Dies wird in Kapitel 5.5.3 weiter diskutiert, da es auch das Nitrierungsverhalten beeinflusst.

5.5.2 Mikrostruktur der ausgebildeten Oxidschicht

Bei der Beurteilung der Mikrostruktur der ausgebildeten Oxidschicht fallen insbesondere drei Punkte auf. Erstens kann eine Cr₂O₃-Bildung ober- und unterhalb der SiAlOC-Schicht festgestellt werden. Zweitens wird die Bildung von Chromoxid innerhalb der Beschichtung beobachtet. Und drittens zeigen die Untersuchungen einen signifikanten Einfluss von Cr auf das Kristallisationsverhalten von SiAlOC.

Die sich ausbildende Schichtstruktur aus Cr₂O₃-Schichten ober- und unterhalb der SiAlOC-Beschichtung lässt sich aufgrund zweier Diffusionseffekte erklären. Zum einen zeigen die Untersuchungen der Cr/SiAlOC-Presslinge eine Diffusion von Cr innerhalb von SiAlOC (siehe Abbildung 24, Abbildung 26 und Abbildung 27), was die Cr₂O₃-Schicht oberhalb der SiAlOC-Beschichtung erklärt. Zum anderen führt die Diffusion von Sauerstoff durch die SiAlOC-Beschichtung zu der Bildung von Cr₂O₃ unterhalb und innerhalb der SiAlOC-Beschichtung. Der Sauerstofftransport beruht dabei primär auf der interstitiellen Diffusion von Sauerstoff durch das amorphe SiO₂-Netzwerk [233, 234]. Nach Ramberg und Worrell [233] hat die Kristallisation von SiO₂ keinen Einfluss auf den Sauerstofftransport durch SiO₂. Die ausgebildeten Oxidschichten der vorliegenden Untersuchungen untermauern dies, da bei beiden Auslagerungstemperaturen eine Cr₂O₃-Schichtbildung unterhalb der SiAlOC-Beschichtung beobachtet werden kann, unabhängig vom höheren Kristallisationsgrad der Schicht bei 1050 °C.

Untersuchungen von Atkinson und Gardner [235] weisen auf eine effektive Barrierewirkung von amorphen SiO₂ gegenüber der Auswärtsdiffusion von Fe³⁺ hin. Evans et al. [236] gehen sogar davon aus, dass der Diffusionskoeffizient von Cr³⁺ in SiO₂ geringer ist als jener von Fe³⁺ [226]. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen unterstützen dies nicht.

Hinsichtlich der Interaktion von Cr und SiAlOC zeigen die Untersuchungen der SiAlOC-Beschichtung nach der Auslagerung das Vorhandensein von Cr₂O₃-Partikeln innerhalb der Beschichtung (siehe Abbildung 25). Zudem weisen die Cr/SiAlOC-Presslinge Interaktionszonen auf, in denen Cr innerhalb der SiAlOC-Partikel zu finden ist (siehe Abbildung 27). Die TEM-Untersuchungen dieser Interaktionszonen in Abbildung 28 zeigen, dass die größeren SiAlOC-Partikel aus kleineren Körnern (< 20 μm) bestehen.

Im interkristallinen Bereich zwischen diesen Körnern kann Cr_2O_3 nachgewiesen werden (siehe Abbildung 29 und Abbildung A 21). Mittels EDX-Messungen (siehe Abbildung 29) wird auch eine Cr-Konzentration innerhalb der SiAlOC-Körner detektiert, was auf die Diffusion von Cr^{3+} -Kationen innerhalb von SiAlOC rückschließen lässt. Als thermodynamische Triebkraft für die Cr-Diffusion kommt nur dessen Affinität zu dem in der Beschichtung enthaltenen Sauerstoff und der sich ausbildende Sauerstoffgradient über die Beschichtung in Frage, da keine Chromcarbid-Bildung nachgewiesen werden konnte. Die dünne Cr_2O_3 -Schicht (104 ± 40 nm) der pyrolysierten SiAlOC-beschichteten Cr-Substrate (siehe Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung A 14) illustriert die hohe Affinität von Cr zu dem Sauerstoff innerhalb der SiAlOC-Beschichtung. Es scheint bereits während der Pyrolyse bei 800°C in Ar eine Diffusion von Cr in die SiAlOC-Beschichtung und somit eine Cr_2O_3 -Bildung stattzufinden. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass auf den Cr-Substraten bereits bei Raumtemperatur eine dünne Cr_2O_3 -Schicht vorliegt, auf die die SiAlOC-Beschichtung aufgetragen wird.

Daneben ist auch die Bindung von Cr in der SiAlOC-Schicht in der Form von Si-Cr-O-Bindungen möglich [197]. Untersuchungen des Diffusionsverhaltens von Übergangsmetallen in SiO_2 -Schichten von Saga et al. [237] wiesen eine Einbindung von Cr in SiO_2 nach. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) Messungen in Si zeigen einen Einschluss von Cr in sogenannten „end-of-range“ Defekten, Versetzungsringen, welche auch Sauerstoff einfangen und somit Cr binden [238]. Mit dem Anstieg der Temperatur von 800°C auf 950°C bzw. 1050°C und dem Wechsel zu synthetischer Luft erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit von Cr und der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre. Die einwärts diffundierenden O^{2-} -Anionen und das in der SiAlOC-Schicht gebundene Cr, sowie auswärts diffundierendes Cr aus dem Substrat, führen höchstwahrscheinlich zu der beobachteten Cr_2O_3 -Bildung innerhalb der SiAlOC-Schicht. Sowohl die Raman-Messungen (siehe Abbildung 30) als auch die Röntgendiffraktogramme (siehe Abbildung 31) weisen interessante Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses von Cr auf das Kristallisationsverhalten der SiAlOC-Schicht auf. Die Röntgendiffraktogramme des oxidierten SiAlOC-Xerogels zeigen sowohl bei 950°C als auch bei 1050°C keine Kristallisation. Dies korreliert mit bereits durchgeführten Studien, welche die Cristobalit-Bildung im Temperaturbereich von $\approx 1200^\circ\text{C}$ [239, 240] verortet und eine Kristallisationsbeständigkeit von SiOC-basierten Systemen bis 1150°C in Luft postuliert [241]. Der Einbau von Al führt dabei zu einer weiteren Erhöhung der Kristallisationsbeständigkeit, wobei SiAlOC bis zu einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1500°C amorph/nano-kristallin bleibt [195, 242]. Die meisten Studien untersuchten jedoch das Kristallisationsverhalten während der Pyrolyse in inerten Ar-Atmosphären.

Die Zugabe von Cr führt zum Auftreten von charakteristischen Reflexen von Cristobalit bei beiden Temperaturen (siehe Abbildung 31 b)). Bei 950°C wird ein verbreiteter Reflex zwischen $19,5^\circ$ und 28° detektiert, welcher bei 1050°C verschwindet. Dies deutet auf einen höheren Kristallisationsgrad durch die Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1050°C hin. Die dazugehörigen STA-Messungen der

Cr/SiAlOC-Pressling (siehe Abbildung A 22) zeigen nach einem anfänglichen Masseverlust ab einer Temperatur von ≈ 800 °C eine starke Massenzunahme, was auf die Oxidation von Cr zurückzuführen ist. Der anfängliche Masseverlust liegt vermutlich in der Oxidation von organischen Resten begründet. Zudem zeigt die Messung des Presslings, welcher bis 1050 °C aufgeheizt wurde, im Temperaturbereich von 950 °C bis 1050 °C einen endothermen Anstieg des DSC-Signals. Von einer Kristallisationsreaktion wäre ein exothermer Anstieg des DSC-Signals erwartbar, jedoch findet in diesem Temperaturbereich neben der exothermen Oxidation von Cr auch die endotherme Sublimation von CrO_3 statt, wobei letzteres eine mögliche Erklärung für den endothermen Anstieg im Kurvenverlauf darstellt. In Anbetracht des Cr:SiAlOC-Masseverhältnisses der Presslinge von 2:1 und der beschriebenen Überlagerung der verschiedenen Reaktionen, ist eine Detektion der Kristallisation von SiO_2 im DSC-Signal nicht zu erwarten. Die Raman-Messungen der Cr/SiAlOC-Presslinge bei 1050 °C hingegen zeigen charakteristische Banden für kristallines SiO_2 auf (siehe Abbildung 30 b)). Eine Cristobalit-Bildung wurde auch für SiHfBCN-Beschichtungen auf Cr für Auslagerungen bei 1050 °C in synthetischer Luft mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen [30]. Dies legt den Schluss nahe, dass Cr_2O_3 die Kristallisation von SiO_2 hin zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. In einigen Studien wurde bereits eine Entglasung von amorphen SiO_2 -Sol-Gel-Gläsern bei niedrigen Temperaturen (bis zu 500 °C) durch den Einbau von Metallen wie bspw. Ag [87, 243, 244] oder Ag und Cu(O) [243, 244] beobachtet. Als eine mögliche Erklärung wurde das lokale Erhitzen an der Metall/Glas-Grenzfläche angeführt [87, 243], was aufgrund der Cr_2O_3 -Bildung in den vorliegenden Untersuchungen ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Erklärung ist die Modifikation der Glasstruktur aufgrund eines Elektronenaustauschs mit Si-O-Bindungen oder eines Energieaustauschs während der Diffusion der Metalle durch beschädigte Bereiche der SiO_2 -Matrix, um zu Metall-Partikeln zu aggregieren [243]. Der exakte Mechanismus kann anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht geklärt werden und bietet somit einen Anknüpfungspunkt für weitergehende Untersuchungen.

5.5.3 Einfluss der SiAlOC-Beschichtung auf das Nitrierungsverhalten von Cr

Der Vergleich der Aufnahmen der Querschliffe der Proben nach der Auslagerung bei 950 °C (siehe Abbildung 24 a) und b)) zeigt, dass die SiAlOC-beschichtete Probe eine signifikant höhere Cr_2N -Bildung aufweist als das unbeschichtete Cr-Substrat, wobei dessen geringe Nitrierung auch auf Rissbildungen während des Abkühlens zurückgeführt werden kann. Bei 1050 °C kann gegenteiliges beobachtet werden. Die unbeschichtete Probe bildet hier nach einer Auslagerungszeit von 50 h eine 75 ± 5 μm dicke Cr_2N -Schicht, während die SiAlOC-beschichtete Probe eine Cr_2N -Schicht von 2 ± 1 μm aufweist, was eine Reduktion um mehr als 97 % entspricht. Auch nach einer Auslagerungszeit von 100 h kann eine signifikant reduzierte Cr_2N -Bildung festgestellt werden (siehe Abbildung A 17). Dies deutet auf eine Änderung des Diffusionsmechanismus von Stickstoff durch die ausgebildete Oxidschicht in Folge der Temperaturerhöhung hin.

Der in Kapitel 5.5.2 beschriebene höhere Kristallisationsgrad der SiAlOC-Schicht bei 1050 °C stellt eine mögliche Erklärung für die Unterschiede im Nitrierungsverhalten der beschichteten Proben dar. Die Diffusion von atomarem Stickstoff in kristallinem SiO₂ könnte geringer zu sein als jene in amorphem SiO₂, was die deutliche reduzierte Nitrierung bei 1050 °C erklären würde. Die Studie von Sand et al. [245] über das Oxidations- und Nitrierungsverhalten von Cr₂O₃-bildenden FeCrAl-Legierungen liefern erste Hinweise auf den Einfluss einer amorphen SiO₂-Schicht.

Sand et al. [245] untersuchten das Nitrierungsverhalten bei 900 °C in zwei unterschiedlichen N₂/H₂-Atmosphären von fünf austenitischen Fe- und Ni-basierten Hochtemperaturlegierungen, welche eine Cr₂O₃-Schicht ausbilden. Sie setzten einen Teil der Proben einer reduzierenden Atmosphäre aus, in der der Gehalt an Sauerstoff nicht ausreicht, um eine Cr₂O₃-Bildung zu initiieren. Einen anderen Teil der Proben setzten sie einer Atmosphäre mit einem höheren Sauerstoffpartialdruck aus, der für die Bildung einer Cr₂O₃-Schicht genügt. Dabei stellte sich heraus, dass die Legierung 253 MA unter der reduzierenden Atmosphäre eine amorphe SiO₂-Schicht auf einem Großteil der Probenoberfläche bildete und das höchste Ausmaß an Nitrierung aufwies. Unter der oxidierenden Atmosphäre zeigten die Legierungen 253 MA und 353 MA die Ausbildung einer Duplex-Schicht bestehend aus einer ca. 0,5 µm dicken amorphen SiO₂-Schicht (bei 253 MA durchgehend und bei 353 MA nicht durchgehend) unterhalb einer Cr₂O₃-Schicht. Diese beiden Proben wiesen eine geringere Nitrierung im Vergleich zu den Legierungen auf, welche lediglich eine Cr₂O₃-Schicht bildeten. Die Autoren schlussfolgerten daraus, dass auf der einen Seite eine amorphe SiO₂-Schicht die Diffusion von Stickstoff nicht effektiv reduziert, während auf der anderen Seite die ausgebildete Duplex-Schicht aus Cr₂O₃ und amorphen SiO₂ die Durchlässigkeit für N signifikant verringert [245]. Dies bedeutet, dass die ausgebildete Oxidschicht aus einer amorphen SiAlOC-Beschichtung und einer Cr₂O₃-Deckschicht eine schützende Barriere gegenüber der Einwärtsdiffusion von N darstellt und somit andere Effekte für die erhöhte Nitrierung der Cr/SiAlOC-Proben bei 950 °C verantwortlich sein müssen. Zudem verdeutlichen die Ergebnisse von Sand et al. [245] den positiven Einfluss einer Duplex-Schicht aus Cr₂O₃ und amorphen SiO₂ auf das Nitrierungsverhalten von Cr₂O₃-Bildnern.

Die Transportmechanismen von molekularem Stickstoff durch Chromoxidschichten auf reinem Cr wurden durch Solimani et al. [225] untersucht. Laut den Autoren beruht der Transport von molekularem Stickstoff durch thermisch gewachsene Cr₂O₃-Schichten auf zwei Hauptmechanismen. Zum einen auf einem dynamischen Prozess aus Mikrorissbildung und -ausheilung (engl. Dynamic Micro-Cracking and Healing) und zum anderen ein Prozess, der auf der Verformung der Oxidschicht (engl. Wrinkling) basiert. Zudem stellten sie fest, dass eine durchgängige, defektfreie und gut haftende Cr₂O₃-Schicht eine effektive Barriere gegenüber der Nitrierung bei 1050 °C ist. [225]

Dies zeigt sich auch in den vorliegenden Untersuchungen für die reine Cr-Probe, welche während der isothermen Auslagerung bei 950 °C keine Breakaway-Oxidation zeigte. Es lässt sich schlussfolgern, dass

auch im vorliegenden Fall Schichtdefekte für die Cr_2N -Bildung eine tragende Rolle spielen. Thermodynamisch wird ein hohes $p_{\text{N}_2}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis benötigt, um Cr_2N zu stabilisieren [123, 217, 225, 246]. Bei 1050 °C liegt das Verhältnis bei $\approx 10^{19}$ [225], wobei das $p_{\text{N}_2}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis nochmals höher liegt mit $\approx 10^{20}$ bei 900 °C [245]. Im Falle eines Risses, beispielsweise in Folge der Verformung der Cr_2O_3 -Schicht, strömt Luft aus der Umgebung in die gebildete Kavität unterhalb der verformten Chromoxidschicht. In diesem Hohlraum zwischen Cr-Substrat und Cr_2O_3 -Schicht trifft die N_2 - und O_2 -haltige Atmosphäre auf das ungeschützte Substratmaterial. Es kommt zunächst zur Cr_2O_3 -Bildung an der ungeschützten Substratoberfläche, den Rissflächen und mit gasförmigen Cr, welches sich aufgrund des hohen Gasdruckes von Cr bildet. Durch die Schließung des Risses und die Cr_2O_3 -Bildung wird O_2 verbraucht und somit erhöht sich das $p_{\text{N}_2}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis was die Stabilisierung von Cr_2N zur Folge hat. [217, 225]

Die Untersuchungen von Sand et al. [245] zeigen, dass die Duplex-Schicht aus Cr_2O_3 und amorphen SiO_2 eine effektive Barriere gegenüber der Einwärtsdiffusion von Stickstoff darstellt. Eine Schlussfolgerung daraus ist, dass das vermehrte Auftreten von lokalem Schichtversagen während der Auslagerung der SiAlOC-beschichteten Proben bei 950 °C (siehe Abbildung 22 c)) eine mögliche Erklärung für die erhöhte Cr_2N -Bildung im Vergleich zu reinem Cr bei 950 °C und den beschichteten Proben bei 1050 °C darstellt. Es wurde kürzlich gezeigt, dass die Diskontinuitäten im TGA-Kurvenverlauf größtenteils auf die rasche Massenzunahme aufgrund von Cr_2N -Bildung zurückzuführen sind [66, 217, 225], was durch die berechneten prozentualen Anteile der Nitrierung an der gesamten Massenzunahme der Proben in dieser Arbeit unterstützt wird (siehe Tabelle 5).

Trotz der signifikanten Verbesserung der Oxidschichthaftung während des Abkühlens, scheint die SiAlOC-Beschichtung während der isothermen Auslagerung bei 950 °C zu mehr Schichtfehlern zu führen. Bei 1050 °C hingegen scheint die SiAlOC-Beschichtung eine signifikante Reduktion der Cr_2N -Bildung zu bewirken, was möglicherweise auf eine Verringerung der Anzahl an kritischen Schichtversagensereignissen zurückzuführen ist. Vermutlich hat der erhöhte Kristallisationsgrad der SiAlOC-Schicht bei 1050 °C eine Veränderung im mechanischen Verhalten der Schicht zur Folge. Abbildung 24 f) verdeutlicht die mechanische Verformbarkeit und Flexibilität der SiAlOC-Schicht, was positive Auswirkungen auf die Barrierewirkung der Oxidschicht haben kann. Es ist beispielsweise denkbar, dass Risse aufgrund von Verformungen an der Cr_2O_3 /SiAlOC-Grenzfläche gestoppt werden und somit lediglich die obere Cr_2O_3 -Schicht betreffen. Die Umgebungsatmosphäre hätte somit keinen Kontakt zum ungeschützten Substratmaterial und eine Cr_2N -Bildung wäre nicht möglich. Der exakte Mechanismus lässt sich jedoch mit den durchgeführten Messungen nicht vollständig erklären und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die beobachtete Al_2O_3 -Bildung bei 1050 °C in Abbildung 29 führt vermutlich zu einer weiteren Reduktion der Permeabilität der SiAlOC-Beschichtung für N, was einen weiteren Faktor für die verringerte Cr_2N -Bildung der beschichteten Proben bei 1050 °C darstellt. Geers et al. [246] stellten bei ihren Untersuchungen des Nitrierungsverhaltens von Kanthal APMT™ bei 900 °C in N_2 -Atmosphäre mit 5 % H_2 fest, dass Cr_2O_3 die Dissoziation von N_2 katalysiert. Dies führte zur lokalen Nitrierung der Al_2O_3 -bildenden

Legierung, da Stickstoff lediglich an lokalen Cr_2O_3 -Verunreinigungen innerhalb der sonst vor Nitrierung effektiv schützenden, durchgängigen Al_2O_3 -Schicht die Schicht passieren konnte [246]. Eine Dissoziation von N_2 kann in der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden, da auch die reine Cr-Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C in synthetischer Luft lediglich eine sehr geringe Cr_2N -Bildung aufwies. Nichtsdestotrotz belegen die Ergebnisse von Geers et al. [246], dass Al_2O_3 einen positiven Einfluss auf das Nitrierungsverhalten besitzt.

Insgesamt zeigt sich, dass durch die Nutzung der SiAlOC-Beschichtung als Schutzschicht eine der größten Herausforderungen für die Anwendung von Cr und Cr-Legierungen, die Bildung von sprödem Cr_2N , um mehr als 97 % reduziert werden kann. Es konnten zwei mögliche Erklärungen für das verbesserte Nitrierungsverhalten der beschichteten Cr/SiAlOC-Proben bei Auslagerungen bei 1050 °C gegenüber 950 °C gefunden werden. Zum einen eine geringere Anzahl an Schichtdefekten und zum anderen die Bildung von Al_2O_3 aufgrund der Entglasung von SiAlOC bei Auslagerungen bei 1050 °C.

5.6 Zusammenfassung

Eine SiAlOC-Schicht wurde mithilfe der Sol-Gel-Methode durch Tauchbeschichtung erfolgreich auf Cr-Substrate appliziert. Die Beständigkeit in synthetischer Luft wurde bei 950 °C für 50 h und 1050 °C für bis zu 100 h getestet. Es konnten mehrere interessante Ergebnisse erzielt werden:

- Die SiAlOC-Beschichtung führt zu einer Reduktion der Massenzunahme von über 60 % nach der Auslagerung für 50 h bei 1050 °C. Im Gegensatz zu reinem Cr zeigen die beschichteten Proben bei beiden Auslagerungstemperaturen Breakaway-Oxidationsverhalten, wohingegen Cr bei 950 °C ein parabolisches Oxidationsverhalten aufweist.
- Es konnte eine Verbesserung der Oxidschichthaftung durch die SiAlOC-Beschichtung nach dem Abkühlen festgestellt werden. Als möglicher Grund konnte die geringere Korngröße der Cr_2O_3 -Schicht unterhalb der Beschichtung identifiziert werden.
- In Bezug auf das Nitrierungsverhalten zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied bei den beschichteten Proben in Abhängigkeit von der gewählten Auslagerungstemperatur. Während bei 1050 °C eine Reduktion der Cr_2N -Schichtdicke um mehr als 97 % im Vergleich zu den unbeschichteten Proben festgestellt wird, weisen die bei 950 °C ausgelagerten beschichteten Proben dickere Cr_2N -Schichten im Vergleich zu reinem Cr auf. Als mögliche Gründe konnten eine Verringerung der Anzahl an kritischen Schichtversagen durch eine Verbesserung des mechanischen Verhaltens der Oxidschicht und Al_2O_3 -Bildung aufgrund der Entglasung von SiAlOC bei 1050 °C festgestellt werden.
- Es konnte ein interessanter Einfluss von Cr_2O_3 auf das Kristallisationsverhalten von SiAlOC beobachtet werden. Die Präsenz von Cr_2O_3 führt zu einer Verschiebung der Cristobalit-Bildung bei SiAlOC hin zu niedrigeren Temperaturen als bisher in der Literatur bekannt sind.

Alles in allem erscheint die SiAlOC-Beschichtung vielversprechend für die Nutzung als Schutzschicht zur Verbesserung des Oxidations- und Nitrierungsverhaltens von Cr, Cr-basierten Legierungen und anderen empfindlichen Materialien wie bspw. Refraktärmetallen zu sein. Ein möglicher Ansatz für zukünftige Untersuchungen könnte die Beschichtung von Cr-Si-basierten Legierungen [41] und die Erhöhung der Schichtdicke durch multiple Beschichtungsdurchgänge sein.

6 Einfluss von polymerabgeleiteten Si(Zr,B)CN auf das Oxidationsverhalten von ZrB₂

6.1 Genehmigung

Der Großteil der Ergebnisse in diesem Kapitel wurde bereits in Quelle [175] veröffentlicht. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus der im Journal of the American Ceramic Society publizierten Veröffentlichung „Oxidation resistance of ZrB₂-based monoliths using polymer-derived Si(Zr,B)CN as sintering aid“ (Jahrgang 105, Nr. 8, S. 5380–5394, 2022, doi: 10.1111/jace.18473. Copyright Journal of the American Ceramic Society publiziert durch Wiley Periodicals LLC) verwendet und teilweise adaptiert. Mit Genehmigung der Autoren N.-C. Petry, A. S. Ulrich, B. Feng, E. Ionescu, M. C. Galetz und M. Lepple.

6.2 Literaturübersicht

Die Ultra-Hochtemperatur-Keramik ZrB₂ ist aufgrund ihrer attraktiven Materialeigenschaften, wie z.B. hohe Schmelztemperatur, niedrige theoretische Dichte, Thermoschock- und chemische Beständigkeit, ein potenzieller Kandidat für Anwendungen als Strukturmaterial im (Ultra-)Hochtemperaturbereich mit extremen Umgebungsbedingungen [56, 83, 141]. Die für diese Anwendungen notwendige Oxidationsbeständigkeit wurde bereits in einigen Übersichtsarbeiten adressiert [56, 247, 248]. Reines ZrB₂ zeigt bis ca. 1100 °C eine gute Oxidationsbeständigkeit aufgrund der Bildung einer schützenden B₂O₃-Schicht [249–251]. Eine weitere Temperaturerhöhung führt jedoch zu einer deutlichen Reduktion der Oxidationsbeständigkeit, da die flüssige B₂O₃-Schicht verdampft und lediglich eine nicht schützende poröse ZrO₂-Schicht auf den Proben verbleibt [250–252]. Die Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 1100 °C bis 1600 °C kann durch die Zugabe einer zweiten Si-haltigen Phase, wie bspw. SiC, verbessert werden. Die Schutzwirkung basiert dabei auf der Bildung einer schützenden Schicht aus Borosilikatglas, welche einen höheren Schmelzpunkt, eine niedrigere Sauerstoff-Diffusivität und einen niedrigeren Dampfdruck als B₂O₃ besitzt [142, 143, 253].

Die Zugabe von SiC verbessert zudem das Verdichtungsverhalten von ZrB₂ durch die Inhibierung der Vergrößerung der ZrB₂-Körner und die Bildung einer flüssigen Phase aufgrund der natürlichen SiO₂-Schicht auf den SiC-Partikeln [141, 142, 254, 255]. In der Literatur erfolgt die Zugabe von SiC zu ZrB₂ für gewöhnlich über das Mischen der jeweiligen kristallinen Pulver mit einer anschließenden Verdichtung und Formgebung durch Heißpressen zur Herstellung von monolithischen ZrB₂/SiC-Proben [256, 257]. Die Partikelgrößenverteilung des genutzten SiC-Pulvers beeinflusst dabei sowohl die Oxidationsbeständigkeit als auch die mechanischen Eigenschaften der ZrB₂/SiC-Proben. Hwang et al. [255] wiesen beispielsweise nach, dass die Nutzung von nanopartikulärem SiC-Pulver die Oxidationsbeständigkeit und das Verdichtungsverhalten von ZrB₂ signifikant verbessert. Guo et al. [258] fanden zudem einen positiven Einfluss von nanopartikulärem SiC-Pulver auf die Biegefestigkeit von ZrB₂/SiC-Proben. Beide Autorengruppen führten die Verbesserung der Eigenschaften auf eine gleichmäßigere Verteilung und

kleinere Partikelgröße der SiC-Phase zurück [255, 258]. Ein Nachteil der Nutzung von Mischprozessen zur Zugabe von SiC ist jedoch die Agglomeration der nanopartikulären Pulverpartikel, was eine inhomogenere Verteilung der SiC-Phase im Gefüge zur Folge haben kann [257, 258].

Dieser Nachteil kann durch die Verwendung von Si-basierten Präkursoren als Substitut für SiC-Pulver verringert werden. In der Vergangenheit wurden einige Arbeiten publiziert, welche SiC-Pulver durch Si-basierte Präkursoren zur Synthese von ZrB_2/SiC ersetzen [254, 259–264]. Jedoch untersuchen wenige Veröffentlichungen den Einfluss der polymerabgeleiteten Keramik auf das Oxidationsverhalten der hergestellten Proben [261, 263, 264]. Feng et al. publizierten kürzlich die Synthese der Single-Source-Präkursoren SiZrCN und SiZrBCN, welche die Autoren als Sinterhilfsmittel zur Herstellung von monolithischen $ZrB_2-Si(Zr,B)CN$ -Proben nutzten [257, 265].

Ziel dieses Kapitels ist es, sowohl den allgemeinen Einfluss als auch jenen der chemischen Zusammensetzung der oben genannten Single-Source-Präkursoren auf das Oxidationsverhalten zu untersuchen. Auch hier wurden diese als Sinteradditive zur Herstellung von $ZrB_2-Si(Zr,B)CN$ -Monolithen genutzt. Die durch Heißpressen hergestellten Proben wurden bei 1300 °C in synthetischer Luft für bis zu 100 h mittels TGA ausgelagert und im Anschluss hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens charakterisiert.

6.3 Versuchsdurchführung

6.3.1 Probenherstellung

Sowohl die Herstellung der monolithischen Proben als auch die chemische Modifizierung der genutzten polymeren Präkursoren wurde von Bo Feng aus der Arbeitsgruppe „Disperse Feststoffe“ von Prof. Dr. Ralf Riedel der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. ZrB_2 -Pulver wurde mit jeweils drei unterschiedlichen Si-basierten polymeren Präkursoren beschichtet, um drei monolithische Proben mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen zu erhalten.

Bei dem genutzten Präkursor handelt es sich um das Polycarbosilazan Durazane[®] 1800 (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland), welches im Folgenden als SiCN gekennzeichnet wird. Dieses wurde bei Raumtemperatur mittels Schlenktechnik unter Argon durch die tropfenweise Zugabe von Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV) ($Zr[N(CH_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) im Masseverhältnis 7:3 (Duranzane1800: $Zr[N(CH_3)_2]_4$) modifiziert. Beide Ausgangsstoffe wurden zuvor in wasserfreiem Toluol gelöst. Die Lösung wurde 24 h unter Raumtemperatur verrührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der erhaltene Single-Source-Präkursor wird im Folgenden als SiZrCN bezeichnet. Bei der dritten Zusammensetzung wurde die SiZrCN-Lösung (vor Entzug des Lösungsmittels) auf -78 °C herabgekühlt und ein in Toluol gelöster Dimethylsulfid-Boran-Komplex ($BH_3 \cdot (CH_3)_2S$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) im Stoffmengenverhältnis 1:2 (Zr:B) zugegeben. Der entstandene Single-Source-Präkursor wird als SiZrBCN bezeichnet. Das Si:Zr Verhältnis der beiden modifizierten Präkursoren SiZrCN und SiZrBCN liegt bei ca. 10:1. Eine ausführliche

Beschreibung der Synthese und Charakterisierung der chemisch modifizierten Präkursoren wurde in Quelle [257] publiziert.

Zur Herstellung der monolithischen Proben wurde ZrB_2 -Pulver (ehemals H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland) mit einer Reinheit von $> 97\%$ und einer mittleren Partikelgröße von $0,5\ \mu m$ verwendet. Elementaranalysen zeigten, dass das Pulver einen Sauerstoffgehalt von $1,06\ \text{Gew.}\%$ und einen Stickstoffgehalt von $0,14\ \text{Gew.}\%$ aufwies [265]. Zunächst wurden die drei Präkursoren SiCN, SiZrCN und SiZrBCN in wasserfreiem Toluol gelöst. In die drei Lösungen wurde jeweils ZrB_2 -Pulver zugegeben, um dieses mit den jeweiligen Präkursoren zu beschichten. Die Zugabe an ZrB_2 -Pulver wurde entsprechend eines Zielgehalts von $85\ \text{Gew.}\%$ ZrB_2 in Relation zu der keramischen Ausbeute des jeweiligen Polymers nach der Pyrolyse bei $1100\ ^\circ C$ gewählt ($65\ \text{Gew.}\%$ für SiCN, $77\ \text{Gew.}\%$ für SiZrCN und $78\ \text{Gew.}\%$ für SiZrBCN [257, 265]). Die drei Dispersionen wurden für $24\ \text{h}$ mittels Magnetrührer mit einer Umdrehungszahl von $150\ \text{min}^{-1}$ in einer Ar-Atmosphäre homogenisiert. Es erfolgte nach Entzug des Lösungsmittels ein Vernetzungsschritt bei $200\ ^\circ C$ für $3\ \text{h}$ in Ar. Im direkten Anschluss wurde die Temperatur mit $100\ \text{K/h}$ auf $1100\ ^\circ C$ erhöht, um eine Pyrolyse für $2\ \text{h}$ in einer Ar-Atmosphäre durchzuführen. Ergebnis dieses Prozesses sind ZrB_2 -Pulverpartikel, welche mit den jeweiligen röntgenamorphen Keramiken beschichtet sind. Die beschichteten Pulver wurden im Anschluss gemahlen und mittels Siebs auf eine Partikelgröße $\leq 100\ \mu m$ klassiert.

Abschließend wurden die jeweiligen Pulver mittels Heißpressens zu keramischen Monolithen verdichtet. Dafür wurden die Pulver in Graphit-Matrizen mit $10\ \text{mm}$ bzw. $20\ \text{mm}$ Durchmesser gefüllt und im Anschluss in einer Stickstoff Atmosphäre mit einem Druck von $55\ \text{MPa}$ gepresst. Das Temperaturprogramm startete mit einer Aufheizrate von $20\ \text{K/min}$ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $1100\ ^\circ C$, $15\ \text{K/min}$ von $1100\ ^\circ C$ bis $1400\ ^\circ C$ und $10\ \text{K/min}$ bis $1800\ ^\circ C$. Abschließend erfolgte ein isothermer Schritt für $40\ \text{min}$ bei $1800\ ^\circ C$ unter einem Druck von $55\ \text{MPa}$. Für die erhaltenen monolithischen Proben werden im Folgenden die Bezeichnungen ZrB_2/SiCN , ZrB_2/SiZrCN und $ZrB_2/\text{SiZrBCN}$ verwendet. Die Herstellung und Charakterisierung der monolithischen Proben wurde in Quelle [265] veröffentlicht.

Die erhaltenen scheibenförmigen Monolithe wurden mittels Diamantdrahtsäge getrennt. Die resultierenden Proben wiesen eine Oberfläche zwischen $0,4\ \text{cm}^2$ und $1,1\ \text{cm}^2$ auf. Zur Vorbereitung der thermogravimetrischen Messungen wurden die Proben per Hand mit SiC Papier (ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) geschliffen. Es wurde SiC-Papier mit abnehmender Korngröße verwendet, wobei dieses auf einem rotierenden Drehteller (LaboPol-21, Struers ApS, Ballerup, Dänemark) montiert war. Das zuletzt genutzte SiC-Papier wies eine Korngröße von $22\ \mu m$ (P800/ANSI 400) auf. Da bei Voruntersuchungen eine verstärkte Oxidation an den Kanten der Proben festgestellt werden konnte, wurden diese während des Schleifens abgerundet. Im Anschluss wurden die Proben in einem mit Aceton gefüllten Becherglas für $10\ \text{min}$ ultraschallgereinigt. Zur Bestimmung der Probenoberfläche wurden vor und nach der Auslagerung makroskopische Bilder der Probe mittels eines mit einer Kamera (DMC 2900, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) ausgestatteten Stereomikroskop (MZ16 A, Leica Microsystems

GmbH, Wetzlar, Deutschland) aufgenommen. Die Probenoberfläche wurde anhand der Auswertung der Bilder mit der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] (ImageJ, National Institutes of Health, Rockville Pike, USA) ermittelt.

6.3.2 Thermoanalyse

Um die Oxidationskinetik der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Monolithe zu untersuchen, wurde die Massenänderung der durch thermogravimetrische Analysen gemessen. Für die Messungen wurde die in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Thermowaage verwendet, wobei sich sowohl der Aufbau als auch der Einbau der Proben nicht von dem im Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorgehen unterscheidet.

Die Proben wurden isotherm bei 1300 °C für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft (79,5 Vol.-% N_2 / 20,5 Vol.-% O_2 , ALPHAGAZ 1, L'Air Liquide S.A., Paris, Frankreich) ausgelagert. Dabei wurde jeweils eine Probe von jeder Zusammensetzung für 50 h und jeweils eine Probe von ZrB_2/SiCN und $\text{ZrB}_2/\text{Si-ZrBCN}$ für 100 h gemessen. Im Anschluss an den Einbau in die Thermowaage fand ein Auspendeln und Fluten des verwendeten Al_2O_3 -Rohres mit synthetischer Luft für mindestens 12 h unter Raumtemperatur und konstanten Gasfluss von 4 l/h (entspricht einer Fließgeschwindigkeit 9,4 cm/min im genutzten Ofenrohr) statt. Dabei wurden die Atmosphäre und der Gasfluss über die komplette Messung konstant gehalten. Das Temperaturprogramm bestand aus einem ersten Aufheizschritt mit einer Aufheizrate von 15 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C, 10 K/min bis 1290 °C und 5 K/min bis zur isothermen Auslagerungstemperatur von 1300 °C. Nach Ablauf der gewünschten isothermen Auslagerungszeit von 50 h bzw. 100 h erfolgte ein Abkühlschritt auf Raumtemperatur durch Ausschalten des Ofens, wobei eine Abkühlrate von ≈ 32 K/min im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 900 °C, ≈ 7 K/min zwischen 900 °C und 300 °C und $\approx 1,5$ K/min im Temperaturbereich zwischen 300 °C und Raumtemperatur ermittelt wurde.

6.3.3 Charakterisierung

Zur Untersuchung der oberflächennahen Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach der Auslagerung wurden Diffraktogramme mit dem Röntgendiffraktometer D8 Advance (Bruker Cooperation, Billerica, USA) aufgenommen. Die monolithischen Proben wurden dafür auf einer röntgenamorphen Si-Unterlage (Zero Diffraction Plate for XRD sample: 30 x 30 x 2.0 mm, 1sp, Si Crystall, MTI Corporation, Richmond, USA) platziert und in der Bragg-Brentano-Anordnung in Reflexion gemessen. Zum Einsatz kam Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und ein Ni-Filter zur Filterung der K_β -Strahlung. Es wurde ein Messbereich von 10° bis 90° mit einer Schrittweite von 0,01° und einer Verweildauer von 1 s untersucht. Für die Analyse der Diffraktogramme wurde die Software Match! (Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K.

Brandenburg GbR, Bonn, Deutschland) verwendet, wobei eine Korrektur aller Messungen um den Untergrund, eine Glättung der Messdaten und eine $K_{\alpha 2}$ -Abtrennung erfolgte. Für die Identifikation der Phasen wurden die PDF-2 1998 Datenbank [149] genutzt.

Nach der Auslagerung wurden zunächst Aufnahmen der Probenoberfläche der ausgelagerten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (FlexSEM 1000 II, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) untersucht. Im Anschluss erfolgte nach dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Vorgehen eine keramographische Präparation von Querschliffen der ausgelagerten Proben, welche auch mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht wurden. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop ist mit einem 4-Feld BSE-Detektor, einem Everhart-Thornley-Detektor und einem energiedispersiven Röntgenanalyse-Detektor EDAX Element (AMETEK Inc., Berwyn, USA) ausgestattet. Es wurden sowohl Sekundärelektronen- (SE-Aufnahmen) als auch Rückstreuerelektronenaufnahmen (BSE-Aufnahmen) angefertigt, wobei eine Beschleunigungsspannung von 20 kV, ein Elektronenstrahldurchmesser von 50 und ein Arbeitsabstand von 10 mm genutzt wurde.

Zur Beurteilung der elementaren Zusammensetzung der Randschicht nach der Auslagerung wurden WDX-Messungen an den Querschliffen der ausgelagerten Proben durchgeführt. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8100, JEOL Ltd., Akishima, Japan) wurden die Elementkonzentrationen in Rastern von 300 x 300 Punktmessungen gemessen. Der Abstand zwischen den Punkten lag im Bereich von 0,3 μm bis 1,5 μm . Zusätzlich wurden BSE-Aufnahmen der untersuchten Flächen aufgenommen. Für die Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV, ein Probenstrom von 30 nA, eine Messzeit von 30 ms pro Pixel und ein Arbeitsabstand von 11 mm genutzt. Zur Elementkalibrierung wurden folgende Standards verwendet: Fe_4N (als Standard für N), Cr_3C_2 (als Standard für C), Al_2O_3 (als Standard für O), LaB_6 (als Standard für B), Zr und Si. Die Messungen wurden von Dr. Gerald Schmidt am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.

6.3.4 Thermodynamischen Berechnungen

Thermodynamische Berechnungen dienen der Beurteilung der sich einstellenden Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben. Für die Berechnungen wurde das Softwarepaket Thermo-Calc [138] (Thermo-Calc Software AB, Solna, Schweden) verwendet. Die Berechnungen wurden bei 1300 °C unter einem Druck von 1 bar im Modul POLY-3 durchgeführt. Es wurde die thermodynamische Datenbank von Markel et al. [260] genutzt. Die Berechnungen wurden durch Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple durchgeführt.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Ausgangszustand der monolithischen Proben vor der Auslagerung

Um das Oxidationsverhalten der Proben adäquat beurteilen zu können, ist die Kenntnis des Ausgangszustandes der monolithischen Proben vor der Auslagerung nötig. Die chemische Zusammensetzung und

Mikrostruktur der monolithischen Proben vor der Auslagerung wurde durch Feng et al. [265] untersucht. Die Reindichte der Proben liegt zwischen $4,87 \text{ g/cm}^3$ (ZrB_2/SiCN) und $4,91 \text{ g/cm}^3$ ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$) [265]. Die von Feng et al. [265] ermittelte Porosität der Proben liegt im Bereich von 0,26 Vol.-% ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$) und 0,50 Vol.-% ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$). Die Rohdichte und die offene Porosität wurden mittels Archimedes-Methode bestimmt. Die mittels Vickers-Kleinkraftprüfung (HV1) ermittelten Härtewerte lagen im Bereich von 12,5 GPa (ZrB_2/SiCN) und 14,2 GPa ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$) [265].

6.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Die gemessenen Massenänderungen vermitteln einen ersten Eindruck über die Oxidationsbeständigkeit der Proben. In Abbildung 32 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der untersuchten $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben für eine Auslagerungszeit von 50 h (Abbildung 32 a)) und 100 h (Abbildung 32 b)) bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 6.2 ausgeführt, zeichnet sich das Oxidationsverhalten im Temperaturbereich zwischen $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durch die sich überlagernden Prozesse der Verdampfung von B_2O_3 und der ZrO_2 -Bildung aus, wobei ersteres mit einem Masseverlust und letzteres mit einer Massenzunahme verbunden ist. Hinsichtlich der Oxidationskinetik lässt sich dieses Verhalten mittels einer paralinearen Oxidationskinetik beschreiben. [142, 266]

Die gemessenen oberflächenspezifischen Massenänderungen wurden dementsprechend mithilfe des Analyse- und Darstellungsprogramms Origin (OriginLab, Northampton, USA) an eine paralineare Funktion (siehe Gleichung 6.1) angepasst.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = \sqrt{k_p \cdot t} - k_v \cdot t \quad (6.1)$$

Als Iterationsalgorithmus wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit einer maximalen Anzahl von 400 Iterationen verwendet. Es wurde lediglich der isotherme Bereich der Messung angepasst. Die angepassten Kurven werden in Abbildung 32 gepunktet dargestellt. Die dazugehörigen Parameter mit den jeweiligen Unsicherheiten finden sich in Tabelle 7. Zur Bestimmung der Unsicherheit wurden die Schwankungen der Messungen der Basislinie ($\pm 0,1 \text{ mg}$) und eine Abschätzung der Messunsicherheit der Probenoberfläche von $\pm 5 \%$, welche in der Abrundung der Kanten begründet ist, herangezogen. Die resultierende Messunsicherheit für die ermittelten Oxidationskonstante beträgt demnach $\pm 9 \%$. Die augenscheinlich sehr gute Übereinstimmung der grauen Messwerte mit den jeweiligen gepunkteten paralinearen Anpassungen wird durch Bestimmtheitsmaße R^2 von mehr als 0,997 unterstrichen. Berücksichtigt man die linearen Anteile der Oxidationskinetik nicht (B_2O_3 -Verdampfung und ZrO_2 -Bildung) und nutzt eine parabolische Oxidationskinetik zur Anpassung, so werden geringere Werte für R^2 von 0,954 bis 0,997 ermittelt.

Der Vergleich der drei Materialien untereinander in Abbildung 32 a) verdeutlicht, dass ZrB_2/SiCN die geringste Massenzunahme erfährt. Die Zusammensetzung zeigt eine geringe lineare Oxidationskonstante von $k_v = -0,9 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Auffällig ist, dass ZrB_2/SiCN und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ negative lineare Oxidationskonstanten aufweisen, was nicht der typischen paralineaeren Oxidationskinetik entspricht [267]. Das negative Vorzeichen beruht dabei auf einer linearen Massenzunahme, wohingegen beim typischen paralineaeren Oxidationsverhalten eine lineare Massenabnahme in Folge von der Verdampfung einer Komponente beobachtet wird. Die chemische Modifizierung des SiCN-Präkursors mit Zr und B führt zu einem signifikanten Anstieg der linearen Massenzunahme ($k_v = -3,6 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Dies hat zur Folge, dass im Vergleich aller drei Zusammensetzungen $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ die größte oberflächenspezifische Massenzunahme mit $14,60 \text{ mg/cm}^2$ aufweist.

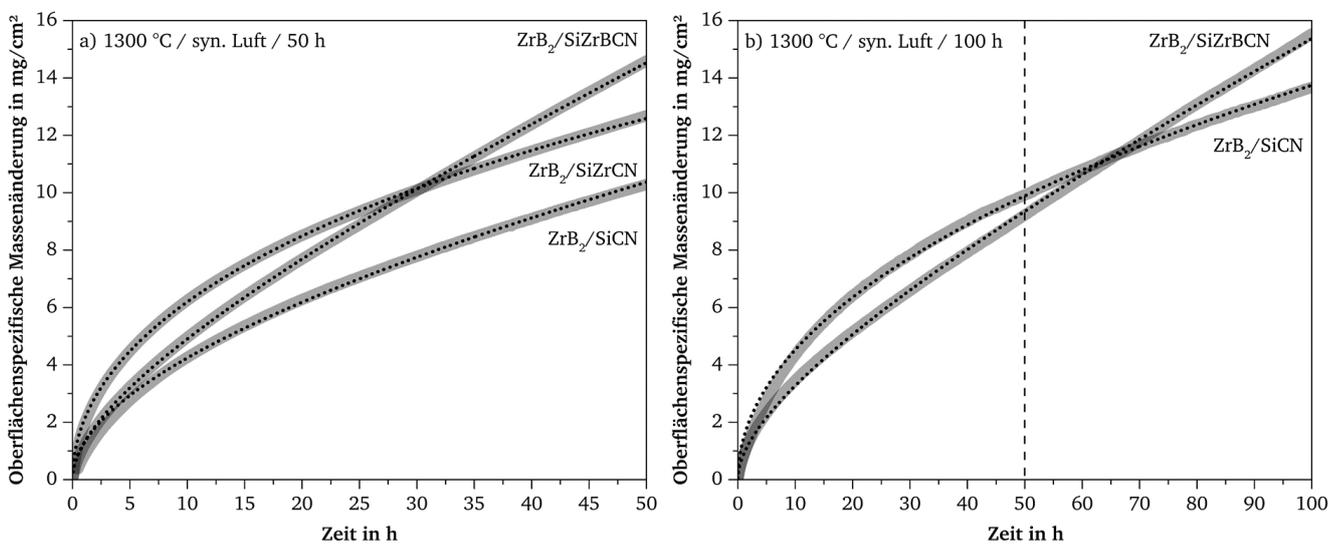


Abbildung 32: Oberflächenspezifische Massenänderung der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft über die Auslagerungszeit von a) 50 h und b) 100 h. Die Kurvenverläufe der paralineaeren Anpassungen sind gepunktet dargestellt.

Tabelle 7: Paralineaere Anpassungsparameter der bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft oxidierten $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben.

Proben	Paralineaere Anpassungsparameter 50 h			Paralineaere Anpassungsparameter 100 h		
	k_p in 10^{-10} $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	k_v in 10^{-8} $\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	R^2_{50h}	k_p in 10^{-10} $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	k_v in 10^{-8} $\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	R^2_{100h}
ZrB_2/SiCN	$4,3 \pm 0,4$	$-0,9 \pm 0,1$	0,998	$5,9 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,1$	0,998
$\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$	$12,3 \pm 1,1$	$1,3 \pm 0,2$	0,999	-	-	-
$\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$	$3,6 \pm 0,4$	$-3,6 \pm 0,4$	0,999	$1,8 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,2$	0,999

Für ZrB_2/SiCN und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ als Zusammensetzungen mit der jeweils niedrigsten und höchsten Massenzunahme wurden zwei weitere Proben für eine doppelt so lange Auslagerungszeit von 100 h bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft oxidiert (siehe Abbildung 32 b)). Auch hier zeigt ZrB_2/SiCN die geringere Massenzunahme mit $13,67 \text{ g/cm}^2$, was weniger ist als die Massenzunahme von $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ nach bereits 50 h. Die lineare Oxidationskonstante von ZrB_2/SiCN ist mit $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gering, was auf ein

eher parabolisches Oxidationsverhalten hindeutet. Jedoch wechselt das Vorzeichen im Vergleich zur 50 h-Messung.

ZrB₂/SiZrBCN hingegen zeigt eine signifikante lineare Massenzunahme ($k_v = -2,0 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Sowohl die Werte der parabolischen als auch der linearen Oxidationskonstante weisen für ZrB₂/SiZrBCN höhere Schwankungen auf als für ZrB₂/SiCN. Dies bestätigt sich auch im Vergleich zu durchgeführten Vorversuchen.

6.4.3 Charakterisierung und Entwicklung der Mikrostruktur der Oxidschicht

Die makroskopischen Aufnahmen in Abbildung 33 geben einen ersten Eindruck über die Oxidationsbeständigkeit der Proben nach der Auslagerung. Aufnahmen der Proben vor der Oxidation sind im Anhang zu finden (siehe Abbildung A 23). Bei allen drei Proben ist die Bildung einer glasartigen Schicht erkennbar, was auf die Bildung eines amorphen Borosilikatglases hindeutet [143, 256, 266, 268, 269]. Die Schicht der ZrB₂/SiCN-Probe weist dabei im Vergleich zu den beiden anderen Proben deutlich weniger Schichtdefekte auf. Die Aufnahmen von ZrB₂/SiZrCN und ZrB₂/SiZrBCN zeigen die Bildung von Blasen innerhalb der glasartigen Schicht, wobei ZrB₂/SiZrBCN das stärkste Ausmaß an Blasenbildung zeigt. Zudem weisen beide Proben hellere Bereiche an den Probenkanten auf, was auf die Bildung von ZrO₂ hindeutet.

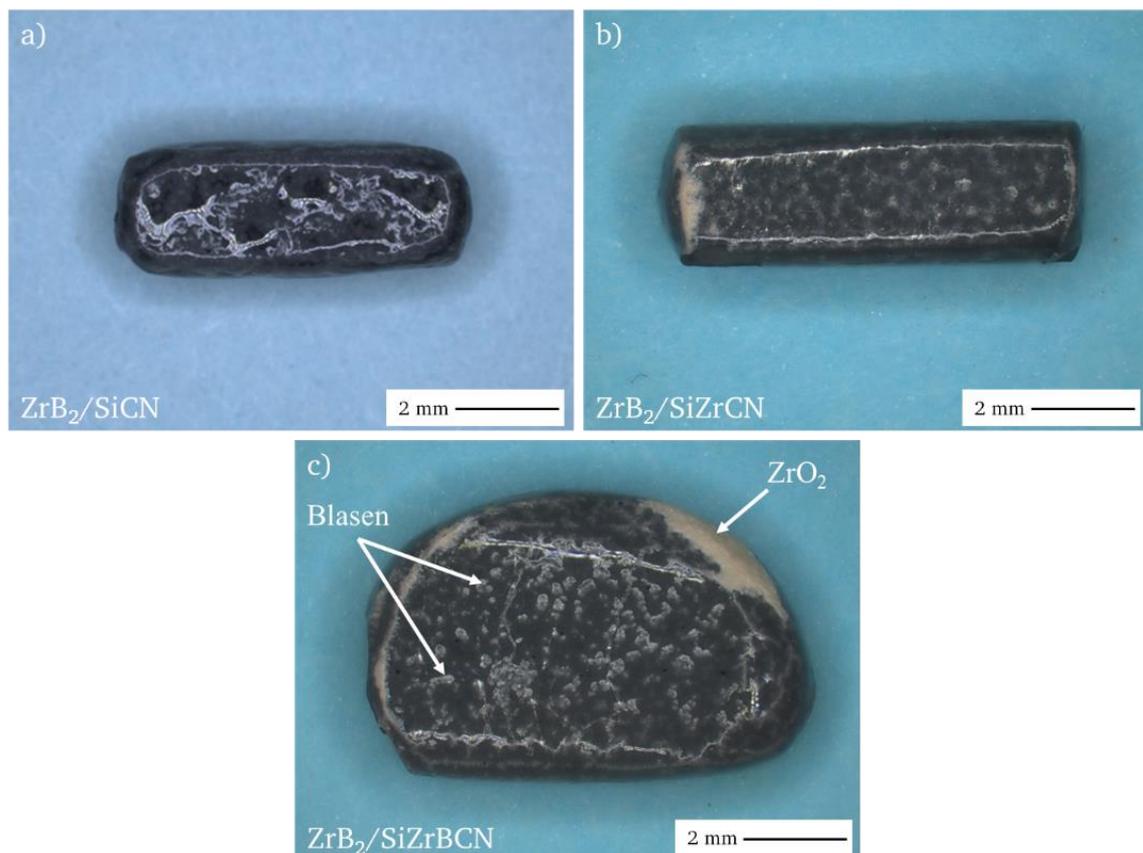


Abbildung 33: Makroskopische Aufnahmen der ZrB₂/Si(Zr,B)CN-Proben nach der Auslagerung bei 1300 °C für 50 h in synthetischer Luft: a) ZrB₂/SiCN, b) ZrB₂/SiZrCN und c) ZrB₂/SiZrBCN.

Die Untersuchung der Probenoberflächen nach der Oxidation mittels Rasterelektronenmikroskop zeigt Blasenbildung bei allen drei Materialien. In Abbildung 34 ist eine Blase auf der Oberfläche der $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ -Probe zu sehen. Beide Bilder wurden an der exakt gleichen Stelle mit unterschiedlichen Abbildungsarten aufgenommen. In Abbildung 34 a) ist im SE-Bild eine Blase auf der oxidierten Probenoberfläche zu erkennen. Im BSE-Bild (Abbildung 34 b)) hingegen ist die Blase nicht mehr zu erkennen. Jedoch wird ersichtlich, dass sich unterhalb der Blase hellere Bereiche mit schweren Elementen im Vergleich zum Rest der Oberfläche befinden. Diese Bereiche sind auch außerhalb der Blase zu finden. EDS-Messungen weisen in den helleren Bereichen Zr und O nach, was wiederum auf ZrO_2 -Bildung hindeutet.

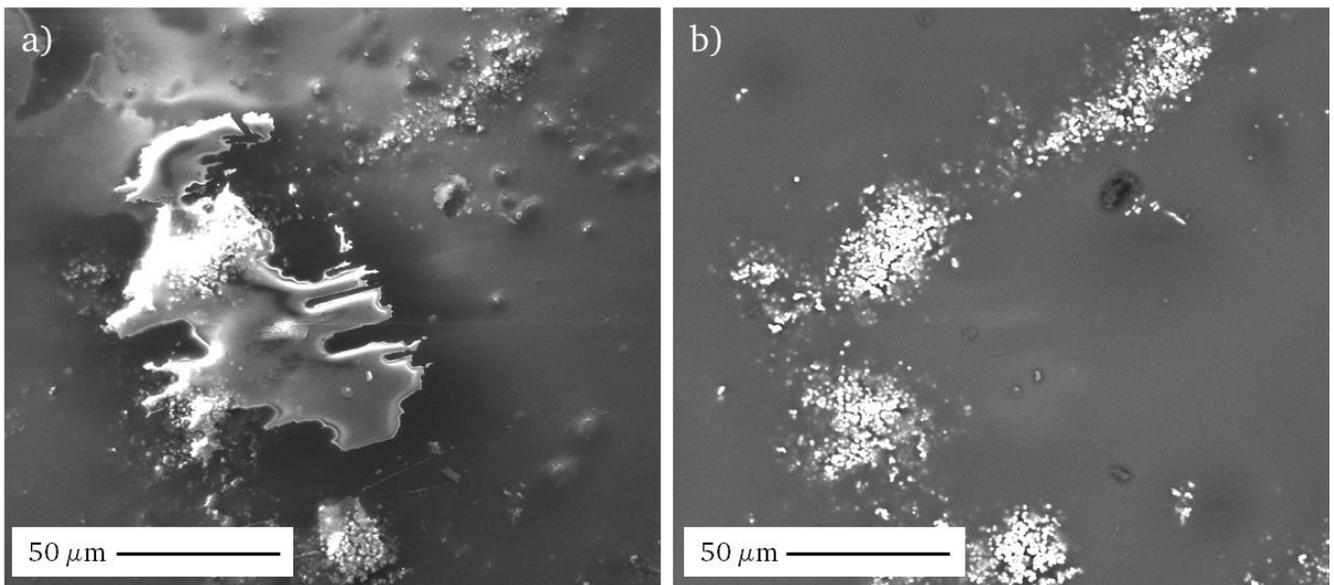


Abbildung 34: SE- a) und BSE-Aufnahme b) Oberfläche der oxidierten $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ -Probe nach der Auslagerung bei 1300 °C für 50 h in synthetischer Luft. Der Aufnahmebereich ist in beiden Abbildungen identisch.

In Abbildung 35 a) wird repräsentativ für alle drei Materialien der Querschliff der $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ -Probe dargestellt, welche für 50 h bei 1300 °C in synthetischer Luft oxidiert wurde. Zur weiteren Charakterisierung der Oxidschicht und der Blasen, wurden REM-Bilder aller Blasen und mindestens fünf blasenfreie Bereiche in den jeweiligen Querschliffen aufgenommen. Aufgrund der erhöhten Oxidation an den Probenecken wurden diese und die kurzen Seiten von der Auswertung ausgenommen. Mittels der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [148] wurde die Blasengröße l_b und die mittlere Dicke der blasenfreien Si-O-B-Schicht (fünf Einzelmessungen pro Bild) gemessen. Zudem wurde die Blasendichte (siehe Gleichung 6.2) berechnet, um Aussagen über die relative Häufigkeit der Blasenbildung machen zu können.

$$\text{Blasendichte} = \frac{\sum_{i=1}^n l_{b_i}}{L_1 + L_2} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

Die ermittelten Werte werden in Tabelle 8 dargestellt. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die einfache Standardabweichung. Der Vergleich der drei Materialien zeigt, dass ZrB_2/SiCN die geringste Blasendichte mit 30,2 % und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ den höchsten Wert mit 65,8 % aufweist. Dies gilt auch für

die mittlere und maximale Blasengröße, welche für $ZrB_2/SiCN$ mit $288 \pm 99 \mu m$ bzw. $473 \mu m$ die geringsten Werte annimmt. $ZrB_2/SiZrBCN$ zeigt die größte maximale Blasengröße mit $942 \mu m$ und eine geringfügig geringere mittlere Blasengröße als $ZrB_2/SiZrCN$ mit $542 \pm 229 \mu m$, welche jedoch am stärksten schwankt. Hinsichtlich der Si-O-B-Schichtdicke wird der größte Wert für $ZrB_2/SiCN$ mit $39 \pm 11 \mu m$ und der geringste Wert für $ZrB_2/SiZrCN$ mit $13 \pm 5 \mu m$ ermittelt.

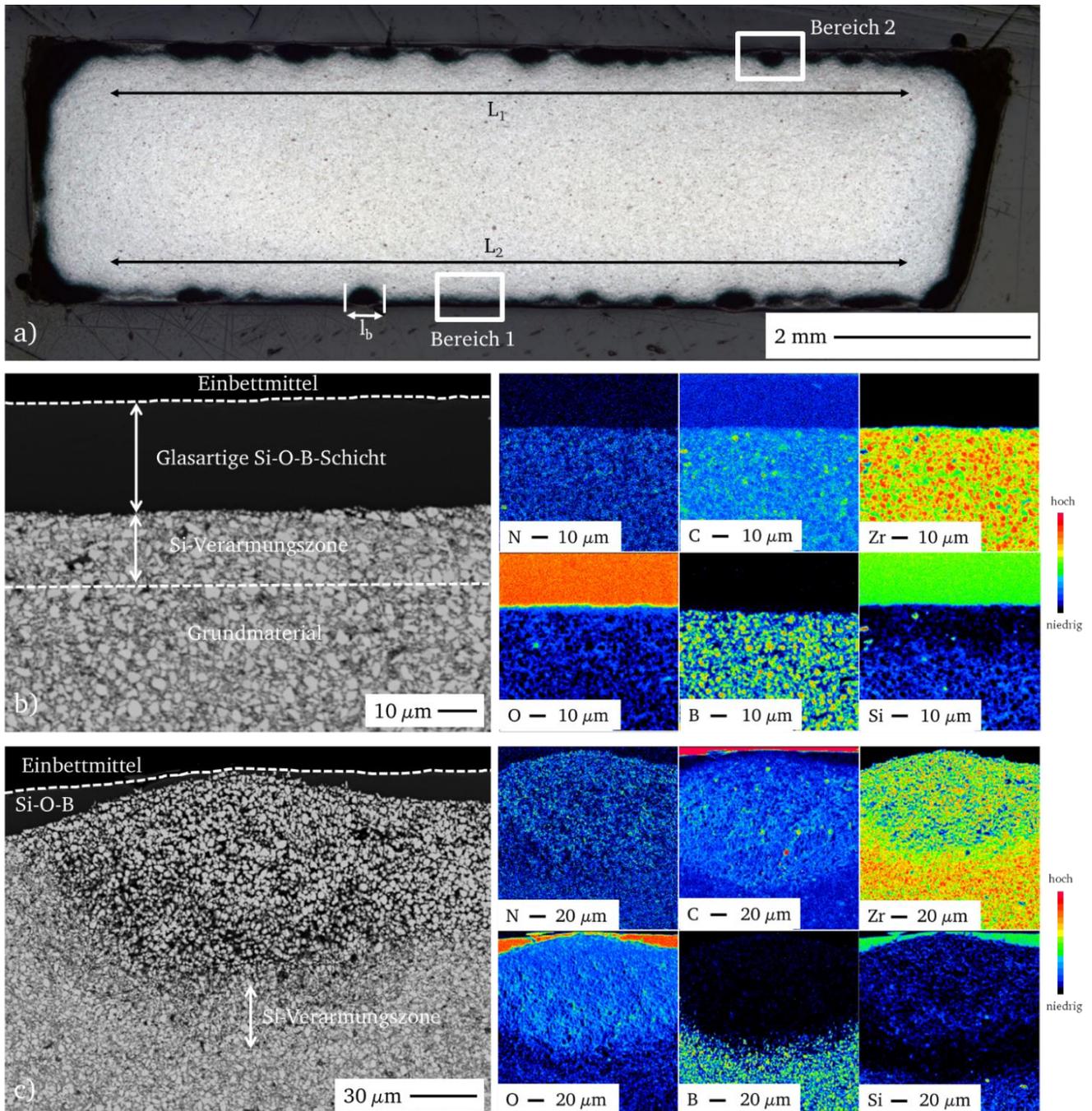


Abbildung 35: Querschnitt der $ZrB_2/SiZrCN$ -Probe nach der Auslagerung bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h in synthetischer Luft. Bild a) gibt eine Übersicht über die gesamte Schlifffläche. Es sind zwei Bereiche markiert, welche im weiteren Verlauf mittels ESMA-Messungen untersucht werden. Bereich 1 (Abbildung b)) zeigt eine BSE-Aufnahme der blasenfreien Oxidschicht mit den dazugehörigen Elementverteilungen. Bereich 2 (Abbildung c)) zeigt eine der gebildeten Blasen in der oxidierten Randschicht und die dazugehörigen Elementverteilungen. Zudem werden in Abbildung a) die zur Quantifizierung der Blasen gemessenen Parameter dargestellt.

In Abbildung 35 a) sind zwei Bereiche markiert, die mittels ESMA-Messungen untersucht wurden. Bereich 1 (Abbildung 35 b)) zeigt eine durchgehende, blasenfreie Oxidschicht und Bereich 2 (Abbildung 35 c)) eine Blase, welche sich in der oxidierten Randschicht gebildet hat. Die zu den BSE-Aufnahmen gehörenden Elementverteilungen sind rechts daneben abgebildet. Die qualitativen Elementverteilungen des blasenfreien Bereiches zeigen, dass die glasartige Oxidschicht aus den Elementen Si, O, und B zusammengesetzt ist. Unterhalb der Si-O-B-Schicht findet sich eine ca. 2 μm dünne Schicht mit der Elementzusammensetzung Si, Zr, B und O. Darunter kann in der Si-Elementverteilung eine Si-Verarmungszone von ca. 19 μm Dicke festgestellt werden.

Die Blasenbildung führt zu einer Verringerung der Si-O-B-Schichtdicke. Innerhalb der Blase zeigen die Elementverteilungen eine erhöhte Konzentration von C, N und O. Auch hier bildet sich eine Si-Verarmungszone, welche ca. doppelt so dick ($\approx 38 \mu\text{m}$) ist wie jene im blasenfreien Bereich.

Tabelle 8: Mittlere Si-O-B-Schichtdicke, mittlere Blasengröße, maximale Blasengröße und Blasendichte der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h bei 1300 °C in synthetischer Luft.

	ZrB_2/SiCN	$\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$	$\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$
Mittlere Si-O-B-Schichtdicke in μm	39 ± 11	13 ± 5	27 ± 5
Mittlere Blasengröße in μm	288 ± 99	546 ± 116	542 ± 229
Maximale Blasengröße in μm	473	709	942
Blasendichte	30,2 %	39,2 %	65,8 %

Das Ergebnis einer quantitativen ESMA-Linienmessung zur Bestimmung der Elementkonzentrationsprofile in Abhängigkeit zum Abstand zur Probenoberfläche wird in Abbildung 36 dargestellt.

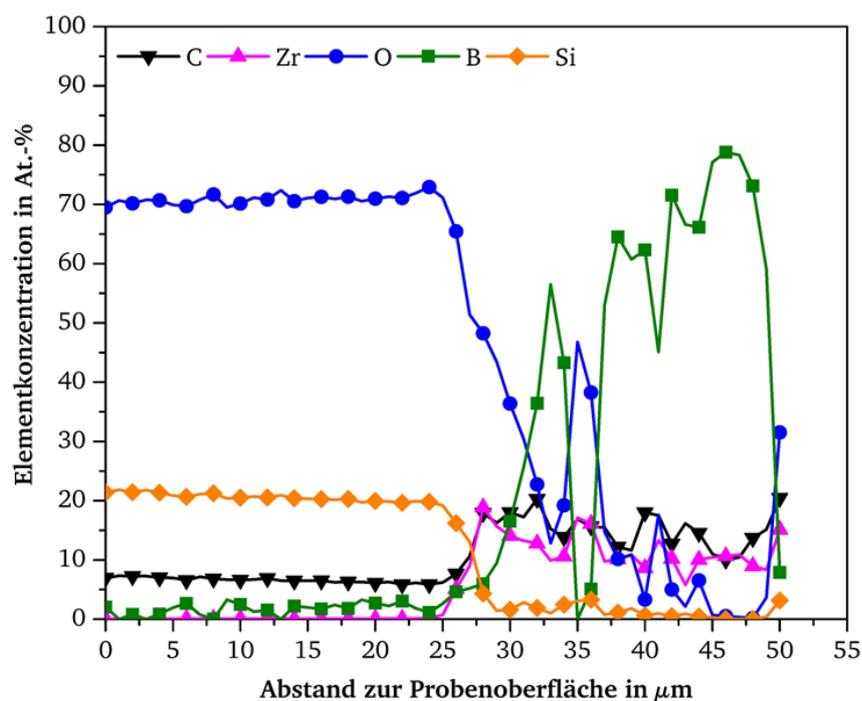


Abbildung 36: Mittels ESMA ermitteltes Elementkonzentrationsprofil entlang einer orthogonal zur Probenoberfläche verlaufenden Linie in einem blasenfreien Bereich der ausgelagerten $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ -Probe. Es wird die Elementkonzentration der jeweiligen Elemente in Abhängigkeit zur Tiefe bzw. zum Abstand zur Probenoberfläche angegeben.

Für eine übersichtliche Darstellung wird auf das Elementkonzentrationsprofil von N verzichtet. Bei Betrachtung des Verlaufs der Si-Konzentration fällt auf, dass in einer Tiefe von ca. 25 μm von ca. 20 At.-% auf 1-2 At.-% abfällt und auf diesem Niveau bis zu einer Tiefe von 50 μm verbleibt. Gleichzeitig steigt das Zr-Signal und C-Signal in diesem Bereich von 26-27 μm Tiefe auf einen Wert von ≈ 12 At.-% bzw. ≈ 15 At.-%. Das C-Signal im Bereich von 0 bis 25 μm kann auf die Kohlenstoffschicht zurückgeführt werden, welche zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf die Proben aufgebracht wurde. Bei der Beurteilung der ESMA-Messungen der Elemente N, B, O und C ist zu berücksichtigen, dass WDX-Messungen leichter Elemente hohe Messunsicherheiten aufweisen. Zudem wurde während des Schleifens der Querschliffe Wasser als Kühlmittel genutzt, was zu einer Verringerung des Gehalts des wasserlöslichen B_2O_3 in der Si-O-B-Schicht führen kann [269]. Aus diesen Gründen wird auf die Beurteilung der quantitativen B-Elementkonzentrationen verzichtet.

Die BSE-Aufnahme einer Probenecke des $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ -Querschliffes in Abbildung 37 zeigt, dass diese Bereiche eine hohe Porosität und Ausbrüche aufweisen. Es handelt sich dabei um die helleren Bereiche, welche in Abbildung 33 bereits makroskopisch sichtbar waren. In den dazugehörigen durch ESMA gemessenen Elementverteilungen ist ersichtlich, dass in diesen Bereichen eine Überlagerung von Zr und O vorliegt. Was den in Abbildung 33 gewonnen Eindruck untermauert, dass die hellen Bereiche auf ZrO_2 -Bildung zurückzuführen sind, welches einen weißlichen Farbton aufweist [270, 271]. Bei Betrachtung des Si-Signals fällt auf, dass lediglich kleine diskontinuierliche Bereiche mit erhöhter Si-Konzentration zu finden sind.

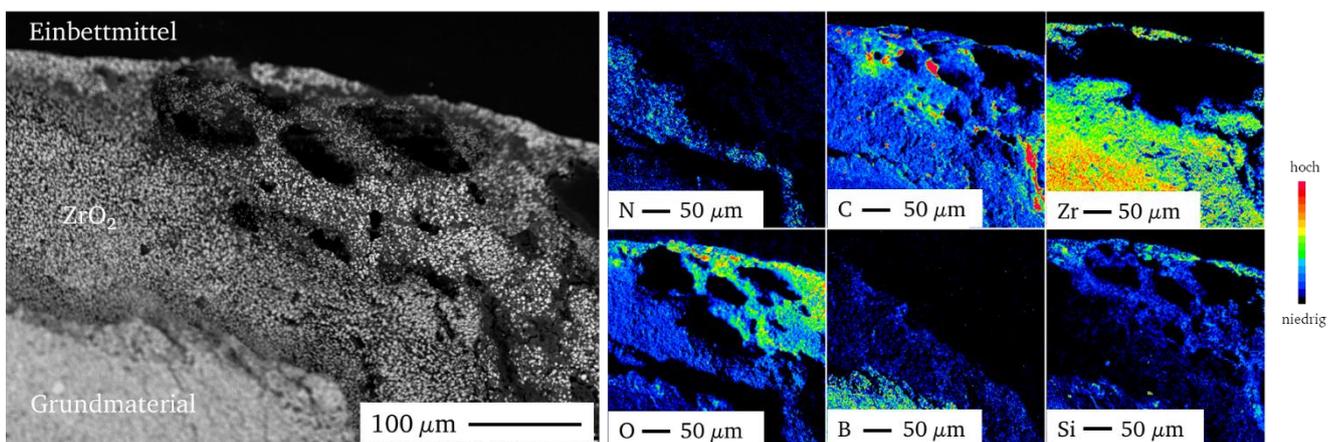


Abbildung 37: Mittels ESMA gemessene Elementverteilung an einer der Probenecke des Querschliffes der $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ -Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 1300 $^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft.

Der Einfluss der Oxidationszeit auf die Mikrostruktur der Randschicht wird in Abbildung 38 stellvertretend an $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ dargestellt. Da beide Aufnahmen mit einer identischen Vergrößerung aufgenommen wurden, ist auf den ersten Blick ersichtlich, dass die Blasengröße mit der Verdopplung der Oxidationszeit deutlich ansteigt. Zudem ist eine Koaleszenz der Blasen bei der 100 h-Probe zu erkennen (siehe Abbildung 38 b)), während die Blasen nach 50 h noch isoliert voneinander vorliegen (siehe Abbildung

38 a)). Nach 50 h sind sowohl gefüllte als auch hohle Blasen zu erkennen. Im Gegensatz dazu weisen die Blasen nach 100 h einen deutlichen Materialverlust auf. Eine vergleichende Messung der Blasengröße bei der 100 h-Probe ist aufgrund des Zusammenwachsens der Blasen nicht möglich. Die ermittelte Si-O-B-Schichtdicke liegt bei den für 100 h oxidierten Proben zwischen $55 \pm 21 \mu\text{m}$ (ZrB_2/SiCN) und $64 \pm 9 \mu\text{m}$ ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$), wobei jedoch die Blasenbildung die Schichtdicke erheblich beeinflusst. Bei allen drei Materialien traten lokal größere SiC-Partikel auf, welche auch in Abbildung 38 zu sehen sind [265].

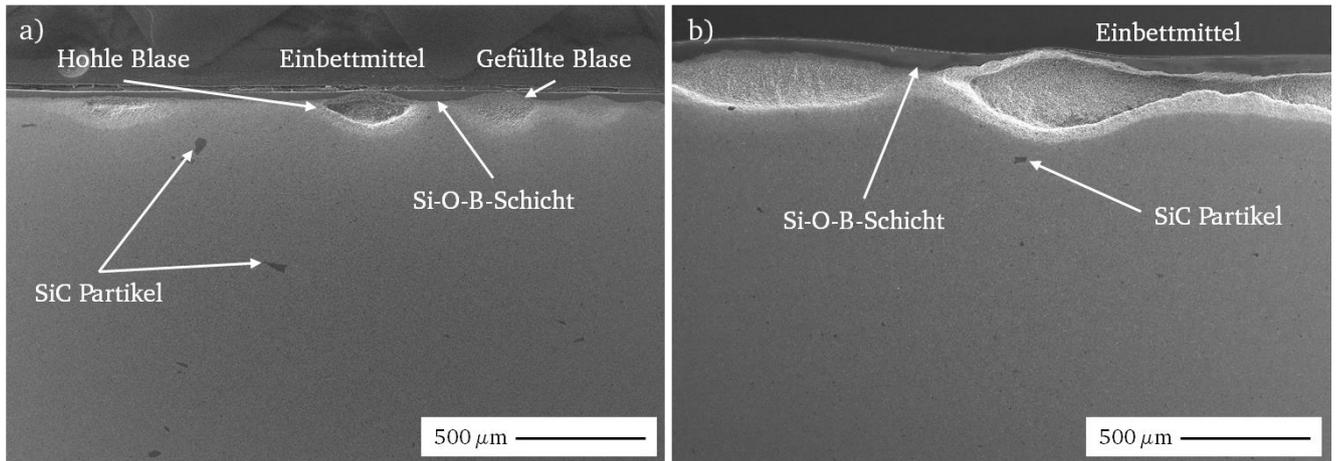


Abbildung 38: SE-Aufnahmen mit identischer Vergrößerung der ausgelagerten $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ -Proben nach a) 50 h und b) 100 h in synthetischer Luft bei 1300°C .

Die in Abbildung 39 aufgeführten Röntgendiffraktogramme geben Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der monolithischen Proben vor (siehe Abbildung 39 a)) und nach der Oxidation bei 1300°C für 50 h in synthetischer Luft (siehe Abbildung 39 b)).

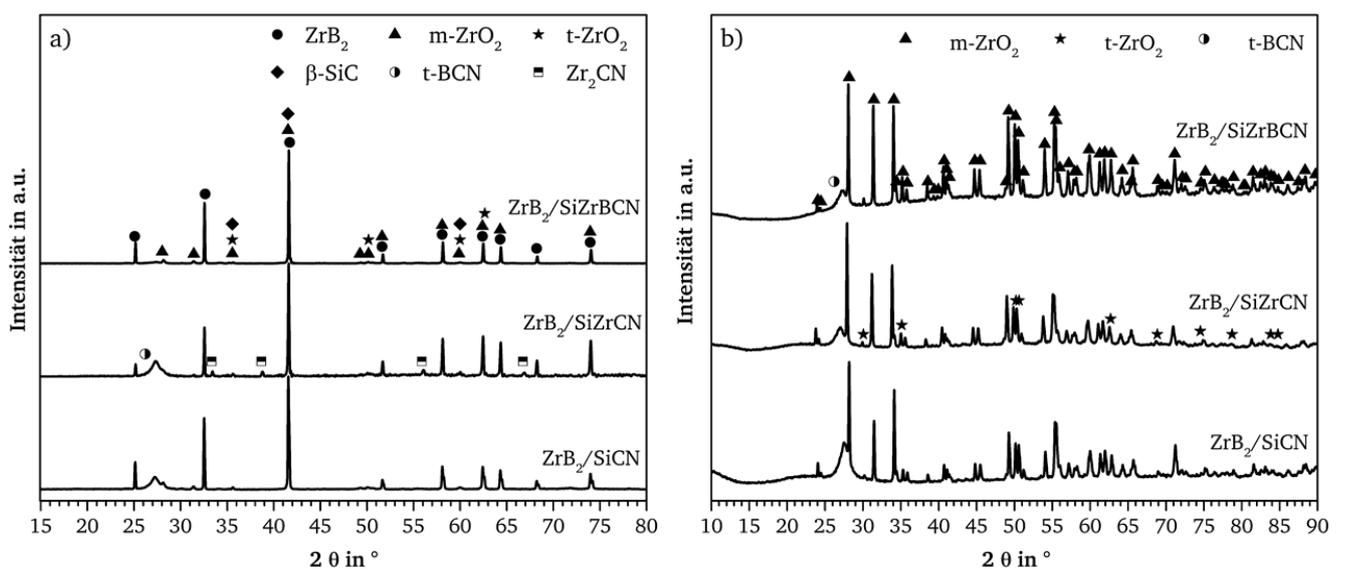


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der monolithischen $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben a) vor und b) nach der Auslagerung für 50 h bei 1300°C in synthetischer Luft.

Im Ausgangszustand können für alle drei Proben die Phasen ZrB_2 , SiC und kleinere Mengen von monoklinen und tetragonalen ZrO_2 nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Untersuchungen der Mikrostruktur der $ZrB_2/Si(Zr,B)CN$ -Proben von Feng et al. [265]. Bei einem 2θ -Winkel von ca. $27,2^\circ$ weisen die Diffraktogramme von $ZrB_2/SiCN$ und $ZrB_2/SiZrCN$ einen breiten Reflex auf, welcher auf die Bildung einer turbostratischen BCN-Phase hindeutet. Für $ZrB_2/SiZrBCN$ kann dieser Reflex nicht beobachtet werden. $ZrB_2/SiZrCN$ zeigt zusätzlich Reflexe der Phase Zr_2CN . Si_3N_4 kann bei keinem der drei Materialien nachgewiesen werden.

Nach der Auslagerung weisen alle drei Materialien eine vergleichbare Phasenzusammensetzung auf. Es können monoklines und tetragonales ZrO_2 nachgewiesen werden. Zusätzlich zeigt sich der verbreiterte Reflex bei $27,2^\circ$, welcher auf die Anwesenheit der turbostratischen BCN-Phase hinweist. Eine kristalline SiO_2 -Phase konnte bei keinem Material nachgewiesen werden.

6.4.4 Thermodynamische Analyse

Zur weiteren Analyse der beobachteten Phänomene, wie der Bildung von Blasen oder der Si-Verarmungszone, wurden thermodynamische Rechnungen durchgeführt. Dafür wurden drei der mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Ausgangsphasen Zr_2CN , ZrB_2 und SiC (siehe Abbildung 39 a)) ausgewählt und deren Stabilität und die sich einstellenden Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität bei der Versuchstemperatur von $1300^\circ C$ berechnet. In Abbildung 40 sind die jeweiligen Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit von der logarithmisch aufgetragenen Sauerstoffaktivität abgebildet. Gasförmige Phasen werden gestrichelt und flüssige Phasen gepunktet dargestellt.

Es zeigt sich, dass Zr_2CN mit ansteigender Sauerstoffaktivität ZrO_2 , Kohlenstoff und N_2 bildet, wobei die Kohlenstoffphase weiter zu gasförmigen CO und CO_2 oxidiert (siehe Abbildung 40 a)). ZrB_2 oxidiert ab einer Sauerstoffaktivität von $1,7 \cdot 10^{-19}$ atm zu ZrO_2 und flüssigen B_2O_3 , welche mit ansteigender Sauerstoffaktivität stabil bleiben (siehe Abbildung 40 b)). SiC oxidiert ab einer Sauerstoffaktivität von $4,9 \cdot 10^{-21}$ atm zu SiO_2 , wobei in einem Bereich von $9,2 \cdot 10^{-20}$ atm und $6,8 \cdot 10^{-19}$ atm eine stabile Kohlenstoffphase berechnet wird. Mit ansteigender Sauerstoffaktivität oxidiert die Kohlenstoffphase zu CO und CO_2 . Abbildung 41 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 40 c) im Bereich von 10^{-24} atm – 10^{-15} atm. Es zeigt sich, dass SiC bei niedriger Sauerstoffaktivität geringe Mengen von gasförmigen SiO und CO bildet. Mit ansteigender Sauerstoffaktivität oxidiert SiO zu festem SiO_2 .

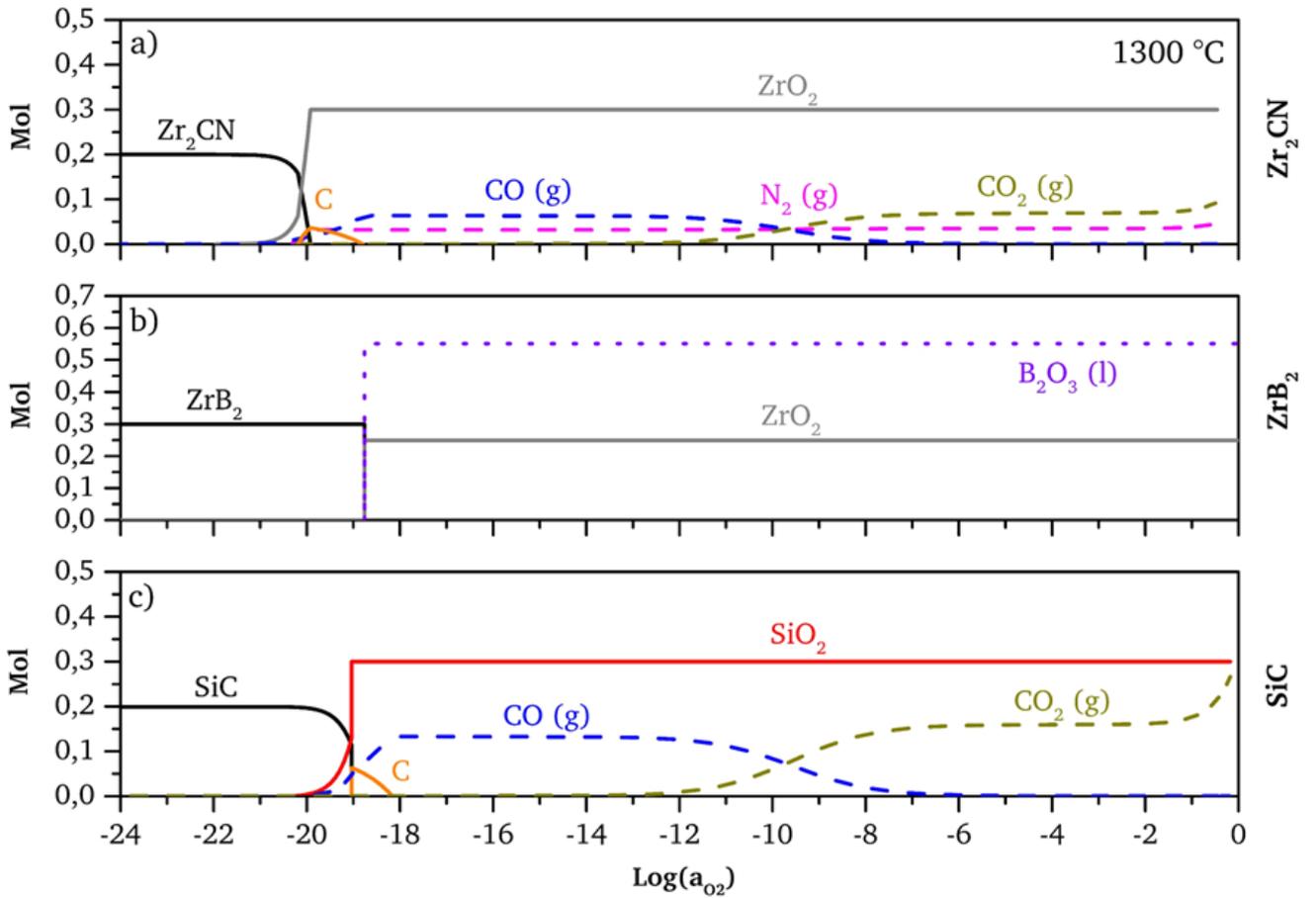


Abbildung 40: Thermodynamische Berechnung der Stabilität und Entwicklung der Gleichgewichtsphasen ausgehend von a) Zr_2CN , b) ZrB_2 und c) SiC bei 1300 °C in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität.

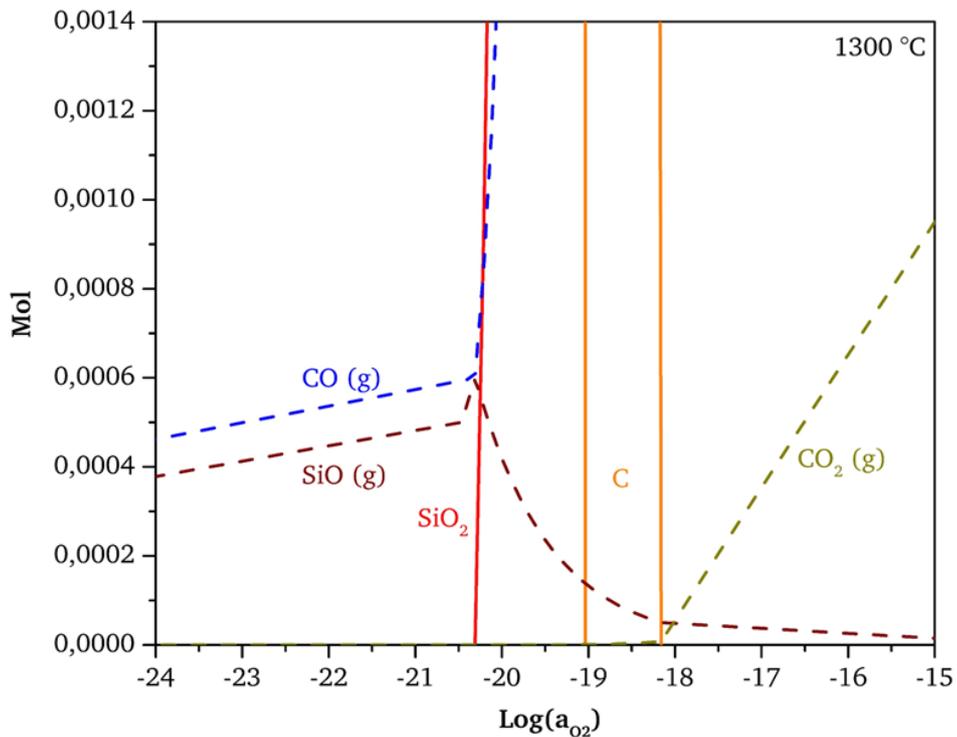


Abbildung 41: Thermodynamische Berechnung der Stabilität und Entwicklung der Gleichgewichtsphasen von SiC in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität.

6.5 Diskussion

6.5.1 Entwicklung der Mikrostruktur

Die Untersuchungen liefern hinsichtlich des Einflusses der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Single-Source-Präkursoren auf die Mikrostruktur der Proben einige interessante Ergebnisse. Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme vor der Auslagerung (siehe Abbildung 39 a)) zeigt, dass für $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ die Existenz einer Zr_2CN -Phase nachgewiesen werden kann. Es handelt sich hierbei um einen Mischkristall aus ZrC und ZrN , welche beide eine kubische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225) und identische Gitterkonstanten besitzen und somit vollständig ineinander löslich sind [260, 272–276]. Die interstitiell gelösten C- und N-Atome besetzen dabei die Oktaederlücken im Zr-Gitter [273].

Im Jahr 2019 untersuchten Markel et al. [260] die Entwicklung der Phasenzusammensetzung von SiCN mit einer Zugabe von 12-23 Gew.-% ZrB_2 -Pulver als Füllstoff nach der Pyrolyse im Temperaturbereich von 1200 °C bis 1500 °C in Ar- bzw. Ar/N_2 -Atmosphäre. Sie wiesen eine ZrC_xN_y -Phase nach für deren Bildung sie einen Mechanismus vorschlugen. Die Bildung des ZrC_xN_y -Mischkristalls beruhe auf der Diffusion von dem in der SiCN -Matrix vorliegenden freiem Kohlenstoff in ZrN . Dieses entsteht im Vorfeld durch die Reaktion von ZrB_2 mit dem in der Atmosphäre enthaltenen N_2 . Der anhand der Gitterkonstante von 4,64 Å nach der Vegard'schen Regel bestimmte Kohlenstoffanteil betrug $\text{C}/(\text{C}+\text{N}) = 0,56$ [260]. Die Ergebnisse von Markel et al. stimmen mit Untersuchungen von Sun et al. [277] überein. Auch diese beobachteten nach der Auslagerung von SiCN/ZrB_2 -Kompositen bei einer Temperatur von 1500 °C in Ar die Bildung von Zr_2CN .

Feng et al. [257] wiesen die Bildung von ZrC_xN_y nach der Auslagerung von pyrolysierten SiZrCN - und SiZrBCN -Pulvern für 2 h bei 1500 °C und 1700 °C in N_2 nach. Der Anteil der Phase betrug nach der Auslagerung bei 1700 °C rund 23 Gew.-%, wobei eine Zusammensetzung von $\text{ZrC}_{0,36}\text{N}_{0,64}$ bestimmt wurde [257].

Zudem fanden Feng et al. [265] bei der Charakterisierung der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben vor der Auslagerung ZrC in $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ und kleinere Mengen in $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$. Es konnte kein ZrC in ZrB_2/SiCN nachgewiesen werden. Sie schlussfolgerten daraus, dass zum einen eine Reaktion zwischen den ZrB_2 -Körnern und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff (und auch der BCN-Phase) der SiCN -Phase unwahrscheinlich sei. Zum anderen, dass die verringerte Menge an ZrC in $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ auf die geringere Kristallisationsneigung von SiZrBCN gegenüber SiZrCN zurückzuführen sei. Dies läge in der Zugabe von B begründet, was sich bereits in anderen Arbeiten [71, 257] zeigte [265].

Des Weiteren zeigt der Vergleich der Röntgendiffraktogramme vor der Auslagerung, dass lediglich die Diffraktogramme von ZrB_2/SiCN und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ einen verbreiterten Reflex bei $\approx 27,2^\circ$ aufweisen, was auf die Existenz einer turbostratischen BCN-Phase hindeutet. Diese besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, welches turbostratisches BN enthält oder vice versa [71, 257, 278–280]. Es scheint eine

Diffusion von B aus den ZrB_2 -Körnern in die Graphit-Phase von SiCN stattzufinden. Das Diffraktogramm von $ZrB_2/SiZrBCN$ weist diesen verbreiterten Reflex nicht auf, was ausgehend von bereits publizierten Arbeiten über die Mikrostruktur von Si(Zr)BCN [71, 257, 280] und $ZrB_2/SiZrBCN$ [265] unerwartet ist. TEM-Untersuchungen der Proben vor der Auslagerung durch Feng et al. zeigten jedoch, dass alle drei Materialien BCN aufwiesen [265]. Möglicherweise weist $ZrB_2/SiZrBCN$ einen geringeren Gehalt der BCN-Phase auf, weshalb diese nicht mittels Röntgendiffraktometrie detektiert werden konnte.

Es konnte bei keinem der drei Materialien Si_3N_4 nachgewiesen werden, welches aufgrund der Phasenaufspaltung von Si(B)CN [281, 282] erwartet wurde. Dies deutet auf eine carbothermische Reduktion von Si_3N_4 mit der Kohlenstoffphase von SiCN zu β -SiC hin [265, 281].

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 39 b) geben Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der oberflächennahen Randschicht der oxidierten Proben. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied in der Phasenzusammensetzung der drei Proben. Es kann die Bildung von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 nachgewiesen werden, welches durch die Oxidation von ZrB_2 und der Zr-haltigen Präkursoren entsteht [265]. Es gibt keine Hinweise auf kristallines SiO_2 , was die Bildung einer amorphen Borosilikat-Schicht untermauert, da zum einen Borosilikat röntgenamorph ist [283] und zum anderen nach der Literatur eine Kristallisation für SiO_2 nach einer Auslagerung von 50 h bei 1300 °C erwartbar wäre [283, 284]. Alle drei Proben zeigen einen verbreiterten Reflex bei $\approx 27,2^\circ$, was auf die turbostratische BCN-Phase hindeutet. Dessen Rolle für das Oxidationsverhalten ist unklar und konnte mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen nicht bestimmt werden. Der Einfluss von BCN auf das Oxidationsverhalten stellt somit eine interessante Fragestellung für weitergehende Untersuchungen dar.

6.5.2 Bildungsmechanismus der Si-Verarmungszone

Die mittels ESMA ermittelten Elementverteilungen zeigen, dass sich eine Si-Verarmungszone in der Mikrostruktur der ausgelagerten Proben unterhalb der Si-O-B-Schicht (siehe Abbildung 35 b) und c)) ausbildet. Shugart et al. [285] schlagen einen nach der Reaktion 6.3 ablaufenden Mechanismus für die Bildung dieser Verarmungszone bei Temperaturen unterhalb von 1627 °C vor, welcher in Bereichen des Grundmaterials mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck abläuft.



Die Oxidation von SiC und die Bildung von gasförmigen SiO bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($\approx 10^{-24} - 10^{-15}$) konnte durch die thermodynamischen Berechnungen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 41). Der Gradient des Sauerstoffpartialdrucks über die Tiefe führt dabei zu einem Si-Transport von Bereichen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck (Grundmaterial, GM) zu Bereichen mit höheren Sauerstoffpartialdruck (oberflächennah). Dieser Prozess wird in Abbildung 42 schematisch dargestellt.

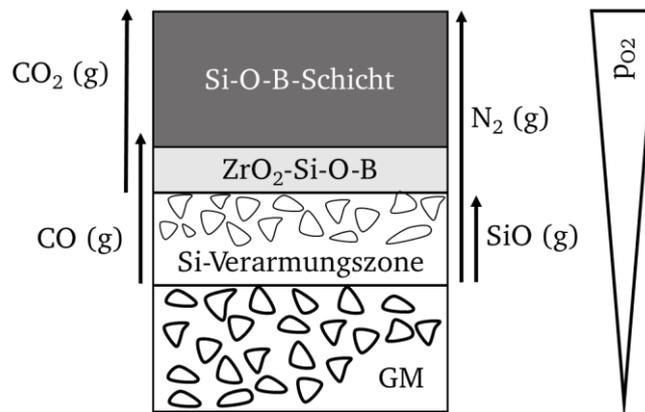


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus der $ZrB_2/Si(Zr,B)CN$ -Proben bei 1300 °C (in Anlehnung an Fahrenholtz [286]).

Das bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck gebildete gasförmige SiO steigt dabei aus dem Grundmaterial auf und oxidiert unterhalb der $Si-O-B$ -Deckschicht in Regionen mit höherem Sauerstoffpartialdruck zu festem SiO_2 . Die durch Shugart et al. [285] vorgeschlagene Reaktion 6.3 wird durch die ESMA-Messungen (siehe Abbildung 35 b) und c) sowie Abbildung 36) untermauert. Es zeigt sich, dass innerhalb der Si -Verarmungszone weiterhin C zu finden ist und somit keine CO -Bildung stattfindet, was auch durch die thermodynamischen Rechnungen zu erwarten war (siehe Abbildung 41). Bei der Beurteilung des C -Gehalts muss jedoch beachtet werden, dass die mittels ESMA untersuchten Querschliffe mit einer wenige Nanometer dünnen Kohlenstoffschicht beschichtet wurden, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen und Aufladungseffekte zu vermeiden. Dies erklärt, dass die Elementverteilungen und das Linien-Elementkonzentrationsprofil auf der gesamten Probenoberfläche das Vorhandensein von C zeigen. Ein relativer Vergleich der Unterschiede in der Kohlenstoffkonzentration ist jedoch möglich. Der Vergleich der Elementverteilungen in Abbildung 35 b) und c) zeigt, dass die Si -Verarmungszone des blasenfreien Bereiches eine nur halb so große Dicke ($\approx 19\ \mu m$) aufweist wie die Si -Verarmungszone im Bereich der Blase ($\approx 38\ \mu m$). Dies ist auf die Reduktion der Schichtdicke der $Si-O-B$ -Schicht in Folge der Blasenbildung zurückzuführen. Die deutlich dünnere Deckschicht hat eine geringere Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff in das Grundmaterial. Dies erklärt die signifikant höhere Oxidation in diesen Bereichen, was sich in einer deutlich dickeren $ZrO_2-Si-O-B$ -Schicht widerspiegelt (siehe Abbildung 35 c)). Ein ähnlicher Effekt ist an den Probenkanten zu beobachten, wo die Krümmung in Folge der Probenform auch zu einer Verringerung der $Si-O-B$ -Schichtdicke führt, was die verstärkte ZrO_2 -Bildung an diesen Stellen erklärt (siehe Abbildung 33 und Abbildung 37). Die signifikant größere $Si-O-B$ -Schichtdicke in den blasenfreien Bereichen hat eine größere Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, was in einem steileren Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks über die Probentiefe resultiert. Dies erklärt zum einen warum die Si -Verarmungszone in den blasenfreien Bereichen dünner ist und zum anderen warum die Lage der Si -Verarmungszone in diesen Bereichen einen geringeren Abstand zur Probenoberfläche besitzt ($\approx 45\ \mu m$). In Bereichen mit Blasenbildung befindet

sich die Si-Verarmungszone deutlich tiefer ($\approx 150 \mu\text{m}$), was auf die geringere Barrierewirkung der dünnen Si-O-B-Schicht und infolgedessen einem flacheren Gradienten des Sauerstoffpartialdruck über die Tiefe zurückzuführen ist.

6.5.3 Oxidationskinetik

Der Vergleich der Oxidationskonstanten der drei Materialien (siehe Tabelle 7) zeigt, dass ZrB_2/SiCN die geringsten Werte für die oberflächenspezifische Massenänderung und die lineare Oxidationskonstante k_v zeigt. Letzteres bedeutet im Umkehrschluss, dass das Oxidationsverhalten von ZrB_2/SiCN dem parabolischen Oxidationsverhalten am nächsten kommt und sich ein Großteil der Massenzunahme auf den parabolischen Teil der Oxidationskinetik zurückgeht. Das Bestimmtheitsmaß R^2 für eine durchgeführte parabolische Anpassung beträgt für ZrB_2/SiCN 0,997. Der Einbau von Zr ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$) bzw. Zr und B ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$) führt zu einer Erhöhung der linearen Oxidationskonstanten. Die ermittelten linearen Oxidationskonstanten von ZrB_2/SiCN (50 h) und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ (50 h und 100 h) besitzen ein negatives Vorzeichen, was nicht dem typischen paralinearen Oxidationsverhalten entspricht und eine lineare Massenzunahme andeutet. Insgesamt ist die reale Oxidationskinetik eine Überlagerung einer parabolischen Oxidationskinetik (Bildung einer schützenden Borosilikatschicht [142, 143, 247, 266]), einer linearen Massenzunahme (Bildung von ZrO_2 in Folge der Oxidation von ZrB_2 und der Zr-haltigen Präkursoren) und einer linearen Massenabnahme (Verdampfen von B_2O_3 und Bildung anderer gasförmigen Reaktionsprodukte wie N_2 , CO und CO_2) nach dem Superpositionsprinzip. Die negativen linearen Oxidationskonstanten deuten darauf hin, dass die lineare Massenzunahme durch die ZrO_2 -Bildung größer ist als die lineare Massenabnahme durch Verdampfung von B_2O_3 und anderen gasförmigen Reaktionsprodukten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich bei der paralinearen Anpassung lediglich um einen technisch/mathematischen Ansatz handelt das Oxidationsverhalten anhand der oberflächenspezifischen Massenänderungen zu beschreiben. Durch die Überlagerung von mehreren Reaktionen nach dem Superpositionsprinzip lassen sich keine Rückschlüsse auf die Beiträge der Einzelreaktionen schließen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Oxidationskinetik mit Literaturwerten wurden die gemessenen oberflächenspezifischen Massenzunahmen der 50 h-Messungen an eine parabolische Oxidationskinetik angepasst und die k_p -Werte nach 100 min und 600 min ermittelt. Die k_p -Werte und oberflächenspezifischen Massenänderung für ZrB_2/SiC aus verschiedenen Arbeiten werden in Tabelle 9 aufgeführt.

Es zeigt sich, dass die ermittelten parabolischen Oxidationskonstanten und oberflächenspezifischen Massenänderungen der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben nach 100 min bzw. 600 min signifikant geringer sind als die gefundenen Literaturwerte. So ermittelten Shugart et al. [176] einen k_p -Wert von $11,1 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ und eine Massenzunahme von $2,57 \text{ g/cm}^2$ für ZrB_2 mit einer Zugabe von 30 Vol.-% SiC (= 18,4 Gew.-%) nach einer Auslagerung für 100 min bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft. Der höchste gemessene k_p -Wert der in dieser Arbeit untersuchten Proben nach 100 min liegt bei $9,7 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ für $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$. Die dazugehörige Massenänderung beträgt $2,53 \text{ g/cm}^2$ nach 100 min. $\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ zeigt sowohl

nach 100 min als auch nach 600 min die größten k_p -Werte und Massenänderungen. Dies ist auf die stark ansteigende Massenzunahme in den ersten 30 h dieser Probe zurückzuführen (siehe Abbildung 32). Erst nach mehr als 30 h zeigt $ZrB_2/SiZrBCN$ die größere Massenzunahme, was auf den größeren linearen Anteil der Massenzunahme zurückzuführen ist (siehe Tabelle 7).

Tabelle 9: Vergleich der oberflächenspezifischen Massenänderung und der parabolischen Oxidationskonstanten der $ZrB_2/Si(Zr,B)CN$ -Proben mit Literaturwerten für ZrB_2/SiC in Luft. Wichtig: Die angegebenen Auslagerungszeiten sind in Minuten angegeben.

SiC-Gehalt in Vol.-%	Temperatur in °C	Zeit in min	Oberflächenspezifische Massenänderung in mg/cm ²	Parabolische Oxidationskonstante k_p in 10 ⁻¹⁰ ·g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹	Quelle
30	1300	100	2,57 ± 0,4	11,1	[176]
	1400	100	3,36 ± 0,8	20,6	
	1500	100	2,73 ± 0,8	12,2	
	1550	100	3,14 ± 0,5	12,2	
	1500	600	5,9	-	[287]
20	1327	10	1,25	13,6; 17,5	[288, 289]
		50	2,0		
		100	2,5		
	1400	60	4,5	-	[290]
10	1500	600	16,4	-	[287]
25,2 SiCN	1300	100	1,25 ± 0,1	2,0 ± 0,2	Diese Arbeit
		600	4,26 ± 0,4	4,4 ± 0,4	
25,2 SiZrCN	1300	100	2,53 ± 0,3	9,7 ± 0,9	
		600	6,25 ± 0,6	11,0 ± 1,0	
25,2 SiZrBCN	1300	100	1,63 ± 0,2	3,8 ± 0,3	
		600	4,96 ± 0,5	6,1 ± 0,6	

$ZrB_2/SiCN$ weist mit einer Massenzunahme von 1,25 g/cm² und einer parabolischen Oxidationskonstante von $2,0 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ die geringsten Werte auf, was einer Halbierung der Massenzunahme gegenüber den Literaturwert entspricht, trotz eines höheren SiC-Gehalts von 30 Vol.-%. Eine Erhöhung des SiC-Gehalts führt zu einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von ZrB_2-SiC [141, 287, 291]. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Oxidationsbeständigkeit der untersuchten Proben liegt in der reduzierten Partikelgröße der Si-haltigen Phase aufgrund der Nutzung von Si-basierten Polymeren. Wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben, führt die Reduzierung der SiC-Korngröße ($< 0,5 \mu\text{m}$ [265]) und deren homogenere Verteilung, ohne Agglomeration, zu einem verbesserten Oxidations- und Verdichtungsverhalten (offene Porosität $< 0,5 \text{ Vol.-%}$ [265]) [254, 255, 258]. Insgesamt zeigt sich eine signifikant verbesserte Oxidationsbeständigkeit durch die Nutzung von Si-basierten Single-Source-Präkursoren anstatt SiC-Pulver. Sinnvolle zukünftige Messungen für eine direkte Vergleichbarkeit und Ermittlung des Einflusses der SiCN-basierten Präkursoren und Si-basierten Polymeren im Allgemeinen können vergleichbare Auslagerungen von konventionell hergestellten ZrB_2/SiC und ZrB_2 mit Zugabe von polymerabgeleiteten SiC sein.

Bei Betrachtung der ermittelten parabolischen Oxidationskonstanten der 50 h- und 100 h-Messungen (siehe Tabelle 7) fällt auf, dass diese um bis zu $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$) voneinander abweichen. Eine im Jahr 2014 erschienene Studie von Shugart et al. [176] untersuchte die Ursachen für die Variabilität der bestimmten Oxidationskonstanten von ZrB_2/SiC im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1550 °C mit Auslagerungszeiten von 30 s bis zu 100 h. Sie fanden Schwankungen des oberflächenspezifischen Massenänderung bis zu einem Faktor von 2,4 für identische Messparameter. Die gebildeten Oxidschichten wiesen dabei eine große Schwankungsbreite mit Standardabweichungen von bis zu 80 % des ermittelten Durchschnitts auf. Als Hauptursache für die beobachteten großen Schwankungen wurde die Blasenbildung identifiziert, welche auch in dieser Arbeit beobachtet wurde (siehe Abbildung 33, Abbildung 34, Abbildung 35 c) und Abbildung 38). Die größeren Unterschiede der ermittelten k_p -Werte für $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$ im Vergleich zu ZrB_2/SiCN scheinen demnach auch auf die stärkere Blasenbildung zurückführbar zu sein. Dies äußert sich an dem optischen Eindruck der beiden Proben (siehe Abbildung 33) und konnte durch die Ermittlung der Blasendichte und der mittleren bzw. maximalen Blasengröße quantifiziert werden (siehe Tabelle 8).

TEM-Untersuchungen der Proben vor der Oxidation von Feng et al. [265] zeigen, dass die Mikrostruktur sich aus mehreren Mikrometer großen ZrB_2 -Körnern zusammensetzt, welche interkristalline Zwischenräume aufweist. Diese bestehen vorrangig aus ZrO_2 , ZrC(N) , $\beta\text{-SiC}$, BCN und einer amorphen Si-reichen Phase, welche sich aus den jeweiligen verwendeten Single-Source-Präkursoren bilden. Die von Feng et al. ermittelte geringere Härte der Proben im Vergleich zu konventionellen ZrB_2/SiC führen diese auf ZrO_2 , BCN und insbesondere die amorphe Si-reiche Phase in den interkristallinen Zwischenräumen zurück. Zudem wurde eine erhöhte Menge an ZrO_2 zwischen den ZrB_2 -Körnern für jene Proben festgestellt, welche mit Zr-haltigen Präkursoren hergestellt wurden. [265]

Die erhöhte Menge an ZrO_2 in den interkristallinen Zwischenräumen liefert eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu ZrB_2/SiCN geringere Oxidationsbeständigkeit und höheren Massenzunahmen der Proben, welche mit einem chemisch modifizierten SiCN-Präkursor hergestellt wurden ($\text{ZrB}_2/\text{SiZrCN}$ und $\text{ZrB}_2/\text{SiZrBCN}$). Aufgrund der beschleunigten Sauerstoffdiffusion in ZrO_2 durch Sauerstoffleerstellen und eine hohe Defektdichte könnte die ZrO_2 -Phase als „Sauerstoffleiter“ agieren [292, 293]. Dies erleichtert die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zwischen den ZrB_2 -Körnern, was sich in einer geringeren Oxidationsbeständigkeit und höheren Massenzunahmen niederschlägt.

6.5.4 Blasenbildung

Die Untersuchungen von Shugart et al. [176] verdeutlichen, dass die lokale Blasenbildung in der Oxidschicht der Proben einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten hat. Die Blasen sind auf die hohen Partialdrücke der gebildeten gasförmigen Oxidationsprodukte (CO , CO_2 und N_2) zurückzuführen (siehe Abbildung 40). Wie bereits in Kapitel 6.5.2 erwähnt, führt die Blasenbildung zu einer Krümmung und Ausdehnung der Oberfläche was eine Verringerung der Si-O-B-Schichtdicke zur Folge hat (siehe

Abbildung 35 c)). Die dünnere Borosilikatschicht auf den Blasen besitzt eine verringerte Barrierewirkung gegenüber der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, da sich dessen Diffusionsweg verkürzt. Dies erklärt die lokal erhöhte Oxidation in Bereichen mit Blasenbildung, was sich in einer erhöhten ZrO_2 -Bildung äußert. Auch die Krümmung der Si-O-B-Schicht an den Probenkanten führt zu diesem Verhalten, weshalb dort eine erhöhte ZrO_2 -Bildung beobachtet werden kann [176] (siehe Abbildung 33 und Abbildung 37).

Der Partialdruck der gasförmigen Oxidationsprodukte ist hoch genug, um die Blasenbildung hervorzurufen. Jedoch scheint er nicht hoch genug zu sein, um ein Platzen der gebildeten Blasen herbeizuführen. Es konnten keine Krater oder ähnliche Strukturen auf den Proben festgestellt werden, die auf ein Platzen der gebildeten Blasen hindeuten.

Die thermodynamischen Rechnungen (siehe Abbildung 40) geben Aufschluss über die Beiträge der einzelnen Phasen und deren Oxidationsprodukte zur Blasenbildung. Die Oxidation von SiC führt zur CO-Bildung, welches bei höheren Sauerstoffpartialdrücken weiter zu CO_2 oxidiert. Die in Abbildung 38 zu sehenden SiC-Partikel stellen eine mögliche Quelle für lokal auftretende größere CO-Bildung dar, was eine denkbare Erklärung für das lokale Auftreten der Blasen sein könnte. Eine weitere Quelle für gasförmige Oxidationsprodukte ist Zr_2CN , welches CO, CO_2 und N_2 während der Oxidation freisetzt.

Das durch die Oxidation von ZrB_2 gebildete B_2O_3 verdampft bei höheren Temperaturen über 1000 °C [56, 294]. Der Vergleich der makroskopischen Aufnahmen der oxidierten Proben (siehe Abbildung 33) und die Messung der gebildeten Blasen (siehe Tabelle 8) zeigt, dass $ZrB_2/SiZrBCN$ das größte Ausmaß an Blasenbildung aufweist. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in dem erhöhten B-Gehalt durch die Modifizierung von SiCN mit B. Der erhöhte Gehalt an B erleichtert dabei die Bildung von Blasen durch zum einen eine Reduktion der Viskosität der Borosilikatschicht [56, 105–107, 294–296] und zum anderen einer Erhöhung des Partialdruckes durch die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten von B_2O_3 . Die Blasenbildung während der Oxidation von ZrB_2/SiC wurde bereits in einigen Publikationen beobachtet [176, 285, 297–301]. Als Ursachen wurden die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten wie CO [176, 285, 286, 300] und die reduzierte Viskosität der Si-O-B-Schicht [56, 295, 301] angeführt. Das Platzen der gebildeten Blasen wurde auch beobachtet und führte dabei zu lokalen Bereichen mit erhöhter Oxidation aufgrund einer sehr geringen oder gar keiner Bedeckung mit einer Borosilikatschicht [176, 301]. Für die Starttemperatur, bei der erstmals Blasenbildung zu beobachten ist, werden in der Literatur verschiedene Werte angegeben. Allerdings ist dem Autor keine Studie bekannt, in der die Blasenbildung bei einer Temperatur von 1300 °C beobachtet wird. Gangireddy et al. [300] postulierten und berechneten eine Starttemperatur für die Blasenbildung von 1450 °C für ZrB_2 mit 15 Vol.-% SiC aufgrund von CO-Bildung. Sie beobachteten zudem, dass die Blasenbildung zeitverzögert nach einer gewissen Zeitspanne auftrat. Mit Anstieg der Versuchstemperatur verringerte sich diese Zeitspanne [300]. Shugart et al. [285] hingegen fanden C innerhalb der ZrO_2 -Schicht und schlussfolgerten daraus, dass CO nicht der Grund für die beobachtete Blasenbildung von ZrB_2 mit 30 Vol.-% SiC unterhalb von 1627 °C sein kann. Im Jahr 2019 untersuchten Li et al. [301] das Oxidationsverhalten bei 1500 °C für 3-6 h von ZrB_2 mit

einer Zugabe von 20 Vol.-% SiC und 5 Vol.-% WB. Sie wiesen B_2O_3 eine zentrale Rolle für die Blasenbildung zu, welches zum einen die Viskosität der Deckschicht verringert und zum anderen eine hohe Abdampftrate aufgrund des hohen Dampfdruck aufweist und somit zur Blasenbildung und -wachstum beiträgt [301].

Insgesamt deuten die thermodynamischen Rechnungen (siehe Abbildung 40) und experimentellen Beobachtungen in dieser Arbeit auf einen Einfluss von sowohl CO als auch B_2O_3 hin. Zudem wird bei der Oxidation von Zr_2CN Stickstoff frei, welcher den Partialdruck der gasförmigen Komponenten zusätzlich erhöht. Die beobachtete Blasenbildung bei der im Vergleich zur Literatur niedrigen Temperatur von 1300 °C kann mit der von Gangireddy et al. [300] beobachteten Zeitverzögerung der Blasenbildung erklärt werden. Die im Vergleich zu Literaturwerten lange Auslagerungszeit von 50 h bzw. 100 h überschreitet vermutlich die für die Blasenbildung benötigte Zeitspanne bei 1300 °C. Bei der Beurteilung der Proben nach einer Auslagerungszeit von 100 h fällt auf, dass die Blasen zusammenwachsen und dadurch wesentlich größer sind (siehe Abbildung 38). Die Verdopplung der Auslagerungszeit führt zu einer Akkumulation der gasförmigen Oxidationsprodukte, was in der Bildung von größeren Blasen und somit auch einer erhöhten Oxidation führt.

6.6 Zusammenfassung

Drei Single-Source-Präkursoren ($SiCN$, $SiZrCN$ und $SiZrBCN$) wurden als Sinteradditive zur Herstellung von dichten ZrB_2 -basierten monolithischen Proben genutzt und deren Einfluss auf das Oxidationsverhalten bei einer Temperatur von 1300 °C wurde untersucht. Dafür wurde ZrB_2 -Pulver mit dem jeweiligen polymeren Präkursor beschichtet und pyrolysiert. Das entstandene Pulver wurde im Anschluss mittels Heißpressen zu monolithischen Proben verdichtet. Es konnten interessante Erkenntnisse hinsichtlich des Oxidationsverhaltens der Proben gewonnen werden:

- $ZrB_2/SiCN$ zeigt die geringste Massenzunahme aller drei Materialien. Die chemische Modifizierung des $SiCN$ -Präkursors mit Zr und B führt zu einer niedrigeren Oxidationsbeständigkeit und höheren Massenzunahmen. Dies konnte auf eine erhöhte Konzentration von ZrO_2 in den interkristallinen Bereichen zwischen den ZrB_2 -Körnern zurückgeführt werden, was die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff erleichtert.
- Alle drei Materialien weisen parabolisches Oxidationsverhalten auf, wobei $ZrB_2/SiCN$ den relativ höchsten parabolischen Anteil der ermittelten Oxidationskinetik aufweist. Der Einbau von Zr und B führt zu einer relativ höheren linearen Massenzunahme. Im Vergleich zu Literaturwerten von ZrB_2/SiC zeigen alle drei Materialien eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit, was in der homogeneren Verteilung und reduzierten Korngröße der Si-basierten Phase begründet liegt.
- Es konnte eine Blasenbildung innerhalb der Oxidschicht der Proben und die Bildung einer Si-Verarmungszone beobachtet werden. Beide Phänomene konnten mittels thermodynamischer Berechnungen erklärt werden. Die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten (N_2 , CO und CO_2) der Phasen SiC und

Zr₂CN und die im Vergleich zu Literaturwerten lange Auslagerungszeit von 50 h bzw. 100 h konnten als mögliche Ursachen für die Blasenbildung identifiziert werden. Die Bildung von gasförmigen SiO, welches bei der Oxidation von SiC bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken entsteht, führt zu einem Si-Transport vom Grundmaterial (niedriger Sauerstoffpartialdruck) zur Randschicht (höherer Sauerstoffpartialdruck), wo es zu SiO₂ oxidiert wird. Dies erklärt die Bildung der Si-Verarmungszone.

Alles in allem zeigen die Ergebnisse, dass die Nutzung von Si-basierten Single-Source-Präkursoren eine vielversprechende Möglichkeit ist, um Ultra-Hochtemperatur-Keramiken bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu verdichten und deren Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Die Variation der chemischen Modifizierung der Präkursoren stellt dabei ein interessante Möglichkeit dar, um die Mikrostruktur der Monolithe weiter zu beeinflussen zum Beispiel durch den Einbau anderer Element wie Al, Y oder Yb [263, 264].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ist Teil des Graduiertenkollegs „MatCom-ComMat“, dessen übergeordnetes Ziel die Entwicklung eines aus Verbundwerkstoffen bestehenden Materialsystems für den Einsatz in Verbrennungsmaschinen wie beispielsweise Gasturbinen ist. Das Materialsystem wird dabei einer Betriebstemperatur von 1300 °C und mehr ausgesetzt und muss den extremen Anwendungsbedingungen (wie beispielsweise Korrosion oder Erosion) standhalten. Das dafür konzipierte System besteht aus einer metallisch/intermetallischen Legierung auf Basis des Refraktärmetalls Molybdän als Substratmaterial, einer intermetallischen Diffusionsschicht als Haftvermittlerschicht und einer Deckschicht aus polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen (siehe Abbildung 1). Die Si-basierten polymerabgeleiteten keramischen Nanokomposite sollen die Aufgabe einer schützenden Deckschicht erfüllen und das Substratmaterial vor Oxidations- und Korrosionsangriffen bewahren. Als Teilprojekt innerhalb des Graduiertenkollegs hat diese Arbeit zum Ziel den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur von ausgewählten polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen und deren Hochtemperaturoxidationsverhalten aufzuklären.

Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse der drei Abschnitte dieser Arbeit zusammengefasst und daraus Erkenntnisse hinsichtlich der Zielsetzung des Graduiertenkollegs, der Anwendung von PDC-NCs als Schutzschichten für Mo-basierte Legierungen, abgeleitet. Zum Abschluss werden auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse die Auswirkungen für das gesamte Materialsystem des Graduiertenkollegs beleuchtet. Daraus resultiert ein kurzer Ausblick auf zukünftige Forschungsbedarfe.

(Hf,Ta)C/SiC-Nanokomposite

Ziel dieses Kapitels war es den Oxidationsmechanismus der (Hf,Ta)C/SiC-Nanokomposite zu verstehen und den Einfluss des Hf/Ta-Verhältnisses auf das Oxidationsverhalten zu untersuchen.

Dafür wurden die hergestellten monolithischen Proben bei 1200 °C und 1400 °C für bis zu 100 h in synthetischer Luft ausgelagert. Es konnte festgestellt werden, dass die chemische Modifizierung mit Hf und Ta zu einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu polymerabgeleitetem SiC bei 1400 °C führt. Dies wurde auf zwei Faktoren zurückgeführt. Zum einen führt die chemische Modifikation des Präkursors zu einer Verringerung der anfänglichen Porosität der Proben aufgrund einer verbesserten Verdichtung der modifizierten Materialien unter den genutzten Verdichtungsparametern, was sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit der Proben auswirkt. Zum anderen wird der Masseverlust zusätzlich durch eine zeitgleiche Massenzunahme aufgrund der Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen überlagert, was auch den Beginn des Masseverlustes hin zu höheren Temperaturen verschiebt und zu einer weiteren Verringerung der Porosität während der Oxidation führt.

Das Oxidationsverhalten der chemisch modifizierten PDC-NCs wird von der SiO_2 -Wachstumskinetik und der bevorzugten Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Phase bestimmt, was die beobachtete innere Oxidation erklärt. Bei 1200 °C ist die Bildung einer schützenden äußeren Oxidschicht nicht schnell genug, um die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff auf ein ausreichendes Maß zu reduzieren und dadurch die Oxidation der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen zu verhindern. Dies erklärt die signifikante innere Oxidation bei dieser Auslagerungstemperatur. Bei 1400 °C hingegen führt die schnellere SiO_2 -Bildung zur Begrenzung der inneren Oxidation der Carbid-Ausscheidungen.

Aus den Ergebnissen lassen sich die folgenden Erkenntnisse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung einer Schutzschicht für Mo-basierte Legierungen auf Basis von polymerabgeleiteten keramischen Nanokompositen ableiten:

Die thermodynamische Stabilität der Hf- und Ta-Oxide führt zur Ausbildung einer inneren Oxidation. Deren Ausmaß ($> 200\ \mu\text{m}$ bei 1400 °C) entspricht in etwa der Schichtdicke von Schutzschichten. Dies bedeutet, dass in einer Schutzschicht auf Basis von $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ mit der untersuchten Mikrostruktur ein Großteil der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}$ -Ausscheidungen unter den genutzten Parametern (Aufheizrate, Atmosphäre, Auslagerungstemperatur und -zeit) im oxidierten Zustand vorliegen würde. Untersuchungen von Wen et al. [40] zeigen, dass das Ausmaß an innerer Oxidation durch eine Voroxidation bei höheren Temperaturen ($\geq 1400\text{ °C}$) und der damit einhergehenden schnelleren Bildung einer schützenden SiO_2 -Deckschicht verringert werden kann.

Bei der Beurteilung des Einflusses des Hf/Ta-Verhältnisses fallen insbesondere die vorteilhaften Eigenschaften von $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ auf. Im Hinblick auf eine Anwendung als Schutzschicht weist $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ vielversprechende Eigenschaften auf. Es scheint eine geringe Permeabilität für O_2 zu besitzen und ist stabil bei Temperaturen über 2000 °C . Erste Versuche deuten auf eine hohe Stabilität gegenüber CMAS hin. Zudem liegt die Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeausdehnungskoeffizient im Bereich von YSZ. Neben der Anwendung als Schutzschicht erscheint die Anwendung als Füllstoff für polymerabgeleitete Beschichtungen oder die Untersuchung der Stabilität in wasserdampfhaltigen Atmosphären interessante Ansätze für zukünftige Forschungsaktivitäten zu sein.

Im Gegensatz zu $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ zeigt Ta_2O_5 einen negativen Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit (Rissbildung in Folge einer starken Volumenausdehnung und Phasenumwandlung), weshalb eine Vermeidung der Bildung dieser Phase ratsam scheint.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Oxidationsschutz der untersuchten Nanokomposite auf der Bildung einer dichten SiO_2 -Deckschicht beruht. Dies bedeutet hinsichtlich der Anwendung als Schutzschicht, dass die in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Limitationen von SiO_2 -Schichten auch für diese Materialien gelten (bspw. Bildung von Si-Hydroxid in wasserdampfhaltigen Atmosphären oder Heißgaskorrosion durch Na_2SO_4 -Ablagerungen).

Polymerabgeleitete SiAlOC-Schicht auf Chrom

In Anbetracht der Entwicklung einer neuen Cr-Si-Mo-Legierung [41] und Cr-Diffusionsbeschichtungen für Mo-Si-Ti-Legierungen [42] im Rahmen des Graduiertenkollegs ist die Interaktion von Si-basierten polymerabgeleiteten keramischen Schutzschichten und Cr₂O₃-Bildnern von großem Interesse. Ziel dieses Kapitels war es den Einfluss einer polymerabgeleiteten SiAlOC-Schicht auf das Oxidations- und Nitrierungsverhalten von Cr und die Interaktion zwischen Substratmaterial und dem Material der Beschichtung zu untersuchen. Die SiAlOC-Beschichtung wurde mittels Sol-Gel-Methode synthetisiert und durch Tauchbeschichtung auf Cr-Substrate appliziert. Beschichtete und unbeschichtete Cr-Substrate wurden für bis zu 50 h bei 950 °C bzw. bis zu 100 h bei 1050 °C in synthetischer Luft ausgelagert.

Die Untersuchungen zeigen eine Verbesserung der Schichthaftung der Oxidschicht durch die Applikation der SiAlOC-Schicht. Eine geringere Korngröße der Cr₂O₃-Schicht unterhalb der SiAlOC-Beschichtung konnte als möglicher Grund für die erhöhte Oxidschichthaftung identifiziert werden.

Des Weiteren kann eine Reduktion der Massenzunahme von 24 % bzw. 64 % nach einer Auslagerungszeit von 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C festgestellt werden. Es zeigt sich eine Veränderung der Oxidationskinetik durch die Beschichtung. Während reines Chrom bei 950 °C ein parabolisches Oxidationsverhalten und bei 1050 °C Breakaway-Oxidationsverhalten zeigt, wird bei den beschichteten Proben bei beiden Auslagerungstemperaturen Breakaway-Oxidation beobachtet. Dies deutet auf eine Veränderung des Versagensmechanismus der Oxidschicht durch die SiAlOC-Schicht hin.

Die Mikrostruktur der Proben wies interessante Unterschiede im Hinblick auf das Nitrierungsverhalten auf. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1050 °C konnte nach 50 h eine Reduktion der Cr₂N-Schichtdicke um mehr als 97 % gegenüber reinem Cr festgestellt werden, wohingegen nach einer Auslagerung bei 950 °C für 50 h eine erhöhte Cr₂N-Schichtdicke im Vergleich zu den unbeschichteten Substraten beobachtet wurde. Es konnten zwei potenzielle Gründe für dieses Verhalten identifiziert werden. Zum einen eine verringerte Anzahl an kritischen Schichtdefekten aufgrund des höheren Kristallisationsgrades und dadurch eines verbesserten mechanischen Verhaltens der Oxidschicht bei 1050 °C. Zum anderen die Bildung von Al₂O₃ aufgrund einer Entglasung der SiAlOC-Schicht bei 1050 °C.

In Anbetracht einer möglichen Anwendung der SiAlOC-Schicht als Schutzschicht für Refraktärmetallbasierte Legierungen, insbesondere Cr₂O₃-Bildnern, lässt sich Folgendes feststellen:

Die Modifikation von SiOC mit Al und die beobachtete Bildung von Al₂O₃ aufgrund der Entglasung von SiAlOC bei höheren Temperaturen ist förderlich für die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Neben dem positiven Einfluss auf das Nitrierungsverhalten zeichnen sich Al₂O₃-Schichten durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus [19]. Jedoch ist die erzielte Schichtdicke der SiAlOC-Beschichtung von $\approx 0,6 \mu\text{m}$ weit entfernt von der für Schutzschichten üblichen Schichtdicke von mehreren hundert Mikrometern. Möglichkeiten zur Erhöhung der Schichtdicke sind die Durchführung von mehreren Beschich-

tungsdurchgängen oder die Nutzung von Füllstoffen [14, 28]. Insbesondere Letzteres stellt einen interessanten Ansatz für weitere Verbesserung der Eigenschaften von polymerabgeleiteten keramischen Schutzschichten dar, wobei die Ergebnisse des letzten Kapitels erste Eindrücke von dem Zusammenspiel von Füllstoffen und polymeren Präkursoren geben.

Si(Zr,B)CN als Sinteradditiv für ZrB₂

Ziel des letzten Abschnitts war es den Einfluss von drei Single-Source-Präkursoren (SiCN, SiZrCN und SiZrBCN), welche als Sinteradditive für ZrB₂-basierte monolithische Proben genutzt wurden, auf das Oxidationsverhalten der Monolithe zu untersuchen. Aus dem Vergleich des Oxidationsverhaltens der drei genutzten Präkursoren lassen sich weitere Empfehlungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung einer PDC-NC-Schutzschicht ableiten. Zur Herstellung der Proben wurde mit den jeweiligen polymeren Präkursoren beschichtetes ZrB₂-Pulver mittels Heißpressen verdichtet. Die erhaltenen Proben wurden zur Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit für bis zu 100 h bei 1300 °C in synthetischer Luft ausgelagert.

Dabei wiesen die Proben, welche mit dem nicht modifizierten Präkursoren SiCN hergestellt wurden, die geringste Massenzunahme auf. Die Modifikation mit Zirkon und Bor hatte folglich eine Verringerung der Oxidationsbeständigkeit zur Konsequenz. In diesem Fall führte die Modifikation mit Zr zu einer erhöhten Konzentration von ZrO₂ in den interkristallinen Bereichen zwischen den ZrB₂-Körnern. Die Eigenschaft von ZrO₂ als „Sauerstoffleiter“ erleichterte dabei die Einwärtsdiffusion von O₂ in das Grundmaterial.

Zudem konnte eine Blasenbildung innerhalb der Oxidschicht und die Bildung einer Si-Verarmungszone beobachtet werden. Die potenziellen Ursachen für beide Phänomene konnten anhand von thermodynamischen Berechnungen identifiziert werden. Die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten (N₂, CO und CO₂) aufgrund der Oxidation der Phasen SiC und Zr₂CN stellt die Ursache für die beobachtete Blasenbildung dar. Die Bildung der Si-Verarmungszone konnte auf die Entstehung von gasförmigen SiO in Folge der Oxidation von SiC in Bereichen mit einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck und einem damit einhergehenden Si-Transport zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass die Nutzung von PDC-NCs als Sinteradditiv eine vielversprechende Möglichkeit darstellt UHTCs bei niedrigeren Temperaturen (in diesem Fall 1800 °C) herzustellen und deren Eigenschaften durch die Modifikation der chemischen Zusammensetzung der Präkursoren zu beeinflussen.

Hinsichtlich der Anwendung als Schutzschicht lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen: Die Modifikation des polymere Präkursoren mit B kann zu einer verbesserten Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 700 °C – 1100 °C durch Ausbildung einer niedrigviskosen kontinuierlichen Oxidschicht führen [14, 296]. Jedoch verdampft das gebildete B₂O₃ bei höheren Temperaturen (≥ 1100 °C), was die beobachtete Blasenbildung begünstigen kann und langfristig zu einer Verarmung

an B führt. Die Viskosität der sich bildenden Borosilikatschicht mit steigenden B-Gehalt, was die Blasenbildung erleichtert und die Sauerstoffpermeabilität erhöht. Zudem ist eine niedrige Viskosität hinsichtlich der geplanten Anwendung als Schutzschicht in Gasturbinen aufgrund der auftretenden Scherkräfte und hohen Strömungsgeschwindigkeiten nachteilig.

Die oben beschriebene Eigenschaft von ZrO_2 als „Sauerstoffleiter“ zu agieren, spricht gegen die Modifikation mit Zr zur Herstellung von oxidationsbeständigen PDC-NCs in dem angestrebten Temperaturbereich von 1300 °C – 1400 °C.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Nutzung von ZrB_2 als Füllstoff für PDC-NC-Schutzschichten aufgrund der ZrO_2 -Bildung (hohe Sauerstoffpermeabilität) und den oben beschriebenen Nachteilen eines hohen B-Gehalts (Blasenbildung und Verringerung der Viskosität) ungeeignet ist.

Jedoch bietet die Verwendung von Füllstoffen eine Reihe von Vorteilen, welche Ansatzpunkte für weitergehende Forschungsaktivitäten darstellen. Neben der Kompensation der Schrumpfung während der Pyrolyse, der Erhöhung der Schichtdicke und der Verringerung der Porosität der Schicht, bieten Füllstoffe noch weitere Vorteile [14, 28]. Durch Füllstoffe lässt sich der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht an das Substrat anpassen und somit die Schichthaftung erhöhen. Des Weiteren kann durch die Nutzung von aktiven Füllstoffen, welche mit der Matrix und der Umgebung reagieren, die Phasenzusammensetzung der Schicht beeinflusst werden [14, 28].

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass der Einsatz einer Schutzschicht auf Basis der untersuchten Zusammensetzungen aufgrund der nach wie vor hohen Si-Aktivität und den damit verbundenen Herausforderungen (bspw. Bildung von Si-Hydroxid in wasserdampfhaltigen Atmosphären oder Heißgaskorrosion durch Na_2SO_4 -Ablagerungen) wenig vielversprechend erscheint. Eine mögliche Weiterentwicklung des konzeptuellen Materialsystems Graduiertenkollegs „MatCom-ComMat“ (siehe Abbildung 1) ist in Abbildung 43 zu sehen. Wie bereits von Padture [20] postuliert, machen die steigenden Beanspruchungen (bspw. Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur) von Gasturbinen die Entwicklung von komplexeren Schichtsystemen (mehrslagig und mehrphasig) erforderlich. Ähnlich der Entwicklung von Schichtsystemen für SiC/SiC-CMCs erscheint ein T/EBC-Schichtsystem ein vielversprechender Ansatz für ein zukünftiges Schichtsystem für metallisch/intermetallische Legierungen auf Basis von Refraktärmetallen. Die in Abbildung 43 dargestellten Schichten besitzen unterschiedliche Funktionen und Anforderungen. Eine intermetallische Diffusionsschicht durch Anreicherung der Substratoberfläche mit Cr [42] oder Al stellt als erste Schicht ein ausreichendes Maß an Korrosionsbeständigkeit bereit und dient als Absicherung im Falle eines Schichtversagens der restlichen Schichten. Als Diffusionsschicht zeigt diese Schicht eine hervorragende Schichthaftung.

Die darauf aufgebraachte zweite Schicht erfüllt die Funktion einer Korrosionsschutzschicht und einer erweiterten Haftvermittlerschicht. In dieser Schicht können polymerabgeleitete keramischen Nanokompo-

site ihre inhärenten Stärken ausspielen wie bspw. die vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten und insbesondere die leichte chemische Modifizierung. Die Funktion dieser Schicht im Schichtsystem ist die Bereitstellung einer hohen Oxidationsbeständigkeit und die Vermittlung des Wärmeausdehnungsverhaltens zwischen der Deckschicht und dem Substratmaterial bzw. der intermetallischen Diffusionsschicht. Durch die chemische Modifizierung des jeweiligen genutzten polymeren Präkursors und die Nutzung von aktiven und passiven Füllstoffen lässt sich die Schichtdicke und Porosität der Schicht beeinflussen. Zusätzlich kann durch die Art und Menge an zugegebenen Füllstoffen das Wärmeausdehnungsverhalten eingestellt werden. Umfassende Übersichten über die Wärmeausdehnungskoeffizienten von verschiedenen Materialien und Phasen sind in den Quellen [14, 55, 179, 302, 303] zu finden.

Die Deckschicht des Schichtsystems dient als Wärmedämmschicht. Anforderungen an diese Schicht sind eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, hohe mechanische Stabilität und ein hoher Korrosionswiderstand insbesondere gegenüber CMAS und wasserdampfhaltigen Atmosphären.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern wichtige Ansätze für mögliche Zusammensetzungen der einzelnen Schichten des konzeptuellen zukünftigen Materialsystems. Hinsichtlich der Deckschicht konnte das Materialsystem $A_6B_2O_{17}$ (mit $A = \text{Zr}$ oder Hf und $B = \text{Ta}$ oder Nb) aufgrund seiner attraktiven Eigenschaften als vielversprechender Kandidat identifiziert werden. Der in dieser Arbeit untersuchte $\text{Si}(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ -Single-Source-Präkursor stellt dabei ein interessantes Material zur Anwendung als Korrosionsschutzschicht und Haftvermittlerschicht unterhalb einer $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ -Schicht dar, wobei $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ als passiver Füllstoff bzw. HfC und TaC als aktive Füllstoffe genutzt werden können. Mit einem graduellen Übergang und Variation der Menge an zugegebenen Füllstoffen könnte ein Übergang im Wärmeausdehnungsverhalten zur intermetallischen Diffusionsschicht bzw. dem Substrat modelliert werden. Auch eine Verwendung von kleinen Mengen an $\text{Si}(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ als Sinterhilfsmittel zur Verdichtung einer $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ -Deckschicht ist denkbar. Eine in dieser Arbeit untersuchte Alternative zu $\text{Si}(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}$ stellt SiAlOC dar, wobei mögliche Füllstoffe Al_2O_3 oder $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ sind.

Neben den untersuchten Materialien sind noch weitere interessante Zusammensetzungen für die einzelnen Schichten denkbar. Beispielsweise sind Seltenerd-Zirkonate (bspw. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) eine attraktive Materialklasse für den Einsatz als Wärmedämmschicht [304–306]. Um eine höhere Korrosionsbeständigkeit in wasserdampfhaltigen Atmosphären der Si-basierten polymerabgeleiteten Keramiken der Schicht unterhalb der Wärmedämmschicht zu erreichen, erscheint die Nutzung von Y_2O_3 oder Yb_2O_3 als Füllstoff ein vielversprechender Ansatz [307–309]. Diese reduzieren die Menge an freiem SiO_2 durch die Bildung von schützendem Y_2SiO_5 und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bzw. Yb_2SiO_5 und $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und reduzieren somit die Bildung von volatilen Si-Hydroxiden. Dies könnte zusätzlich unterstützt werden durch die Nutzung von Y- bzw. Yb-modifizierten PDC-NCs [310].

Insgesamt deuten die Überlegungen des vorhergehenden Abschnitts die vielfältigen Möglichkeiten bei der Entwicklung eines zukünftigen Materialsystems für die Anwendung in Gasturbinen an. Durch das Zusammenspiel der unterschiedlichen Schichten ergeben sich zahlreiche interessante Fragestellungen

und zukünftige Forschungsbedarfe rund um die chemische Interaktion an den Grenzflächen zwischen den Schichten, den Einfluss von aktiven bzw. passiven Füllstoffen, der technischen Prozessentwicklung der Schichtapplikation oder der Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Schichten und des Schichtverbundes unter den aggressiven Umgebungsbedingungen, um nur einige zu nennen.



Abbildung 43: Schematische Darstellung einer möglichen Weiterentwicklung des konzeptuellen Materialsystems des Graduiertenkollegs MatCom-ComMat RTG 2561.

A.3.1 Aufbau der verwendeten Thermowaage

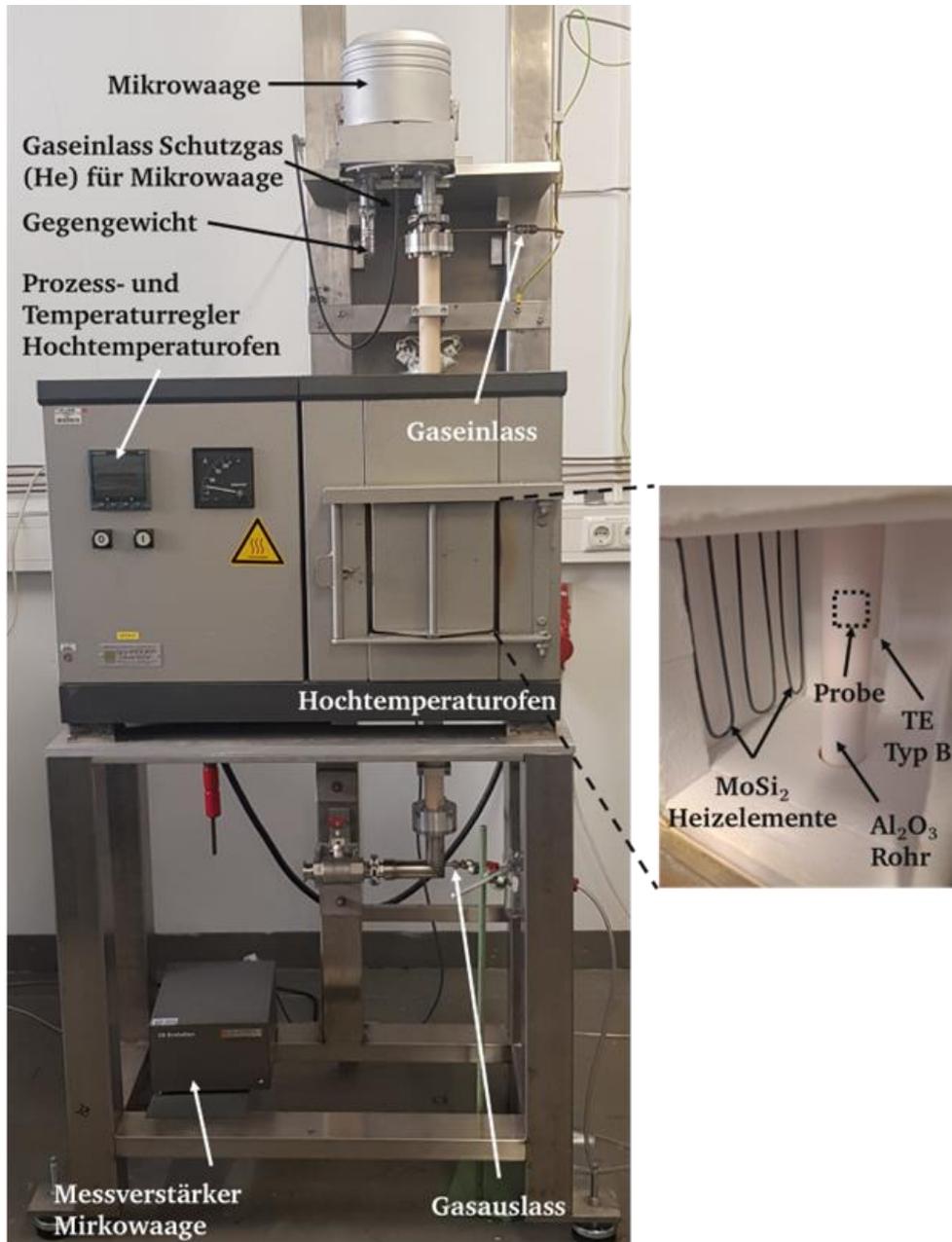


Abbildung A 1: Aufbau der verwendeten Thermowaage. Zentral hinter dem Al₂O₃-Rohr befindet sich auf Höhe der Probe ein einseitig geschlossenes Al₂O₃-Rohr. Im Inneren dieses Rohrs befindet sich ein Thermoelement (TE) Typ B.

A.3.2 Aufbau der verwendeten Mikrowaage

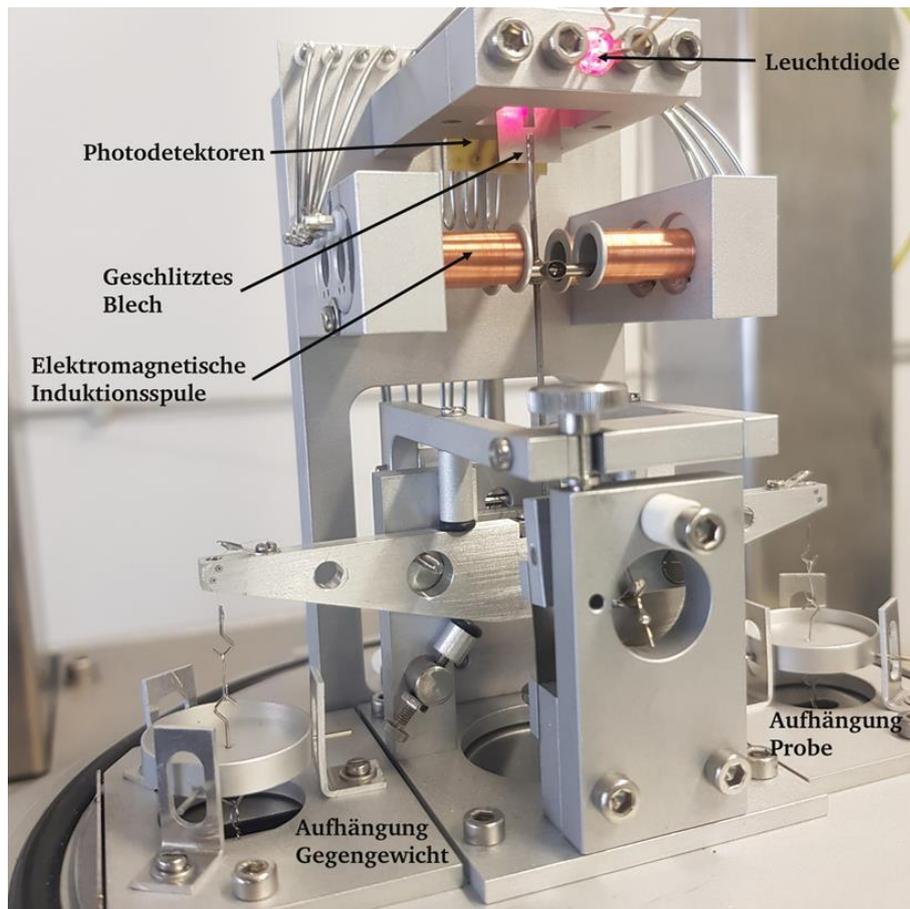


Abbildung A 2: Aufbau der verwendeten Mikrowaage.

A.3.3 Versuchsparameter thermogravimetrische Analyse

Tabelle A 1: Versuchsparameter der durchgeführten thermogravimetrischen Analysen. Alle Messungen wurden in synthetischer Luft durchgeführt. (ZT = Zieltemperatur, entspricht der isothermen Auslagerungstemperatur)

Kapitel	Material	Aufheizprogramm	Isotherme Auslagerungszeit	Isotherme Auslagerungstemperatur	Gasfluss
4	$(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$	15 K/min bis 1000 °C 5 K/min bis ZT	50 h und 100 h	1200 °C und 1400 °C	4,5 l/h
5	Cr/SiAlOC	10 K/min	12 h, 50 h und 100 h	950 °C und 1050 °C	4 l/h
6	$\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$	15 K/min bis 1000 °C 10 K/min bis 1290 °C 5 K/min bis 1300 °C	50 h	1300 °C	4 l/h

A.3.4 Messparameter Röntgendiffraktometrie

Tabelle A 2: Verwendete Messparameter durchgeführten Röntgenbeugungen. Alle Messungen wurden mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) am Röntgendiffraktometer D8 Advance (Bruker Cooperation, Billerica, USA) durchgeführt.

Kapitel	Material	Messanordnung	Messbereich	Schrittweite	Verweildauer
4	(Hf _x Ta _{1-x})C/SiC	Bragg-Brentano	5°-100°	0,02°	1 s
5	Cr/SiAlOC	Bragg-Brentano	5°-50°	0,015°	2 s
		GID (Einstrahlwinkel 3°)	5°-50°	0,015°	4 s
		Debye-Scherrer	5°-62°	0,015°	10 s
6	ZrB ₂ /Si(Zr,B)CN	Bragg-Brentano	10°-90°	0,01°	1 s

A.4.1 Makroskopische Aufnahmen der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor der Auslagerung für 50 h

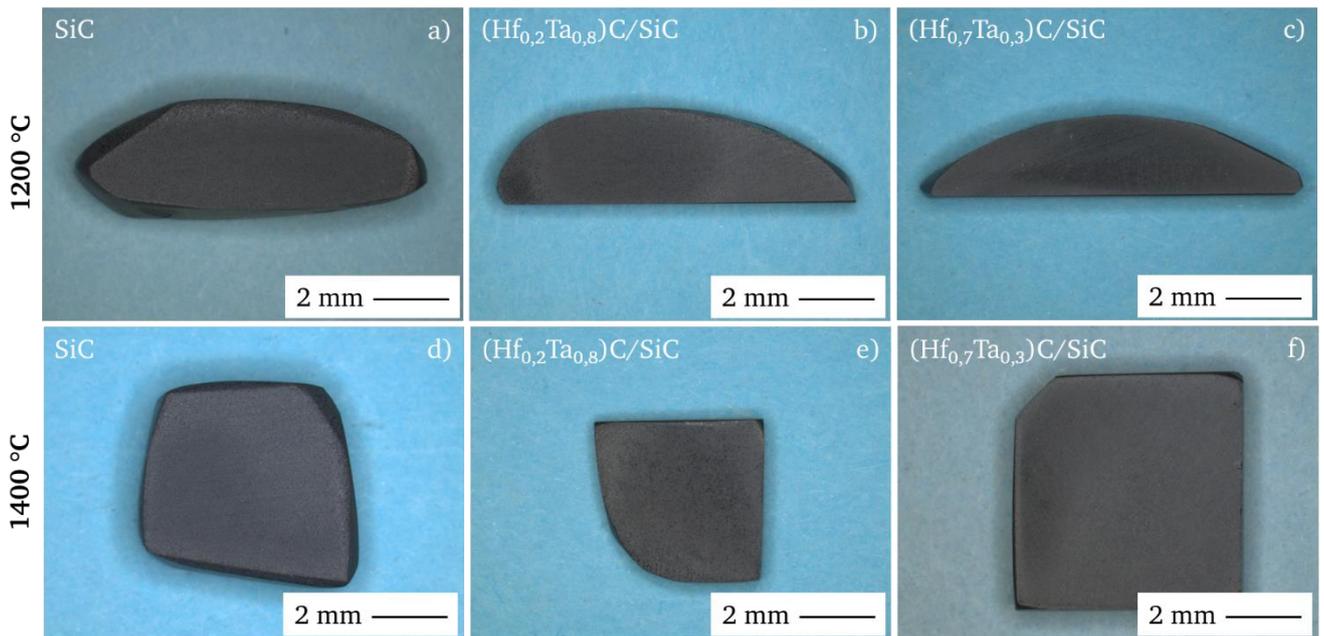


Abbildung A 3: Makroskopische Aufnahmen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor der Auslagerung für 50 h bei a)-c) 1200 °C und d)-f) 1400 °C in synthetischer Luft.

A.4.2 Makroskopische Aufnahmen der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor und nach der Auslagerung für 100 h

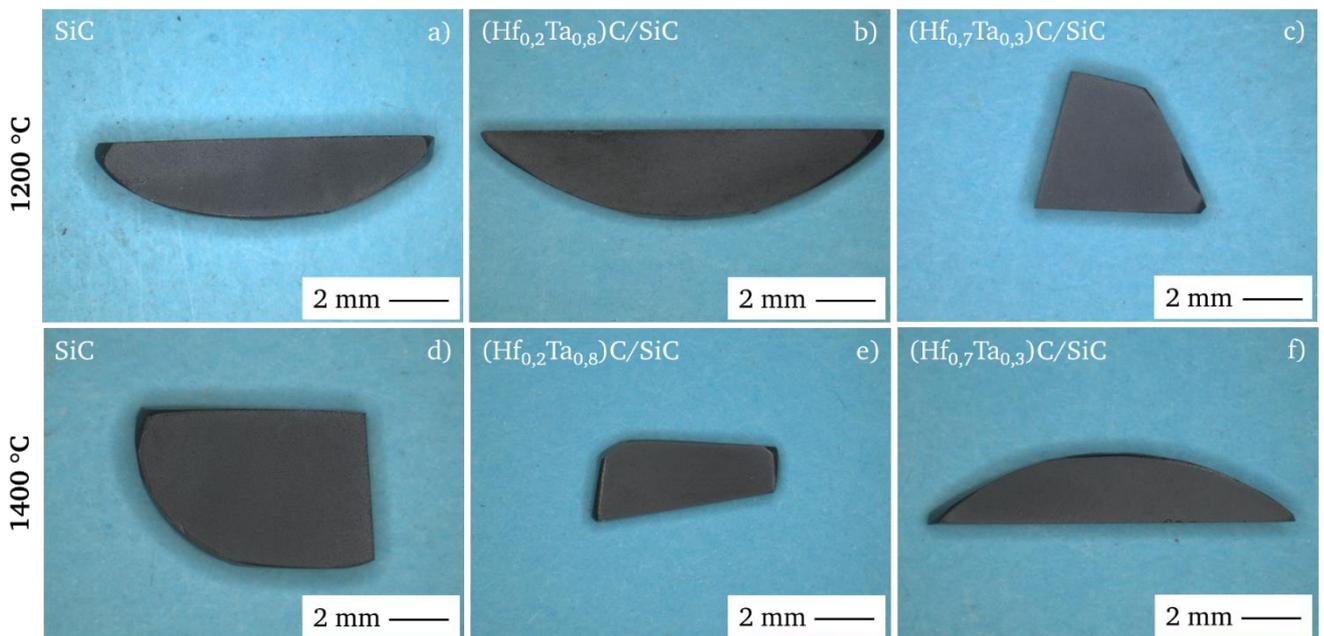


Abbildung A 4: Makroskopische Aufnahmen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben vor der Auslagerung für 100 h bei a)-c) 1200 °C und d)-f) 1400 °C in synthetischer Luft.

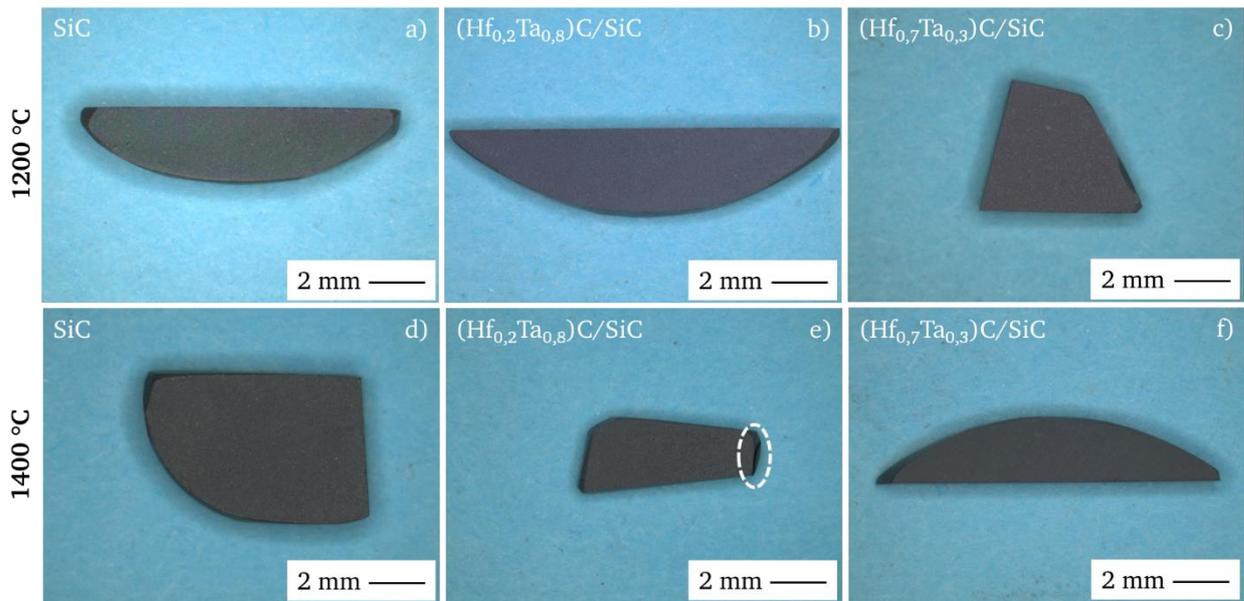


Abbildung A 5: Makroskopische Aufnahmen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung für 100 h bei a)-c) 1200 °C und d)-f) 1400 °C in synthetischer Luft. In Abbildung e) ist ein makroskopisch erkennbarer Riss zu erkennen, welcher mit einer weißen Umrandung markiert wurde.

A.4.3 O-Elementverteilung der oxidierten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung für 100 h

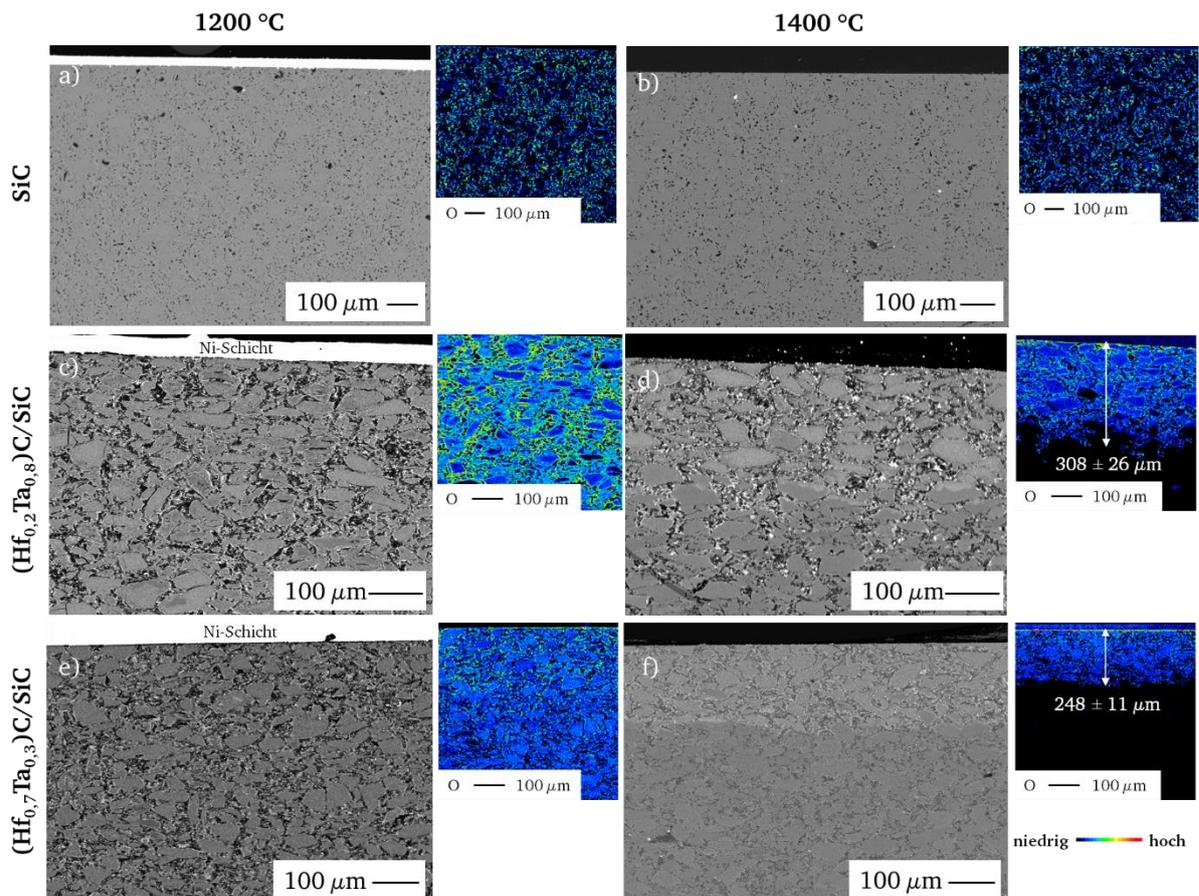


Abbildung A 6: Mittels ESMA ermittelte O-Elementverteilung und die dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschnitten der polymerabgeleiteten c)-f) $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und a)-b) SiC -Proben nach der Auslagerung bei a), c) und e) 1200 °C und b), d) und f) 1400 °C für 100 h in synthetischer Luft.

A.4.4 Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft

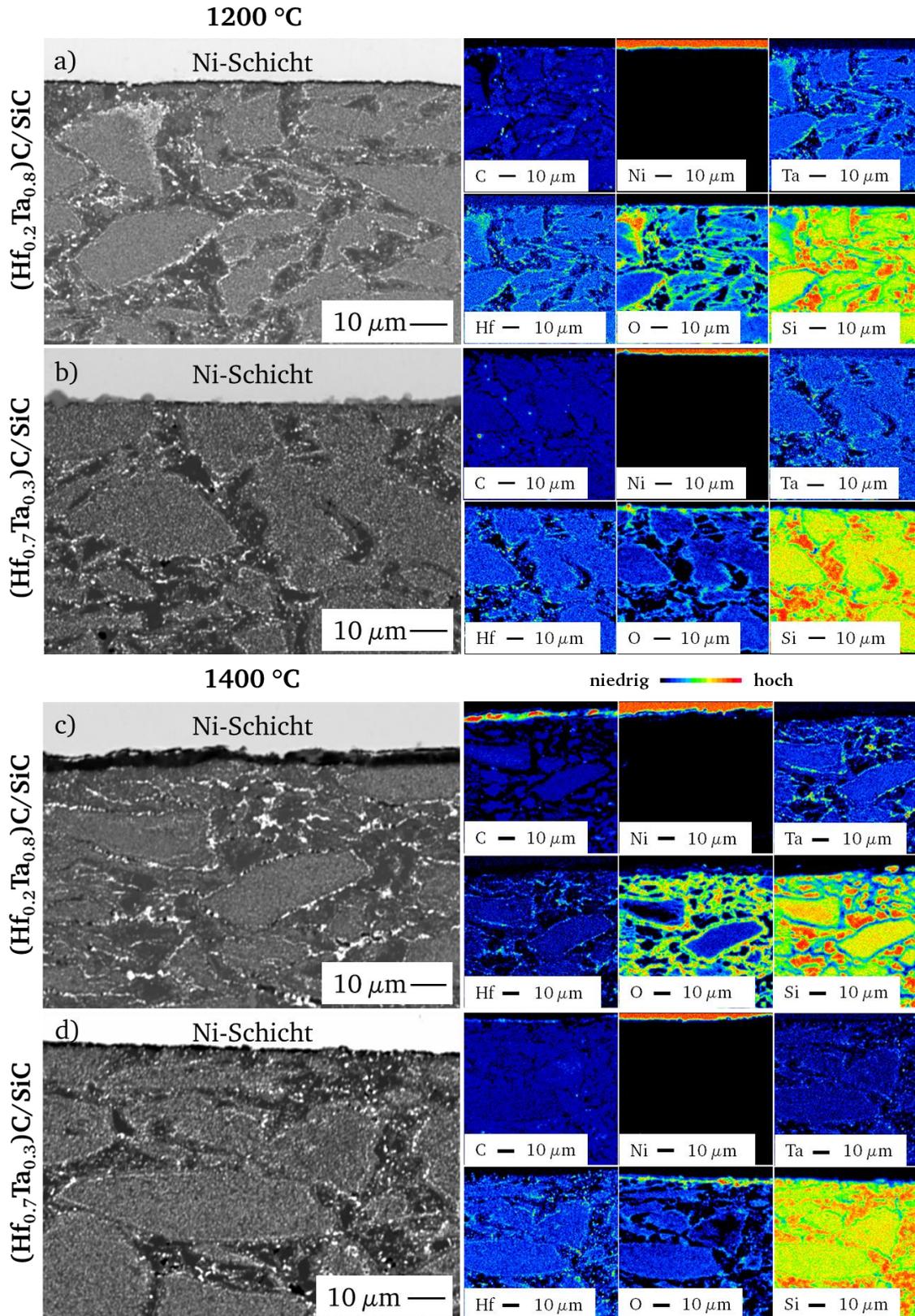


Abbildung A 7: Mittels ESMA gemessene Elementverteilungen mit den dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a) und b) 1200 °C bzw. bei c) und d) 1400 °C für 50 h in synthetischer Luft.

A.4.5 Elementverteilung der Randschicht der SiC-Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft

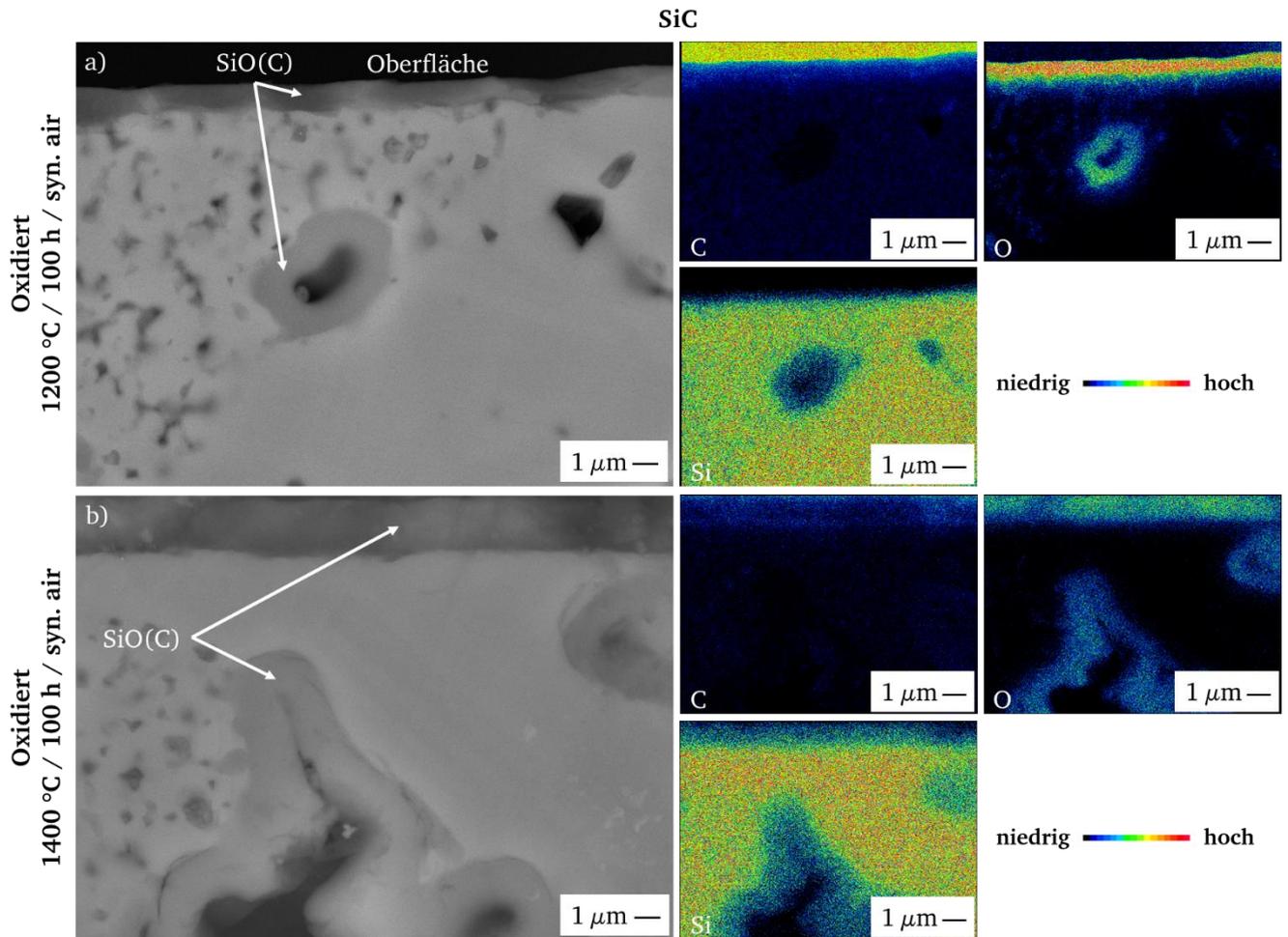


Abbildung A 8: Mittels EDX gemessene Elementverteilungen mit den dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten SiC-Proben nach der Auslagerung bei a) 1200 °C bzw. bei b) 1400 °C für 100 h in synthetischer Luft.

A.4.6 Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft

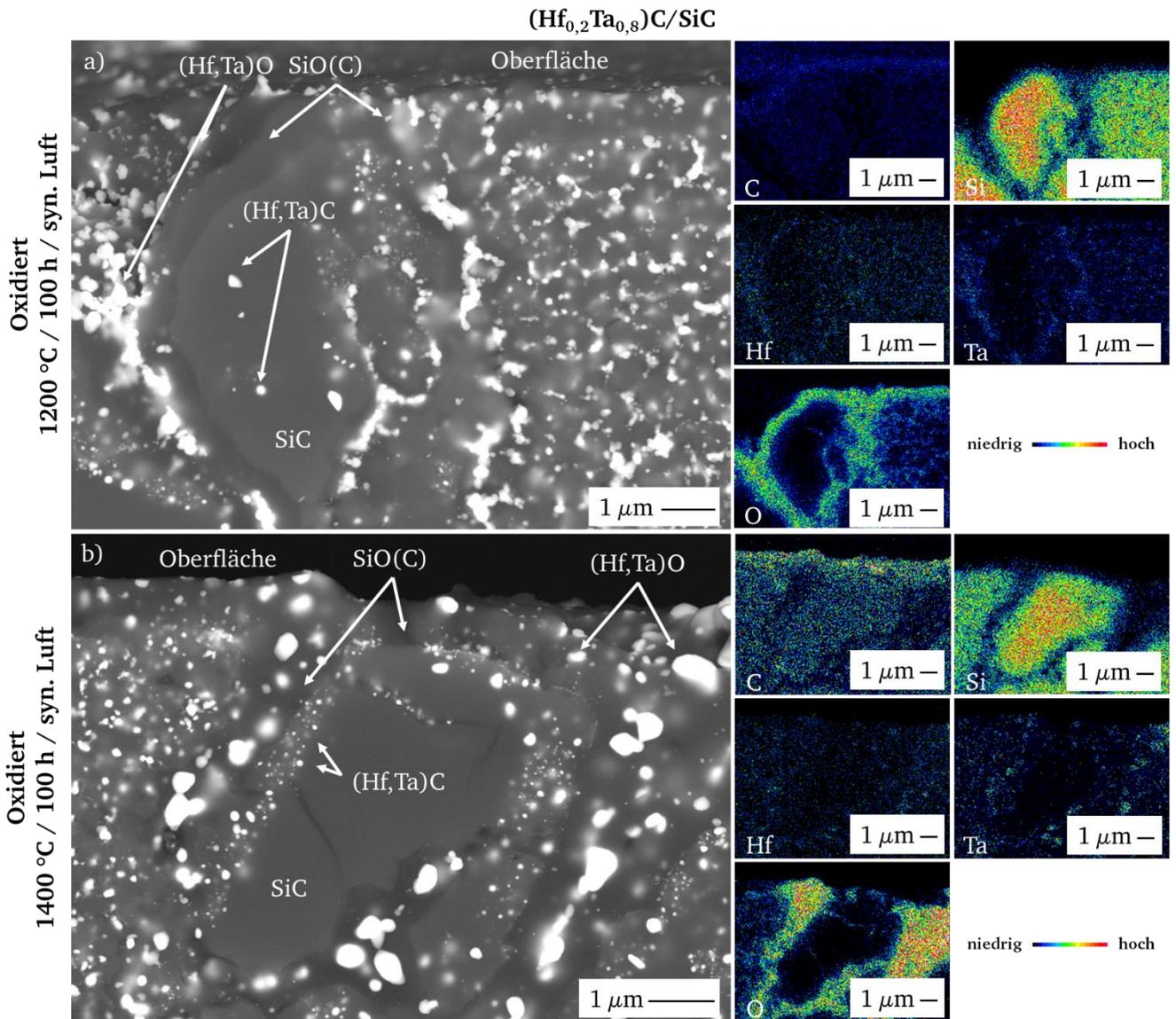


Abbildung A 9: Mittels EDX gemessene Elementverteilungen mit den dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a) 1200 °C bzw. bei b) 1400 °C für 100 h in synthetischer Luft.

A.4.7 Elementverteilung der Randschicht der $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 100 h in synthetischer Luft

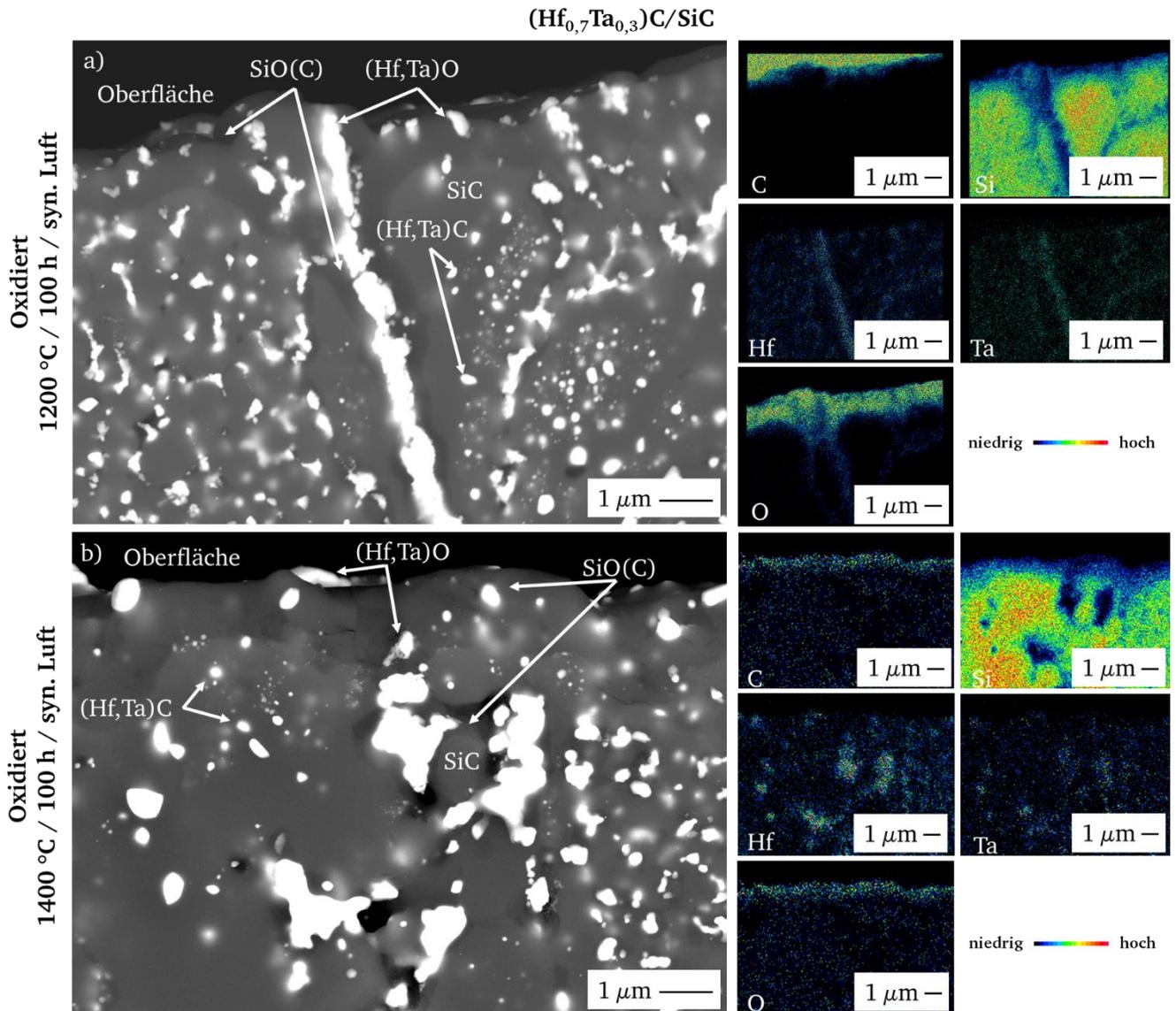


Abbildung A 10: Mittels EDX gemessene Elementverteilungen mit den dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a) 1200 °C bzw. bei b) 1400 °C für 100 h in synthetischer Luft.

A.4.8 Elementverteilung der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft

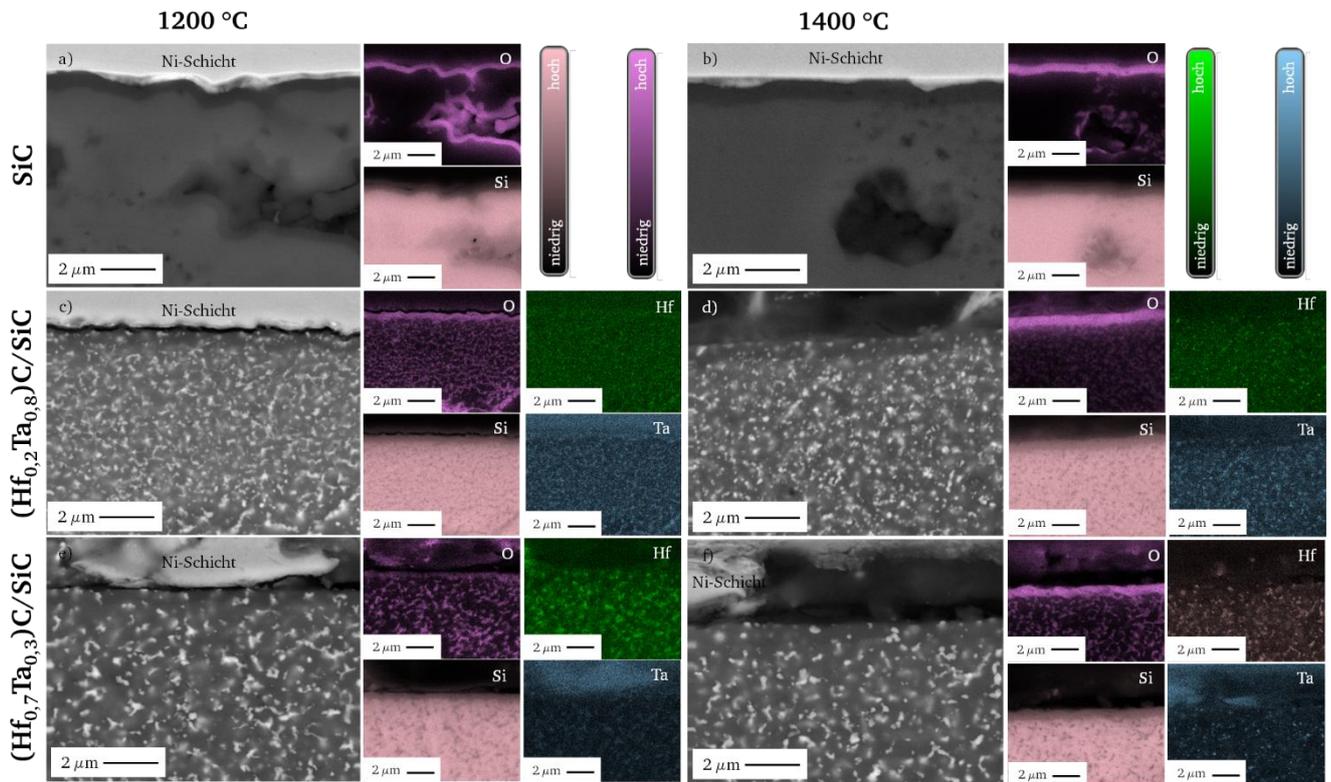


Abbildung A 11: Mittels EDX gemessene Elementverteilungen mit den dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach der Auslagerung bei a), c) und e) 1200 °C bzw. bei b), d) und f) 1400 °C für 50 h in synthetischer Luft.

A.5.1 FT-IR-Spektrum der Oberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats

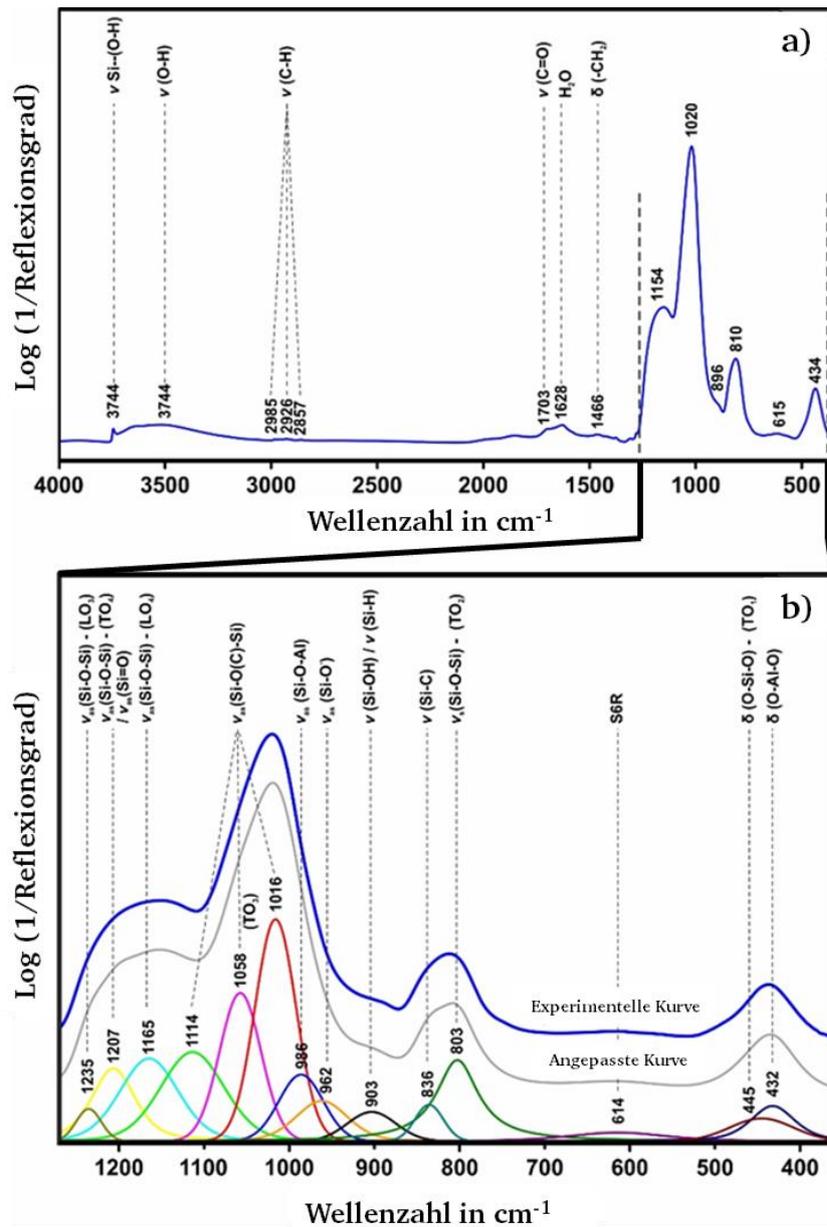


Abbildung A 12: a) FT-IR-Spektrum der Oberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats nach der Pyrolyse. b) Vergrößerter Ausschnitt der Fingerprint-Bereich aus a). In blau wird das gemessene Spektrum und in grau der angepasste Kurvenverlauf dargestellt.

A.5.2 Röntgendiffraktogramm unter streifendem Einfall eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats

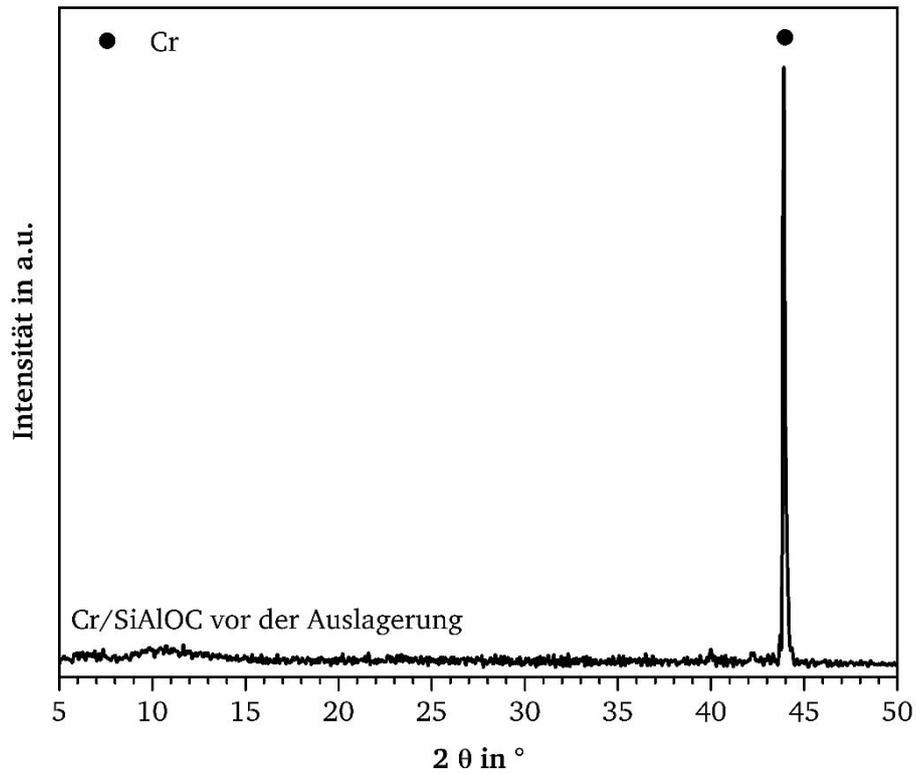


Abbildung A 13: Röntgendiffraktogramm unter streifendem Einfall eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats nach der Pyrolyse.

A.5.3 EDX-Elementverteilung an der Grenzfläche zwischen Cr und SiAlOC vor der Auslagerung

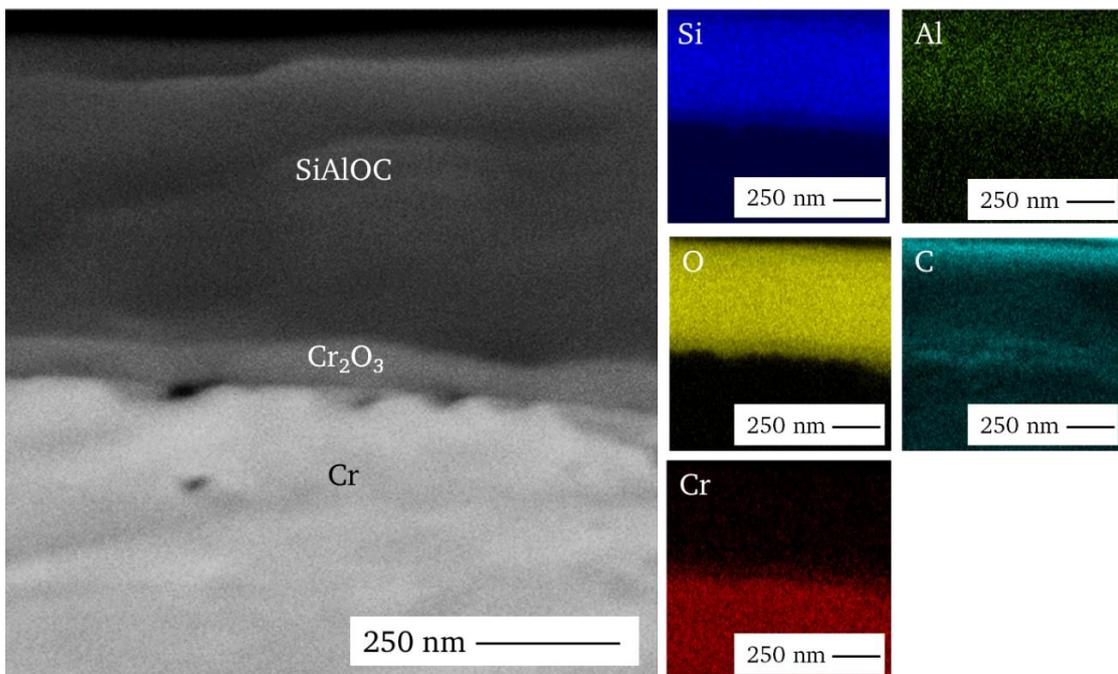


Abbildung A 14: EDS-Elementverteilung an der Grenzfläche zwischen der SiAlOC-Beschichtung und dem Cr-Substrat vor der Auslagerung.

A.5.4 Oberflächenspezifische Massenänderung der beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate

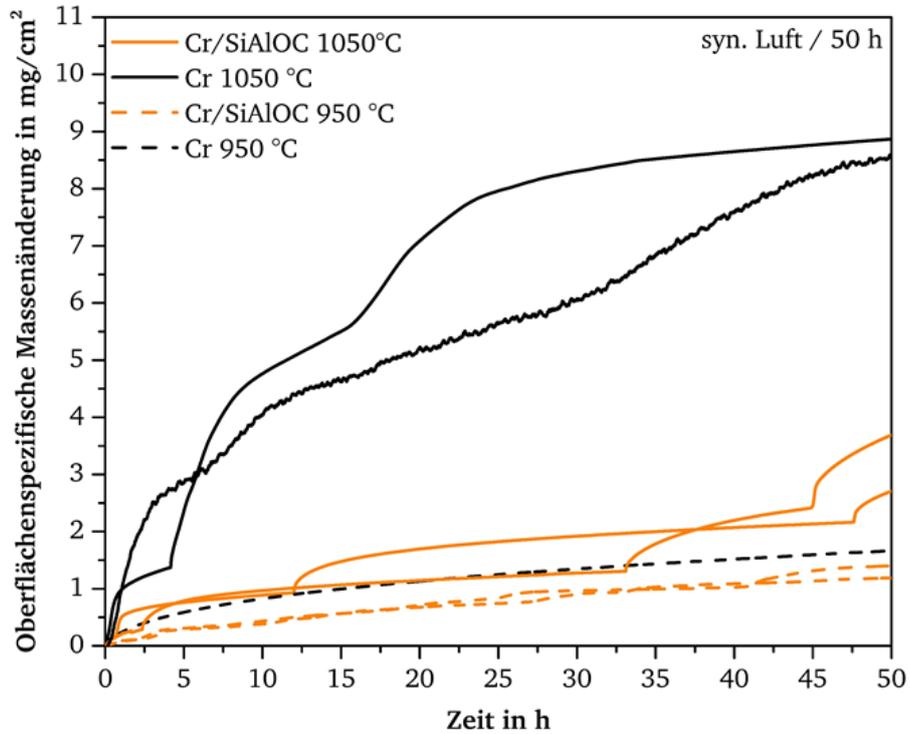


Abbildung A 15: Oberflächenspezifische Massenänderungen der beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate während der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C. Messungen mit einer Auslagerungszeit von 100 h werden lediglich bis zu einer Auslagerungszeit von 50 h dargestellt.

A.5.5 Makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe

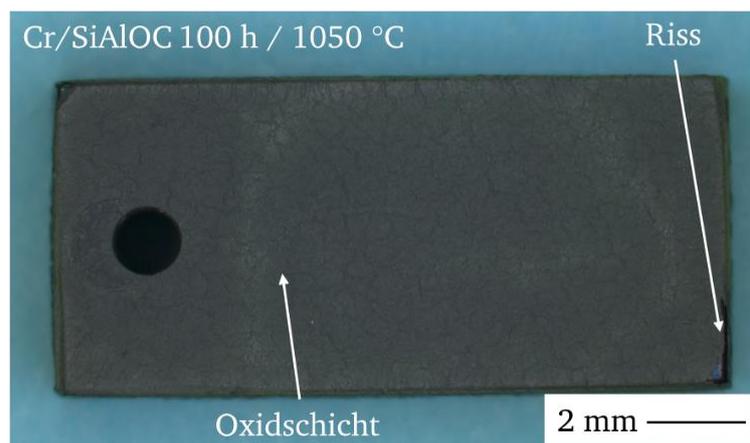


Abbildung A 16: Makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C in synthetischer Luft ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe.

A.5.6 Makroskopische Aufnahme der für 100 h bei 1050 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe

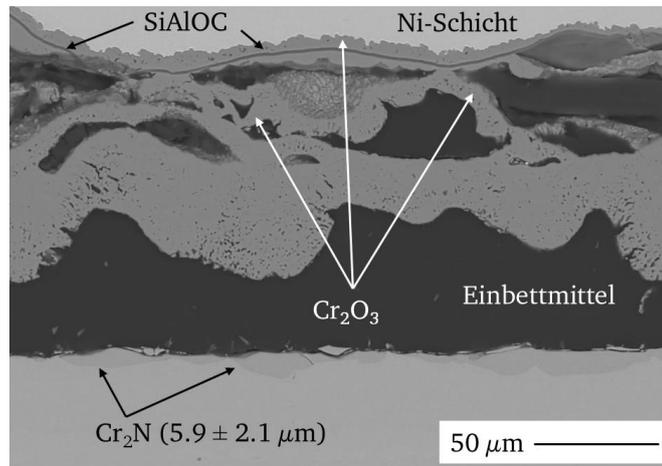


Abbildung A 17: BSE-Aufnahme der Randschicht einer Cr/SiAlOC-Probe nach der Auslagerung für 100 h bei 1050 °C in synthetischer Luft im Querschliff.

A.5.7 Röntgendiffraktogramme der oxidierten beschichteten und unbeschichteten Cr-Substrate

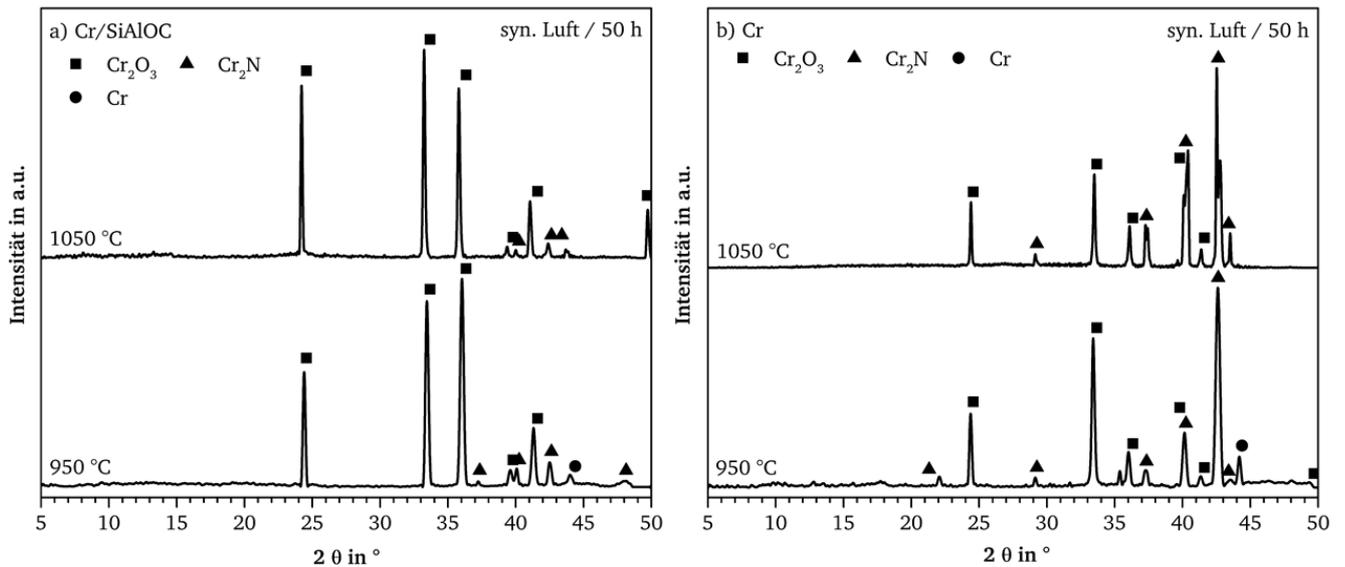


Abbildung A 18: Röntgendiffraktogramm unter streifenden Einfall von a) SiAlOC beschichteten und b) unbeschichteten Cr-Substraten nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.

A.5.8 Konfokale Raman-Mikroskopie an Querschliffen der oxidierten beschichteten Cr-Substrate

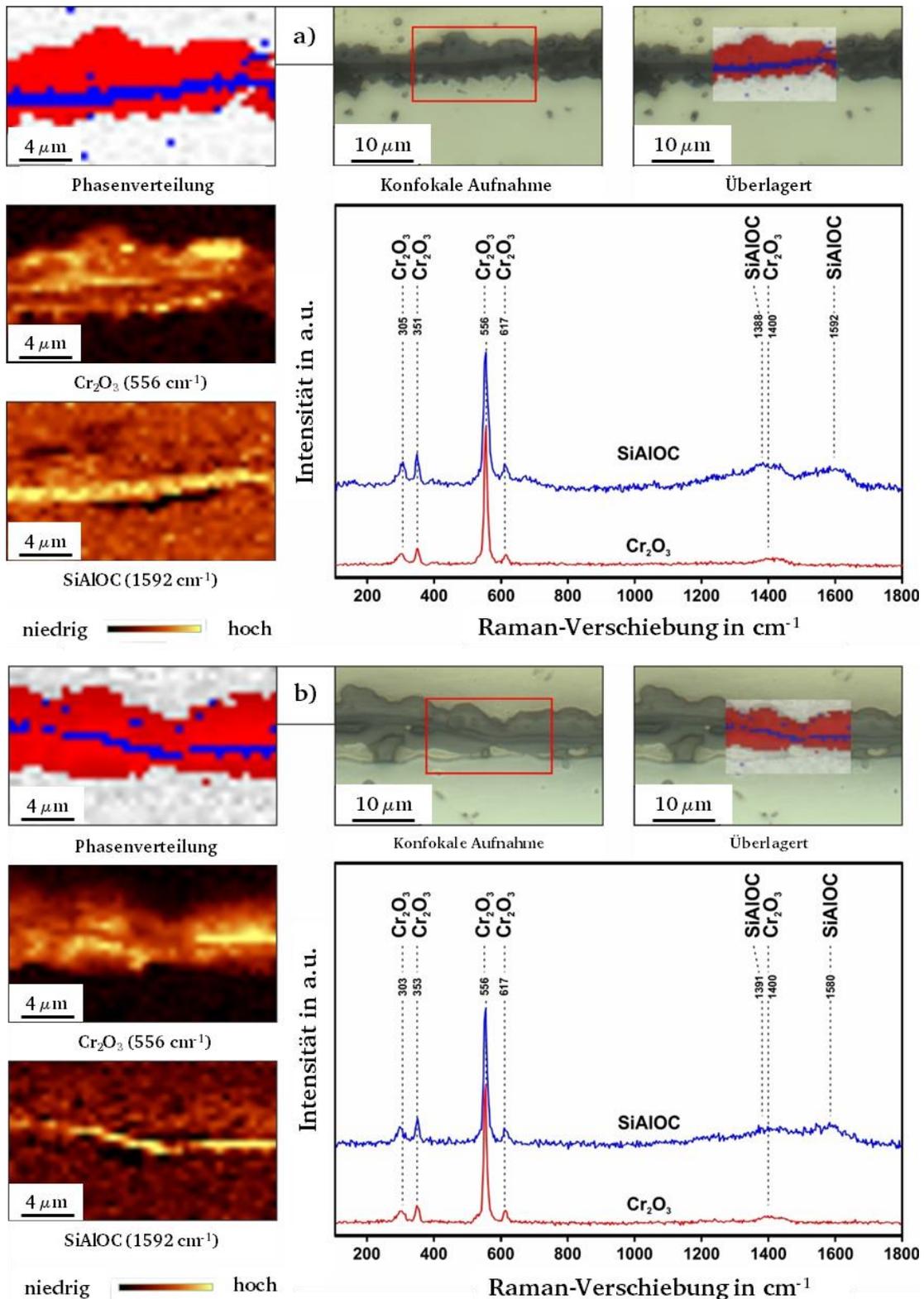


Abbildung A 19: Konfokale Raman-Mikroskopie an Querschliffen der SiAlIOC beschichteten Cr-Substrate nach der Auslagerung bei a) 950 °C bzw. b) 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft. Die ermittelte Phasenverteilung erfolgt anhand von charakteristischen Banden (556 cm⁻¹ für Cr₂O₃ und 1592 cm⁻¹ für SiAlIOC). SiAlIOC wird dabei in der Übersicht der Phasenverteilung (links oben) und der überlagerten Darstellung aus der konfokalen Aufnahme und der Übersicht der Phasenverteilung blau dargestellt. Cr₂O₃ ist rot und das Einbettmittel sowie Bereich ohne Signal sind grün abgebildet.

A.5.9 Mittels ESMA gemessene Elementverteilung an einem Querschliff eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Pyrolyse

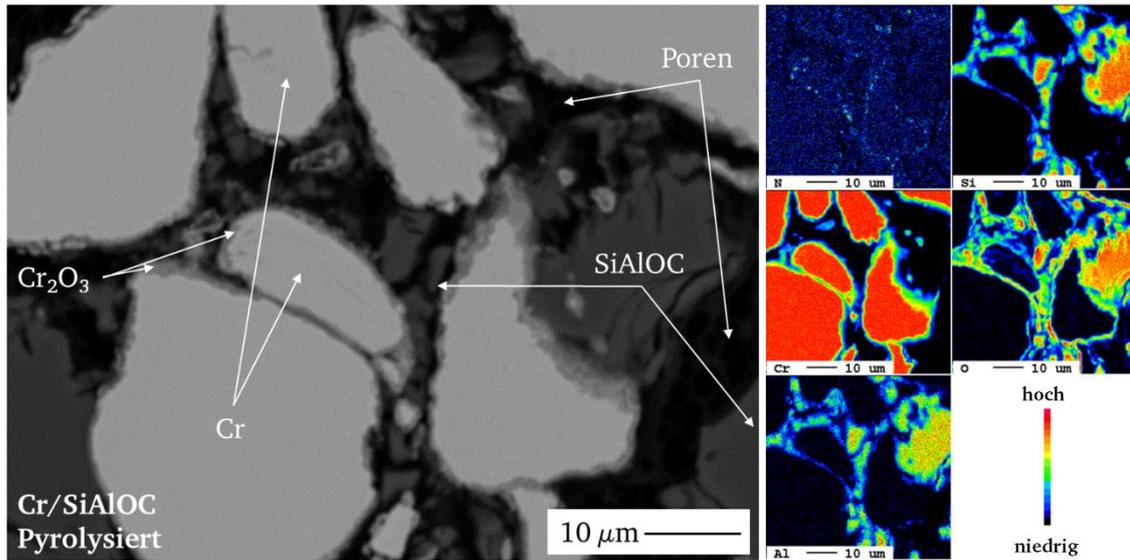


Abbildung A 20: Mittels ESMA gemessene Elementverteilung an einem Querschliff eine pyrolysierten Cr/SiAlOC-Presslings.

A.5.10 TEM-Aufnahmen und Feinbeugungsbilder des interkristallinen Bereichs innerhalb der Interaktionszone eine Cr/SiAlOC-Presslings

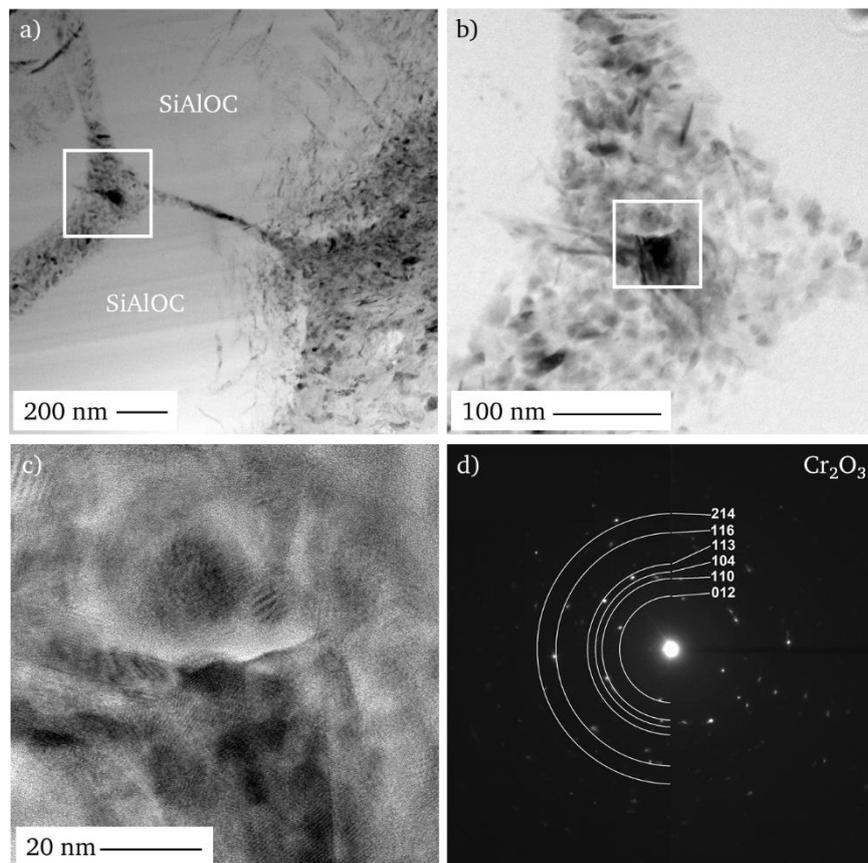


Abbildung A 21: Hellfeld TEM-Aufnahmen a) und b) und hochauflöste TEM-Aufnahme c) mit ansteigender Vergrößerung. Der vergrößerte Bereich des nachfolgenden Bildes wird mit einer weißen Umrandung markiert. Das zur Aufnahme c) gehörende Feinbereichsbeugungsbild wird in d) gezeigt und als Cr₂O₃ indiziert.

A.5.11 STA-Messungen von Cr/SiAlOC-Presslingen in synthetischer Luft

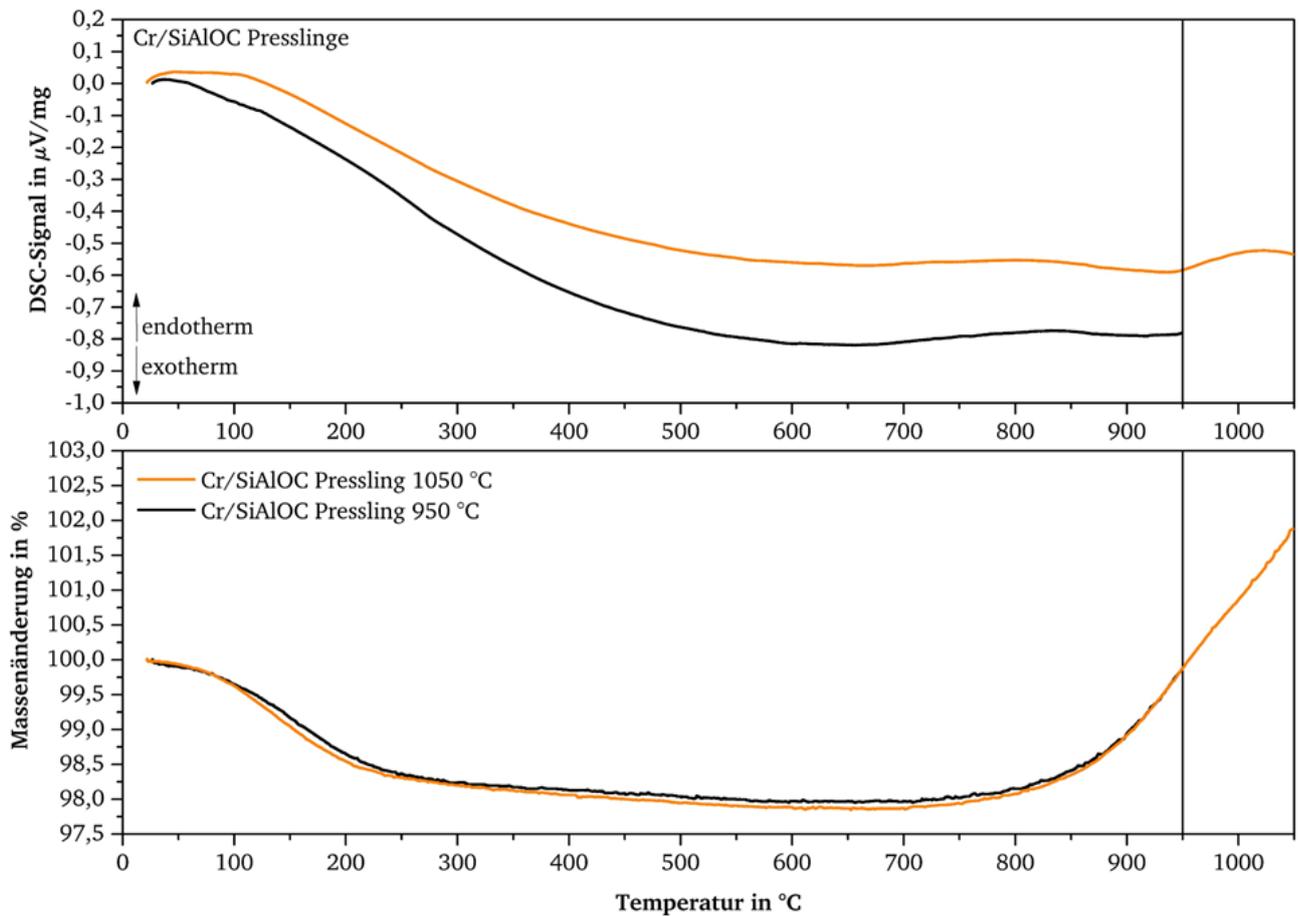


Abbildung A 22: DSC-Signal und prozentuale Massenänderung der mittels simultaner thermischer Analyse ausgelagerten Cr/SiAlOC-Presslinge. Die Proben wurden jeweils mit 10 K/min auf 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft aufgeheizt. Im Anschluss erfolgte eine isotherme Auslagerung für 5 h in synthetischer Luft. Es ist lediglich das DSC-Signal und die prozentuale Massenänderung während des Aufheizens abgebildet.

A.6.1 Makroskopische Aufnahmen der $ZrB_2/Si(Zr,BCN)$ -Proben vor der Auslagerung

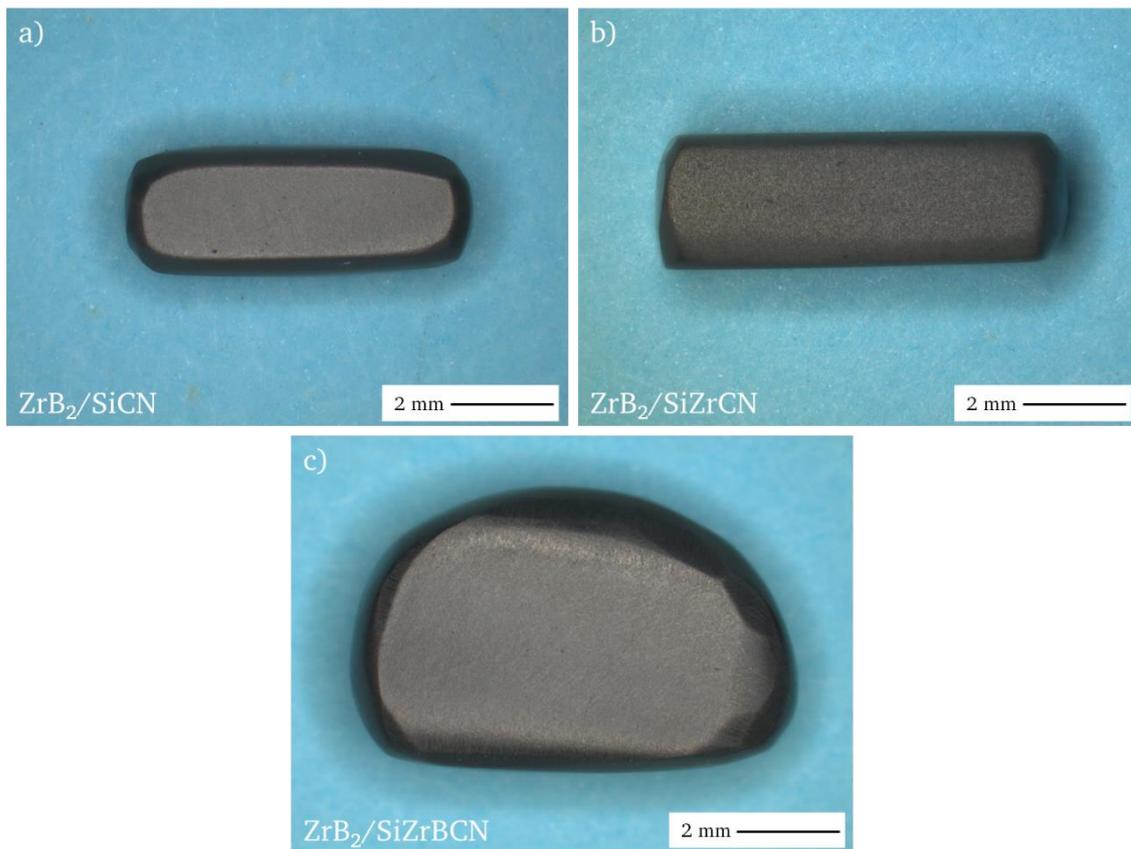


Abbildung A 23: Makroskopische Aufnahmen der $ZrB_2/Si(Zr,B)CN$ -Proben vor der Auslagerung: a) $ZrB_2/SiCN$, b) $ZrB_2/SiZrCN$ und c) $ZrB_2/SiZrBCN$.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des konzeptuellen Materialsystems des Graduiertenkollegs Mat-Com-ComMat RTG 2561.	5
Abbildung 2: Schematischer Verlauf eines idealen Brayton/Joule-Prozesses im a) T-s- bzw. b) p-v-Diagramm in Anlehnung an [1].	7
Abbildung 3: Vereinfachte Strukturformel eines siliciumorganischen Monomers und der wichtigsten siliciumorganischen Präkursoren mit den daraus resultierenden Keramiken nach dem Pyrolyseschritt. Leicht verändert nach [77].	15
Abbildung 4: Idealisierte kinetische Verläufe des Oxidschichtwachstums während der Hochtemperaturoxidation in Anlehnung an [19].	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 5: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Thermowaage.	27
Abbildung 6: BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur von a)-b) SiC und c)-d) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ im gesinterten Zustand. Die weißen Umrandungen in Abbildung a) und c) markieren den Aufnahmebereich der jeweiligen vergrößerten Abbildung b) und d). Anmerkung: Für die Aufnahmen der beiden Proben wurden unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope und Aufnahmeparameter (Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand, siehe Kapitel 4.3.3) genutzt. Die Vergrößerungen der Aufnahmen a) und c) bzw. b) und d) sind jedoch identisch.	43
Abbildung 7: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC-Proben vor der Auslagerung.	44
Abbildung 8: Oberflächenspezifische Massenänderung über die Auslagerungszeit der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC-Proben nach einer Auslagerung bei a) und b) 1200 °C und c) und d) 1400 °C für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft.	45
Abbildung 9: Mittels STA ermittelte prozentuale Massenänderung mit ansteigender Temperatur (Aufheizrate 15 K/min) der polymerabgeleiteten SiC- und $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben in synthetischer Luft. Die prozentuale Massenänderung bezieht sich auf die Ausgangsmasse der Proben vor der Auslagerung. ..	47
Abbildung 10: Makroskopische Aufnahmen der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC-Proben nach der Auslagerung für 50 h bei a)-c) 1200 °C und d)-f) 1400 °C in synthetischer Luft. In Abbildung b) ist ein makroskopisch erkennbarer Riss zu erkennen, welcher mit einer weißen Umrandung markiert wurde.	48
Abbildung 11: a) Makroskopisch erkennbarer Riss einer $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nach der Auslagerung für 100 h bei 1400 °C in synthetischer Luft. b) SE-Aufnahme eines Querschliffs mit markierten Rissen einer $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe nach der Auslagerung für 100 h bei 1200 °C in synthetischer Luft.	48
Abbildung 12: BSE-Aufnahmen der Probenoberfläche der nicht eingebetteten a) SiC-, b) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ - und c) $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h bei 1200 °C in synthetischer Luft.	49
Abbildung 13: Mittels ESMA ermittelte O-Elementverteilung und die dazugehörigen BSE-Aufnahmen an Querschliffen der polymerabgeleiteten a)-b) SiC- und c)-f) $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a), c) und e) 1200 °C und b), d) und f) 1400 °C für 50 h in synthetischer Luft.	50
Abbildung 14: BSE-Aufnahmen von Querschliffen der a)-b) SiC-, c)-d) $(\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{C}/\text{SiC}$ -, e)-f) $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Proben nach der Auslagerung bei a), c) und e) 1200 °C bzw. b), d) und f) 1400 °C nach 100 h in synthetischer Luft.	52
Abbildung 15: BSE-Aufnahmen der Mikrostruktur von $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ im gesinterten Zustand a)-c) vor der Auslagerung und d)-f) nach der Auslagerung bei 1200 °C für 100 h in synthetischer Luft. Mit weißen Umrandungen werden die vergrößerten Bereiche der nachfolgenden Aufnahmen markiert.	53

Abbildung 16: Hellfeld TEM-Aufnahmen mit lokalen EDX-Messungen an den durch Sterne markierten Stellen. Dargestellt ist ein Bereich in der Nähe der Oberfläche einer für 100 h bei 1200 °C oxidierten (Hf _{0,7} Ta _{0,3})C/SiC-Probe in synthetischer Luft.	54
Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten a) (Hf _{0,2} Ta _{0,8})C/SiC-, b) (Hf _{0,7} Ta _{0,3})C/SiC- und c) SiC-Monolithe vor und nach der Auslagerung für 50 h in synthetischer Luft bei 1200 °C bzw. 1400 °C.	55
Abbildung 18: Schematische Darstellung des HfO ₂ -Ta ₂ O ₅ -Phasendiagramms nach McCormack et al. [154].	59
Abbildung 19: Ellingham-Diagramm der freien Enthalpie der Bildung von HfO ₂ , SiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , SiO und TaO aus der Reaktion des jeweiligen Carbids (HfC, TaC und SiC) mit 1 mol O ₂	63
Abbildung 20: a) BSE-Aufnahme eines Querschliffes einer mit SiAlOC beschichteten Cr-Probe nach der Pyrolyse. b) Vergrößerte BSE-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Cr-Substrat und SiAlOC-Beschichtung aus a).	75
Abbildung 21: a) Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme der Probenoberfläche eines mit SiAlOC beschichteten Cr-Substrats nach der Pyrolyse. b) Vergrößerter Ausschnitt aus a). Kreuze kennzeichnen die Messstellen auf der Probenoberfläche. c) Raman-Spektren der Messpunkte 1-3 und des ermittelten durchschnittlichen Spektrums aus den Messungen 1-3.	76
Abbildung 22: Oberflächenspezifische Massenänderung der unbeschichteten und beschichteten Cr-Substrate während der Auslagerung bei 950 °C bzw. 1050 °C für a) 50 h bzw. b) 100 h in synthetischer Luft. In Abbildung c) ist ein vergrößerter Bereich mit einer reduzierten Skalierung der Ordinate von Abbildung a) dargestellt. Die Kurve der bei 1050 °C ausgelagerten unbeschichteten Cr-Probe wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Diskontinuitäten im Kurvenverlauf sind durch Pfeile gekennzeichnet.	77
Abbildung 23: Makroskopische Aufnahmen der SiAlOC beschichteten (a) und c)) und unbeschichteten Cr-Substrate (b) und d)) nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.	79
Abbildung 24: BSE-Aufnahmen von Querschliffen der SiAlOC beschichteten (a) und c)) und unbeschichteten Cr-Substrate (b) und d)) nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft. BSE-Aufnahmen und mittels ESMA gemessene Elementverteilungen der für e) 50 h bei 950 °C und f) 12 h bei 1050 °C in synthetischer Luft ausgelagerten beschichteten Proben, ermöglichen ein besseres Verständnis der Interaktion von Beschichtung und Substratmaterial.	81
Abbildung 25: a) BSE-Aufnahme der SiAlOC-Beschichtung im Querschliff einer Cr/SiAlOC-Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C in synthetischer Luft. Die vergrößerten Aufnahmen zeigen die Grenzfläche von SiAlOC und der b) oberen und c) der unteren Cr ₂ O ₃ -Schicht.	83
Abbildung 26: Mittels EDX gemessene Elementverteilung der Randschicht und der gebildeten Oxidschicht am Querschliff einer für 50 h bei 950 °C ausgelagerten Cr/SiAlOC-Probe.	83
Abbildung 27: Mittels ESMA gemessene Elementverteilungen an Querschliffen der Cr/SiAlOC-Presslinge nach der Auslagerung für 50 h bei a) 950 °C bzw. b) 1050 °C in synthetischer Luft.	84
Abbildung 28: a) STEM HAADF Aufnahme im Bereich einer Interaktionszone eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Oxidation für 50 h bei 1050 °C in synthetischer Luft. Es wurden vergrößerte Aufnahmen von interkristallinen Bereichen zwischen den SiAlOC-Körnern gemacht (b) und c)) und zusätzlich die chemische Zusammensetzung in den markierten Bereichen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.	85
Abbildung 29: Mittleres EDX gemessene Elementverteilung innerhalb einer Interaktionszone eines Cr/SiAlOC-Presslings nach der Auslagerung bei 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft.	86
Abbildung 30: Konfokale Raman-Mikroskopie der Interaktionszonen an Querschliffen der SiAlOC beschichteten Cr-Substrate nach der Auslagerung bei a) 950 °C bzw. b) 1050 °C für 50 h in synthetischer Luft. Die ermittelte Phasenverteilung erfolgt anhand von charakteristischen Banden der jeweiligen	

Phase. SiO ₂ wird dabei blau in der Übersicht der Phasenverteilung (links oben) und der überlagerten Darstellung aus der konfokalen Aufnahme und der Übersicht der Phasenverteilung dargestellt. Cr ₂ O ₃ ist rot und das Einbettmittel sowie Bereiche ohne Signal sind grün abgebildet.	88
Abbildung 31: In der Debye-Scherrer-Geometrie gemessene Röntgendiffraktogramme von a) SiAlOC-Xerogel und b) gemörserten Cr/SiAlOC-Presslingen nach der Auslagerung für 5 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft mittels STA.	89
Abbildung 32: Oberflächenspezifische Massenänderung der ZrB ₂ /Si(Zr,B)CN-Proben bei 1300 °C in synthetischer Luft über die Auslagerungszeit von a) 50 h und b) 100 h. Die Kurvenverläufe der parabolischen Anpassungen sind gepunktet dargestellt.	105
Abbildung 33: Makroskopische Aufnahmen der ZrB ₂ /Si(Zr,B)CN-Proben nach der Auslagerung bei 1300 °C für 50 h in synthetischer Luft: a) ZrB ₂ /SiCN, b) ZrB ₂ /SiZrCN und c) ZrB ₂ /SiZrBCN.	106
Abbildung 34: SE- a) und BSE-Aufnahme b) Oberfläche der oxidierten ZrB ₂ /SiZrCN-Probe nach der Auslagerung bei 1300 °C für 50 h in synthetischer Luft. Der Aufnahmebereich ist in beiden Abbildungen identisch.....	107
Abbildung 35: Querschliff der ZrB ₂ /SiZrCN-Probe nach der Auslagerung bei 1300 °C für 50 h in synthetischer Luft. Bild a) gibt eine Übersicht über die gesamte Schlifffläche. Es sind zwei Bereiche markiert, welche im weiteren Verlauf mittels ESMA-Messungen untersucht werden. Bereich 1 (Abbildung b)) zeigt eine BSE-Aufnahme der blasenfreien Oxidschicht mit den dazugehörigen Elementverteilungen. Bereich 2 (Abbildung c) zeigt eine der gebildeten Blasen in der oxidierten Randschicht und die dazugehörigen Elementverteilungen. Zudem werden in Abbildung a) die zur Quantifizierung der Blasen gemessenen Parameter dargestellt.	108
Abbildung 36: Mittels ESMA ermitteltes Elementkonzentrationsprofil entlang einer orthogonal zur Probenoberfläche verlaufenden Linie in einem blasenfreien Bereich der ausgelagerten ZrB ₂ /SiZrCN-Probe. Es wird die Elementkonzentration der jeweiligen Elemente in Abhängigkeit zur Tiefe bzw. zum Abstand zur Probenoberfläche angegeben.	109
Abbildung 37: Mittels ESMA gemessene Elementverteilung an einer der Probenecke des Querschliffes der ZrB ₂ /SiZrBCN-Probe nach der Auslagerung für 50 h bei 1300 °C in synthetischer Luft.....	110
Abbildung 38: SE-Aufnahmen mit identischer Vergrößerung der ausgelagerten ZrB ₂ /SiZrBCN-Proben nach a) 50 h und b) 100 h in synthetischer Luft bei 1300 °C.....	111
Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der monolithischen ZrB ₂ /Si(Zr,B)CN-Proben a) vor und b) nach der Auslagerung für 50 h bei 1300 °C in synthetischer Luft.....	111
Abbildung 40: Thermodynamische Berechnung der Stabilität und Entwicklung der Gleichgewichtsphasen ausgehend von a) Zr ₂ CN, b) ZrB ₂ und c) SiC bei 1300 °C in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität.	113
Abbildung 41: Thermodynamische Berechnung der Stabilität und Entwicklung der Gleichgewichtsphasen von SiC in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität.	113
Abbildung 42: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus der ZrB ₂ /Si(Zr,B)CN-Proben bei 1300 °C (in Anlehnung an Fahrenholtz [286]).	116
Abbildung 43: Schematische Darstellung einer möglichen Weiterentwicklung des konzeptuellen Materialsystems des Graduiertenkollegs MatCom-ComMat RTG 2561.	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elementare Zusammensetzung einer gesinterten $(\text{Hf}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{C}/\text{SiC}$ -Probe vor der Auslagerung. Die Ergebnisse sind in [147] veröffentlicht.	42
Tabelle 2: Maximale oberflächenspezifische Masseverlust und mittlere oberflächenspezifische (isotherme) Massenzunahme der $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach einer Auslagerung bei 1200 °C und 1400 °C für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft.	46
Tabelle 3: Mittlere Schichtdicke der äußeren Oxidschicht der polymerabgeleiteten $(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{C}/\text{SiC}$ - und SiC -Proben nach einer Auslagerungszeit von 50 h und 100 h in synthetischer Luft bei 1200 °C bzw. 1400 °C.	53
Tabelle 4: Mittlere oberflächenspezifische Massenänderung von beschichteten und unbeschichteten Cr-Substraten nach einer Auslagerungszeit von 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.....	78
Tabelle 5: Prozentualer Anteil der Nitrierung an der gesamten Massenzunahme nach der Auslagerung für 50 h bei 950 °C bzw. 1050 °C in synthetischer Luft.	80
Tabelle 6: Mit EDS gemessene elementare Zusammensetzung der in Abbildung 28 b) und c) markierten Bereiche 1-3.	86
Tabelle 7: Paralineare Anpassungsparameter der bei 1300 °C für 50 h bzw. 100 h in synthetischer Luft oxidierten $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben.	105
Tabelle 8: Mittlere Si-O-B-Schichtdicke, mittlere Blasengröße, maximale Blasengröße und Blasendichte der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben nach der Auslagerung für 50 h bei 1300 °C in synthetischer Luft.....	109
Tabelle 9: Vergleich der oberflächenspezifischen Massenänderung und der parabolischen Oxidationskonstanten der $\text{ZrB}_2/\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ -Proben mit Literaturwerten für ZrB_2/SiC in Luft. Wichtig: Die angegebenen Auslagerungszeiten sind in Minuten angegeben.	118

Literaturverzeichnis

- [1] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, R. Vaßen, J. Lamon und N. P. Padture, "High-temperature materials for power generation in gas turbines," in *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*, O. Guillon, Hg., Elsevier, 2020, S. 3–62.
- [2] P. Jansohn, "Overview of gas turbine types and applications," in *Modern Gas Turbine Systems*, Elsevier, 2013, S. 21–43.
- [3] Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe (ACARE). „Fly the Green Deal: Europe's vision for sustainable aviation.” <https://www.acare4europe.org/news/fly-the-green-deal/> (Zugriff am: 21. Juni 2023).
- [4] D. S. Lee *et al.*, "The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018," *Atmospheric environment*, 2021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117834.
- [5] V. Grewe *et al.*, "Evaluating the climate impact of aviation emission scenarios towards the Paris agreement including COVID-19 effects," *Nature communications*, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-24091-y.
- [6] M. C. Gelhausen, P. Berster und D. Wilken, "Post-COVID-19 Scenarios of Global Airline Traffic until 2040 That Reflect Airport Capacity Constraints and Mitigation Strategies," *Aerospace*, Jg. 8, Nr. 10, S. 300, 2021, doi: 10.3390/aerospace8100300.
- [7] Airbus SE. „Global Market Forecast: 2023-2042.” <https://www.airbus.com/en/products-services/commercial-aircraft/market/global-market-forecast> (Zugriff am: 21. Juni 2023).
- [8] Boeing. „Commercial Market Outlook 2023–2042.” <https://www.boeing.com/commercial/market/commercial-market-outlook/index.page> (Zugriff am: 21. Juni 2023).
- [9] International Energy Agency (IEA). „World Energy Outlook 2022.” <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022> (Zugriff am: 21. Juni 2023).
- [10] U.S. Energy Information Administration (EIA). „Annual Energy Outlook 2023 (AEO2023).” <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/> (Zugriff am: 21. Juni 2023).
- [11] Q. Wen, F. Qu, Z. Yu, M. Graczyk-Zajac, X. Xiong und R. Riedel, "Si-based polymer-derived ceramics for energy conversion and storage," *J Adv Ceram*, Jg. 11, Nr. 2, S. 197–246, 2022, doi: 10.1007/s40145-021-0562-2.
- [12] J. H. Perepezko, "The Hotter the Engine, the Better," *Science*, Jg. 326, Nr. 5956, S. 1068–1069, 2009, doi: 10.1126/science.1179327.
- [13] D. R. Clarke, M. Oechsner und N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *MRS Bull.*, Jg. 37, Nr. 10, S. 891–898, 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.232.
- [14] C. Gatzert, I. Smokovych, M. Scheffler und M. Krüger, "Oxidation-Resistant Environmental Barrier Coatings for Mo-Based Alloys: A Review," *Advanced Engineering Materials*, S. 2001016, 2020, doi: 10.1002/adem.202001016.
- [15] T. M. Pollock und S. Tin, "Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties," *Journal of Propulsion and Power*, Jg. 22, Nr. 2, S. 361–374, 2006.

-
- [16] T. M. Pollock, "Alloy design for aircraft engines," *Nature materials*, Jg. 15, Nr. 8, S. 809–815, 2016, doi: 10.1038/nmat4709.
- [17] R. Vaßen, "Thermal Barrier Coatings," in *Applications* (Ceramics Science and Technology 4), R. Riedel und I.-W. Chen, Hg., 1. Aufl. Berlin, Hoboken, NJ: Wiley-VCH; John Wiley & Sons, Inc, 2013, S. 95–115.
- [18] C.-G. Seydel. „Gasturbinen der nächsten Generation.“ Ausgewählte Kapitel der Turbomaschinen. <https://elib.dlr.de/78973/> (Zugriff am: 15. Juni 2023).
- [19] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 6. Aufl. (Springer eBooks Computer Science and Engineering). Wiesbaden: Springer Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2019.
- [20] N. P. Padture, "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion," *Nature materials*, Jg. 15, Nr. 8, S. 804–809, 2016, doi: 10.1038/nmat4687.
- [21] H. Kissel, "Filmkühlung bei komplexen Innenströmungen," Dissertation, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2008.
- [22] G. Hasemann, D. Kaplunenko, I. Bogomol und M. Krüger, "Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties," *JOM*, Jg. 68, Nr. 11, S. 2847–2853, 2016, doi: 10.1007/s11837-016-2073-0.
- [23] G. Hasemann, I. Bogomol, D. Schliephake, P. I. Loboda und M. Krüger, "Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy," *Intermetallics*, Jg. 48, S. 28–33, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2013.11.022.
- [24] D. M. Dimiduk und J. H. Perepezko, "Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material," *MRS Bull.*, Jg. 28, Nr. 9, S. 639–645, 2003, doi: 10.1557/mrs2003.191.
- [25] M. Heilmaier *et al.*, "Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys," *JOM*, Jg. 61, Nr. 7, S. 61–67, 2009, doi: 10.1007/s11837-009-0106-7.
- [26] E. Ionescu, H.-J. Kleebe und R. Riedel, "Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties," *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 41, Nr. 15, S. 5032–5052, 2012, doi: 10.1039/C2CS15319J.
- [27] Q. Wen, Z. Yu und R. Riedel, "The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics," *Progress in Materials Science*, Jg. 109, S. 100623, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100623.
- [28] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia und G. Motz, "Polymeric and ceramic silicon-based coatings - a review," *J. Mater. Chem. A*, Jg. 7, Nr. 5, S. 1936–1963, 2019, doi: 10.1039/C8TA09054H.
- [29] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan und R. Riedel, "Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: "All-Rounder" materials for advanced structural and functional applications," *J Am Ceram Soc*, Jg. 101, Nr. 11, S. 4817–4856, 2018, doi: 10.1111/jace.15932.
- [30] A. S. Ulrich, T. Kaiser, E. Ionescu, R. Riedel und M. C. Galetz, "Reactive Element Effect Applied by Alloying and SiHfBCN Coating on the Oxidation of Pure Chromium," *Oxid. Met.*, Jg. 92, S. 281–302, 2019, doi: 10.1007/s11085-019-09926-w.

-
- [31] Z. Ren, S. B. Mujib und G. Singh, "High-Temperature Properties and Applications of Si-Based Polymer-Derived Ceramics: A Review," *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 14, Nr. 3, S. 614, 2021, doi: 10.3390/ma14030614.
- [32] G. Hasemann, T. Baumann, S. Dieck, S. Rannabauer und M. Krüger, "Polymer-Derived Ceramics as Innovative Oxidation Barrier Coatings for Mo-Si-B Alloys," *Metallurgical Transactions A*, Jg. 46, Nr. 4, S. 1455–1460, 2015, doi: 10.1007/s11661-015-2773-z.
- [33] M. Krüger, J. Schmelzer, I. Smokovych, J. Lopez Barrilao und G. Hasemann, "Processing of Mo silicide powders as filler particles in polymer-derived ceramic coatings for Mo-Si-B substrates," *Powder Technology*, Jg. 352, S. 381–385, 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.04.082.
- [34] M. Krüger, G. Hasemann, T. Baumann, S. Dieck und S. Rannabauer, "Polymer-derived Ceramics as Innovative Oxidation Barrier Coatings for Mo-Si-B Alloys," *MRS Proc.*, Jg. 1760, 2015, doi: 10.1557/opl.2015.28.
- [35] I. Smokovych, V. Bolbut, M. Krüger und M. Scheffler, "Tailored Oxidation Barrier Coatings for Mo-Hf-B and Mo-Zr-B Alloys," *Materials*, Jg. 12, Nr. 14, S. 2215, 2019, doi: 10.3390/ma12142215.
- [36] I. Smokovych, C. Gatzel, M. Krüger, M. Schwidder und M. Scheffler, "Polymer Derived Ceramics from Si, B, SiB₆, and Mo₅SiB₂ Filler-Loaded Perhydropolysilazane Precursors as Protective and Functional Coatings for Refractory Metal Alloys," *Materials*, 2020, doi: 10.3390/ma13214878.
- [37] I. Smokovych, G. Hasemann, M. Krüger und M. Scheffler, "Polymer derived oxidation barrier coatings for Mo-Si-B alloys," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 37, Nr. 15, S. 4559–4565, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.048.
- [38] I. Smokovych, M. Krüger und M. Scheffler, "Polymer derived ceramic materials from Si, B and MoSiB filler-loaded perhydropolysilazane precursor for oxidation protection," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 39, Nr. 13, S. 3634–3642, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.022.
- [39] Q. Wen, R. Riedel und E. Ionescu, "Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta," *Corros. Sci.*, Jg. 145, S. 191–198, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.005.
- [40] Q. Wen, R. Riedel und E. Ionescu, "Solid-Solution Effects on the High-Temperature Oxidation Behavior of Polymer-Derived (Hf,Ta)C/SiC and (Hf,Ti)C/SiC Ceramic Nanocomposites," *Advanced Engineering Materials*, Jg. 21, Nr. 5, S. 1800879, 2019, doi: 10.1002/adem.201800879.
- [41] F. Hinrichs *et al.*, "A novel nitridation- and pesting-resistant Cr-Si-Mo alloy," *Corros. Sci.*, Jg. 207, S. 110566, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110566.
- [42] K. Beck, F. Hinrichs, C. Oskay, A. S. Ulrich, M. Heilmaier und M. C. Galetz, "Chromium Diffusion Coatings for Mo-Based Silicides to Improve Their Oxidation Resistance," *Coatings*, Jg. 13, Nr. 10, 2023, Art. Nr. 1712, doi: 10.3390/coatings13101712.
- [43] D. Proctor, "Another World Record for Combined Cycle Efficiency," *POWER Magazine*, 01. Oktober 2018. <https://www.powermag.com/another-world-record-for-combined-cycle-efficiency/> (Zugriff am: 7. Juni 2023).

-
- [44] S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter und M. J. Mayo, "The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia," *Scripta Materialia*, Jg. 39, Nr. 8, S. 1119–1125, 1998, doi: 10.1016/S1359-6462(98)00290-5.
- [45] H. B. Guo, R. Vaßen und D. Stöver, "Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 192, Nr. 1, S. 48–56, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.02.004.
- [46] H.-J. Rätzer-Scheibe und U. Schulz, "The effects of heat treatment and gas atmosphere on the thermal conductivity of APS and EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 201, Nr. 18, S. 7880–7888, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.028.
- [47] A. V. Virkar, "Role of Ferroelasticity in Toughening of Zirconia Ceramics," *High-Performance Ceramics VI*, Jg. 153-154, S. 183–210, 1998, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.183.
- [48] C. Mercer, J. Williams, D. Clarke und A. Evans, "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia," *Proc. R. Soc. A.*, Jg. 463, Nr. 2081, S. 1393–1408, 2007, doi: 10.1098/rspa.2007.1829.
- [49] R. L. Fleischer, "High-Temperature, High-Strength Materials — An Overview," *JOM*, Jg. 37, Nr. 12, S. 16–20, 1985, doi: 10.1007/BF03259961.
- [50] H. J. Frost und M. F. Ashby, *Deformation-mechanism maps: The plasticity and creep of metals and ceramics*. Oxford: Pergamon Press, 1982.
- [51] R. Kochendörfer und W. Krenkel, "Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken," in *Keramische Verbundwerkstoffe*, W. Krenkel, Hg., Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, S. 1–22.
- [52] J. Steibel, "Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Jg. 98, Nr. 3, S. 30–33, 2019.
- [53] N. Jacobson, "Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Jg. 5, Nr. 4, S. 301–309, 2001, doi: 10.1016/S1359-0286(01)00009-2.
- [54] E. J. Opila und N. S. Jacobson, "Oxidation and Corrosion of Ceramics," in *Applications (Ceramics Science and Technology 4)*, R. Riedel und I.-W. Chen, Hg., 1. Aufl. Berlin, Hoboken, NJ: Wiley-VCH; John Wiley & Sons, Inc, 2013, S. 3–93.
- [55] D. Tejero-Martin, C. Bennett und T. Hussain, "A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 41, Nr. 3, S. 1747–1768, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057.
- [56] K. A. Kane, B. A. Pint, D. Mitchell und J. A. Haynes, "Oxidation of ultrahigh temperature ceramics: kinetics, mechanisms, and applications," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 41, Nr. 13, S. 6130–6150, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.055.
- [57] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 76, Nr. 1, S. 3–28, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.

-
- [58] D. Zhu, "Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composite Turbine Components," in *Engineered Ceramics*, T. Ohji und M. Singh, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016, S. 187–202.
- [59] W. Kunz, H. Klemm und A. Michaelis, "Crack-healing in ytterbium silicate filled with silicon carbide particles," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 40, Nr. 15, S. 5740–5748, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.032.
- [60] S. T. Nguyen, T. Nakayama, H. Suematsu, H. Iwasawa, T. Suzuki und K. Niihara, "Self-crack healing ability and strength recovery in ytterbium disilicate/silicon carbide nanocomposites," *Int J Appl Ceram Technol*, Jg. 16, Nr. 1, S. 39–49, 2019, doi: 10.1111/ijac.13089.
- [61] S. T. Nguyen *et al.*, "Self-healing behavior and strength recovery of ytterbium disilicate ceramic reinforced with silicon carbide nanofillers," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 39, Nr. 10, S. 3139–3152, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.040.
- [62] K. N. Lee, "Yb₂Si₂O₇ Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life," *J Am Ceram Soc*, Jg. 102, Nr. 3, S. 1507–1521, 2019, doi: 10.1111/jace.15978.
- [63] D. L. Poerschke, D. D. Hass, S. Eustis, G. G. Seward, J. S. van Sluytman und C. G. Levi, "Stability and CMAS Resistance of Ytterbium-Silicate/Hafnate EBCs/TBC for SiC Composites," *J Am Ceram Soc*, Jg. 98, Nr. 1, S. 278–286, 2015, doi: 10.1111/jace.13262.
- [64] J. Xu, V. K. Sarin, S. Dixit und S. N. Basu, "Stability of interfaces in hybrid EBC/TBC coatings for Si-based ceramics in corrosive environments," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Jg. 49, S. 339–349, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.013.
- [65] L. R. Turcer und N. P. Padture, "Towards multifunctional thermal environmental barrier coatings (TEBCs) based on rare-earth pyrosilicate solid-solution ceramics," *Scripta Materialia*, Jg. 154, S. 111–117, 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.05.032.
- [66] A. S. Ulrich, "Entwicklung von ausscheidungshärtbaren Cr-Si-Basis-Legierungen für Hochtemperaturanwendungen: Mikrostruktur und Oxidation," Dissertation, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2020.
- [67] S. Obert, "Characterisation of the Oxidation and Creep Behaviour of Novel Mo-Si-Ti Alloys," Dissertation, Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK), Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2021.
- [68] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian und J.-C. Zhao, "A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites," *Metallurgical Transactions A*, Jg. 34, Nr. 10, S. 2043–2052, 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0269-8.
- [69] S. Mathieu, S. Knittel, P. Berthod und M. Vilasi, "On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites," *Corros. Sci.*, Jg. 60, S. 181–192, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.037.
- [70] A. Soleimani-Dorcheh und M. C. Galetz, "Challenges in Developing Oxidation-Resistant Chromium-Based Alloys for Applications Above 900°C," *JOM*, Jg. 68, Nr. 11, S. 2793–2802, 2016.
- [71] A. Viard *et al.*, "Polymer Derived Si-B-C-N Ceramics: 30 Years of Research," *Adv. Eng. Mater.*, Jg. 20, Nr. 10, S. 1800360, 2018. doi: 10.1002/adem.201800360.

-
- [72] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter und T. A. Schaedler, "Additive manufacturing of polymer-derived ceramics," *Science (New York, N.Y.)*, Jg. 351, Nr. 6268, S. 58–62, 2016, doi: 10.1126/science.aad2688.
- [73] R. Telle, "Siliciumcarbid," in *Keramik*, R. Telle, Hg., 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, S. 897–922.
- [74] G. Fritz und B. Raabe, "Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Jg. 286, 3-4, S. 149–167, 1956, doi: 10.1002/zaac.19562860307.
- [75] F. W. Ainger und J. M. Herbert, "The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids," *Special Ceramics*, S. 168–182, 1960.
- [76] P. G. Chantrell und P. Popper, "Inorganic polymers and ceramics," *Special Ceramics*, Jg. 67, 1965.
- [77] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel und G. D. Sorarù, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 93, Nr. 7, 1805–1837, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [78] W. Verbeek und G. Winter, "Formkoerper aus Siliciumcarbid und Verfahren zu ihrer Herstellung," 2236078A1.
- [79] W. Verbeek, "Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride," 3,853,567.
- [80] G. Winter, W. Verbeek und M. Mansmann, "Formkoerper aus homogenen Mischungen von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid und Verfahren zu ihrer Herstellung," 2243527.
- [81] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura und T. Matsuzawa, "Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor," *Nature*, Jg. 273, Nr. 5663, S. 525–527, 1978, doi: 10.1038/273525a0.
- [82] S. Yajima, J. Hayashi und M. Omori, "Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength," *Chem. Lett.*, Jg. 4, Nr. 9, S. 931–934, 1975, doi: 10.1246/cl.1975.931.
- [83] E. Ionescu *et al.*, "Polymer-Derived Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs) and Related Materials," *Adv. Eng. Mater.*, Jg. 21, Nr. 8, S. 1900269, 2019, doi: 10.1002/adem.201900269.
- [84] G. Tammann, "Über Anlauffarben von Metallen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 111, S. 78–89, 1920.
- [85] C. Wagner, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs," *Z. Phys. Chem. B*, Jg. 21, S. 25–41, 1933.
- [86] M. A. Lamkin, F. L. Riley und R. J. Fordham, "Oxygen mobility in silicon dioxide and silicate glasses: a review," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 10, Nr. 5, S. 347–367, 1992, doi: 10.1016/0955-2219(92)90010-B.
- [87] M. G. Garnica-Romo, J. González-Hernández, M. A. Hernández-Landaverde, Y. V. Vorobiev, F. Ruiz und J. R. Martínez, "Structure of heat-treated sol-gel SiO_2 glasses containing silver," *Journal of Materials Research*, Jg. 16, Nr. 7, S. 2007–2012, 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0275.

-
- [88] L. U. J. T. Ogbuji, "Effect of Oxide Devitrification on Oxidation Kinetics of SiC," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 80, Nr. 6, S. 1544–1550, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03014.x.
- [89] L. U. J. T. Ogbuji und E. J. Opila, "A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si₃N₄," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 142, Nr. 3, S. 925–930, 1995, doi: 10.1149/1.2048559.
- [90] F. J. Norton, "Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica," *Nature*, Jg. 191, Nr. 4789, S. 701, 1961, doi: 10.1038/191701a0.
- [91] B. E. Deal und A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, Jg. 36, Nr. 12, S. 3770–3778, 1965, doi: 10.1063/1.1713945.
- [92] C. E. Ramberg, G. Cruciani, K. E. Spear, R. E. Tressler und C. F. Ramberg, "Passive-Oxidation Kinetics of High-Purity Silicon Carbide from 800° to 1100°C," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 79, Nr. 11, S. 2897–2911, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08724.x.
- [93] T. Narushima, R. Y. Lin, Y. Iguchi und T. Hirai, "Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Nitride in Dry Oxygen at 1923 to 2003 K," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 76, Nr. 4, S. 1047–1051, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05333.x.
- [94] R. Naslain *et al.*, "Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents," *J Mater Sci*, Jg. 39, Nr. 24, S. 7303–7316, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000048745.18938.d5.
- [95] G. Chollon, "Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si–C–N–O system and related subsystems," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 20, Nr. 12, S. 1959–1974, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00101-1.
- [96] G. Chollon, "Oxidation Behavior of Polymer-Derived Ceramics," in *Polymer derived ceramics: From Nano-Structure to Applications* (A DEStech Publications book), P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru und H.-J. Kleebe, Hg., Lancaster, Pa.: DEStech Publications, 2010, S. 292–308.
- [97] E. Ionescu, "Polymer-Derived Ceramic," in *Synthesis and Processing* (Ceramics Science and Technology 3), R. Riedel und I.-W. Chen, Hg., 1. Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012, S. 457–500.
- [98] C. M. Brewer, D. R. Bujalski, V. E. Parent, K. Su und G. A. Zank, "Insights into the Oxidation Chemistry of SiOC Ceramics Derived from Silsesquioxanes," *J Sol-Gel Sci Technol*, Jg. 14, Nr. 1, S. 49–68, 1999, doi: 10.1023/A:1008723813991.
- [99] S. Modena, G. D. Soraru, Y. Blum und R. Raj, "Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO," *J Am Ceram Soc*, Jg. 88, Nr. 2, S. 339–345, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00043.x.
- [100] R. Raj, L. An, S. Shah, R. Riedel, C. Fasel und H.-J. Kleebe, "Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic," *J Am Ceram Soc*, Jg. 84, Nr. 8, S. 1803–1810, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00918.x.
- [101] L. Bharadwaj, Y. Fan, L. Zhang, D. Jiang und L. An, "Oxidation Behavior of a Fully Dense Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic," *J Am Ceram Soc*, Jg. 87, Nr. 3, S. 483–486, 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00483.x.

-
- [102] K. G. Nickel, "Corrosion: No Problem for Precursor-Derived Covalent Ceramics?," in *Precursor-Derived Ceramics*, J. Bill, F. Wakai und F. Aldinger, Hg., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, S. 188–196.
- [103] H.-P. Baldus und M. Jansen, "Novel High-Performance Ceramics—Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Jg. 36, Nr. 4, S. 328–343, 1997, doi: 10.1002/anie.199703281.
- [104] H.-P. Baldus, M. Jansen und O. Wagner, "New Materials in the System Si-(N,C)-B and Their Characterization," *High-Performance Ceramics VI*, Jg. 89-91, S. 75–80, 1993, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.89-91.75.
- [105] E. Butchereit und K. G. Nickel, "Oxidation Behavior of Precursor Derived Ceramics in the System Si-(B)-C-N," *High-Performance Ceramics VI*, Jg. 175-176, S. 69–78, 1999, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.175-176.69.
- [106] E. Butchereit, K. G. Nickel und A. Müller, "Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics," *J Am Ceram Soc*, Jg. 84, Nr. 10, S. 2184–2188, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00985.x.
- [107] E. Butchereit und K. G. Nickel, "Comparison of the oxidation kinetics of boron free and boron containing precursor derived ceramics," in *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III: Proceedings of the International Symposium*, M. McNallan und E. Opila, Hg., Bd. 2001, 2001, S. 112–123.
- [108] Y. Wang, Y. Fan, L. Zhang, W. Zhang und L. An, "Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400°C," *Scripta Materialia*, Jg. 55, Nr. 4, S. 295–297, 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.05.004.
- [109] Y. Wang, L. An, Y. Fan, L. Zhang, S. Burton und Z. Gan, "Oxidation of Polymer-Derived SiAlCN Ceramics," *J Am Ceram Soc*, Jg. 88, Nr. 11, S. 3075–3080, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00542.x.
- [110] Y. Wang, Y. Sohn, L. An, Y. Fan und L. Zhang, "Oxygen diffusion through Al-doped amorphous SiO₂," *JPED*, Jg. 27, Nr. 6, S. 671–675, 2006, doi: 10.1007/BF02736571.
- [111] A. Saha, S. R. Shah und R. Raj, "Oxidation Behavior of SiCN-ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane," *J Am Ceram Soc*, Jg. 87, Nr. 8, S. 1556–1558, 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.01556.x.
- [112] J. Bill und F. Aldinger, "Precursor-derived Covalent Ceramics," *Adv. Mater.*, Jg. 7, Nr. 9, S. 775–787, 1995, doi: 10.1002/adma.19950070903.
- [113] M. Birot, J.-P. Pillot und J. Dunogues, "Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics," *Chem. Rev.*, Jg. 95, Nr. 5, S. 1443–1477, 1995, doi: 10.1021/cr00037a014.
- [114] A. L. Hector, "Synthesis and processing of silicon nitride and related materials using preceramic polymer and non-oxide sol-gel approaches," *Coordination Chemistry Reviews*, Jg. 323, S. 120–137, 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2016.05.009.
- [115] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel und R. Riedel, "Silazane derived ceramics and related materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Jg. 26, 4-6, S. 97–199, 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00008-5.

-
- [116] M. Peuckert, T. Vaahs und M. Brück, "Ceramics from organometallic polymers," *Adv. Mater.*, Jg. 2, Nr. 9, S. 398–404, 1990, doi: 10.1002/adma.19900020903.
- [117] K. J. Wynne und R. W. Rice, "Ceramics Via Polymer Pyrolysis," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Jg. 14, Nr. 1, S. 297–334, 1984, doi: 10.1146/annurev.ms.14.080184.001501.
- [118] W. F. Hemminger und H. K. Commenga, *Methoden der Thermischen Analyse*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
- [119] N. Saadatkah *et al.*, "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," *Can J Chem Eng*, Jg. 98, Nr. 1, S. 34–43, 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.
- [120] M. Lepple, "Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen," Dissertation, Institut für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2015.
- [121] J.-P. Harvey, N. Saadatkah, G. Dumont-Vandewinkel, S. L. G. Ackermann und G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Differential scanning calorimetry-DSC," *Can J Chem Eng*, Jg. 96, Nr. 12, S. 2518–2525, 2018, doi: 10.1002/cjce.23346.
- [122] E. Hornbogen und B. Skrotzki, *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009.
- [123] A. Soleimani-Dorcheh und M. C. Galetz, "Oxidation and Nitridation Behavior of Cr-Si Alloys in Air at 1473 K," *Oxid. Met.*, Jg. 84, Nr. 1, S. 73–90, 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9544-5.
- [124] A. S. Dorcheh, M. Schütze und M. C. Galetz, "Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air," *Corros. Sci.*, Jg. 130, S. 261–269, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.006.
- [125] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 3. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [126] G. Schwedt, T. C. Schmidt und O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [127] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox und H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2016.
- [128] M. O. Guerrero-Pérez und G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR," *Can J Chem Eng*, Jg. 98, Nr. 1, S. 25–33, 2020, doi: 10.1002/cjce.23664.
- [129] M. Otto, *Analytische Chemie*, 5. Aufl. (Bachelor). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.
- [130] A. Linnemann und S. Kühn, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*. Stuttgart, Deutschland: utb GmbH, 2017.
- [131] G. Schlemmer und L. Balcaen, *Elemental analysis: An introduction to modern spectrometric techniques* (De Gruyter graduate). Berlin: De Gruyter, 2019.

-
- [132] N. Braidy, A. Béchu, J. C. Souza Terra und G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Transmission electron microscopy—TEM," *Can J Chem Eng*, Jg. 98, Nr. 3, S. 628–641, 2020, doi: 10.1002/cjce.23692.
- [133] L. Kaufman und J. Ågren, "CALPHAD, first and second generation – Birth of the materials genome," *Scripta Materialia*, Jg. 70, S. 3–6, 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.003.
- [134] I.-H. Jung und M.-A. van Ende, "Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation," *Metall Mater Trans B*, Jg. 51, Nr. 5, S. 1851–1874, 2020, doi: 10.1007/s11663-020-01908-7.
- [135] L. Kaufman und M. Cohen, "The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System," *JOM*, Jg. 8, Nr. 10, S. 1393–1401, 1956, doi: 10.1007/BF03377892.
- [136] L. Kaufman und H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams: With special reference to refractory metals* (A Series of Monographs 4). New York: Academic Press Inc., 1970.
- [137] C. W. Bale *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, Jg. 54, S. 35–53, 2016, doi: 10.1016/j.calphad.2016.05.002.
- [138] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi und B. Sundman, "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science," *Calphad*, Jg. 26, Nr. 2, S. 273–312, 2002, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
- [139] N.-C. Petry *et al.*, "Oxidation resistance and microstructural analysis of polymer-derived (Hf_xTa_{1-x})C/SiC ceramic nanocomposites," eingereicht bei *Adv. Eng. Mater.*, 2024.
- [140] W. G. Fahrenholtz und G. E. Hilmas, "Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments," *Scripta Materialia*, Jg. 129, S. 94–99, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.10.018.
- [141] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy und J. A. Zaykoski, "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium," *J American Ceramic Society*, Jg. 90, Nr. 5, S. 1347–1364, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x.
- [142] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski und S. J. Causey, "Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 19, 13-14, S. 2405–2414, 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00129-6.
- [143] M. M. Opeka, I. G. Talmy und J. A. Zaykoski, "Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience," *Journal of Materials Science*, Jg. 39, Nr. 19, S. 5887–5904, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
- [144] Q. Wen *et al.*, "SiC/Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites with Hf_yTa_{1-y}C_xN_{1-x} -carbon core-shell nanostructure and the influence of the carbon-shell thickness on electrical properties," *J. Mater. Chem. C*, Jg. 6, Nr. 4, S. 855–864, 2018, doi: 10.1039/C7TC05023B.
- [145] Q. Wen *et al.*, "Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC(x)N(1-x)-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites," *Nanoscale*, Jg. 6, Nr. 22, S. 13678–13689, 2014, doi: 10.1039/c4nr03376k.
- [146] Q. Wen, "Single-Source-Precursor Synthesis and Properties of SiMC(N) Ceramic Nanocomposites (M = Hf, Ta, HfTa)," Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2017.

-
- [147] N. Thor *et al.*, "Microstructure characterization and mechanical properties of polymer-derived (Hf_{0.7}Ta_{0.3})C/SiC ceramic prepared upon field-assisted sintering technique (FAST/SPS)," eingereicht bei *Adv. Eng. Mater.*, 2024.
- [148] C. A. Schneider, W. S. Rasband und K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nature methods*, Jg. 9, Nr. 7, S. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [149] S. Gates-Rector und T. Blanton, "The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database," *Powder Diffraction*, Jg. 34, Nr. 4, S. 352–360, 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [150] C. Zhang, A. Loganathan, B. Boesl und A. Agarwal, "Thermal Analysis of Tantalum Carbide-Hafnium Carbide Solid Solutions from Room Temperature to 1400 °C," *Coatings*, Jg. 7, Nr. 8, S. 111, 2017, doi: 10.3390/coatings7080111.
- [151] S. Shimada, "A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon," *Solid State Ionics*, Jg. 149, 3-4, S. 319–326, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00180-7.
- [152] T. Glechner *et al.*, "Influence of the non-metal species on the oxidation kinetics of Hf, HfN, HfC, and HfB₂ coatings," *Materials & Design*, Jg. 211, S. 110136, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110136.
- [153] J. Li, P. Eveno und A. M. Huntz, "Oxidation of SiC," *Materials and Corrosion*, Jg. 41, Nr. 12, S. 716–725, 1990, doi: 10.1002/maco.19900411212.
- [154] S. J. McCormack *et al.*, "In-situ determination of the HfO₂–Ta₂O₅ -temperature phase diagram up to 3000°C," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 102, Nr. 8, S. 4848–4861, 2019, doi: 10.1111/jace.16271.
- [155] A. Nisar, C. Zhang, B. Boesl und A. Agarwal, "Synthesis of Hf₆Ta₂O₁₇ superstructure via spark plasma sintering for improved oxidation resistance of multi-component ultra-high temperature ceramics," *Ceramics International*, Jg. 49, Nr. 1, S. 783–791, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.050.
- [156] Y. Yang, J. H. Perepezko und C. Zhang, "Oxidation synthesis of Hf₆Ta₂O₁₇ superstructures," *Materials Chemistry and Physics*, Jg. 197, S. 154–162, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.055.
- [157] J. Zhang, S. Wang, W. Li, Y. Yu und J. Jiang, "Understanding the oxidation behavior of Ta–Hf–C ternary ceramics at high temperature," *Corros. Sci.*, Jg. 164, S. 108348, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108348.
- [158] C. Zhang, "High Temperature Oxidation Study of Tantalum Carbide-Hafnium Carbide Solid Solutions Synthesized by Spark Plasma Sintering," Florida International University, Miami, 2016.
- [159] C. Zhang, B. Boesl und A. Agarwal, "Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet," *Ceramics International*, Jg. 43, Nr. 17, S. 14798–14806, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.227.
- [160] A. Nisar *et al.*, "Unveiling enhanced oxidation resistance and mechanical integrity of multicomponent ultra-high temperature carbides," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 105, Nr. 4, S. 2500–2516, 2022, doi: 10.1111/jace.18281.

-
- [161] A. Nisar, T. Sakthivel, C. Zhang, B. Boesl, S. Seal und A. Agarwal, "Quantification of complex protective surface oxide layer formed during plasma jet exposure of multicomponent ultra-high temperature carbides," *Applied Surface Science*, Jg. 592, S. 153247, 2022, doi: 10.1016/j.apusc.2022.153247.
- [162] M. Sanchez, K. A. Acord, S. Frueh, L. M. Rueschhoff und O. A. Graeve, "Phase Transitions and Oxidation Behavior During Oxyacetylene Torch Testing of TaC–HfC Solid Solutions," *Advanced Engineering Materials*, 2023, Art. Nr. 2300138, doi: 10.1002/adem.202300138.
- [163] H. Li, Y. Yu, S. Wang, P. Xiao und T. Hu, "Low thermal conductivity Hf₆Ta₂O₁₇ ceramics fabricated by solvothermal and pressure-less sintering," *Ceramics International*, Jg. 47, Nr. 12, S. 17711–17718, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.091.
- [164] M. Li, Q. Xu und L. Wang, "Preparation and Thermal Conductivity of Hf₆Ta₂O₁₇ Ceramic," *Key Eng. Mater.*, S. 459–461, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.459.
- [165] Z. Y. Tan, Z. H. Yang, W. Zhu, L. Yang, Y. C. Zhou und X. P. Hu, "Mechanical properties and calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) corrosion behavior of a promising Hf₆Ta₂O₁₇ ceramic for thermal barrier coatings," *Ceramics International*, Jg. 46, Nr. 16, S. 25242–25248, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.316.
- [166] H. Li, Y. Yu, B. Fang, P. Xiao und S. Wang, "Study on properties of Hf₆Ta₂O₁₇/Ta₂O₅ system: A potential candidate for environmental barrier coating (EBC)," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 42, Nr. 11, S. 4651–4662, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.034.
- [167] S. Liu *et al.*, "CMAS Corrosion Resistance Behavior and Mechanism of Hf₆Ta₂O₁₇ Ceramic as Potential Material for Thermal Barrier Coatings," *Coatings*, Jg. 13, Nr. 2, S. 404, 2023, doi: 10.3390/coatings13020404.
- [168] S. Liu, X. P. Hu, Q. Liu, J. W. Guo, J. Y. Wu und W. Zhu, "Effect of HfO₂ content on CMAS corrosion resistance of a promising Hf₆Ta₂O₁₇ ceramic for thermal barrier coatings," *Corros. Sci.*, Jg. 208, S. 110712, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110712.
- [169] Q. Wu, K. Cao, Y. Sun, C. Li, L. Yang und Y. C. Zhou, "Temperature-dependent fracture behaviour of superstructure Hf₆Ta₂O₁₇ from ambient temperature to 1600°C," *Ceramics International*, Jg. 48, Nr. 21, S. 31461–31469, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.057.
- [170] S. J. McCormack, R. J. Weber und W. M. Kriven, "In-situ investigation of Hf₆Ta₂O₁₇ anisotropic thermal expansion and topotactic, peritectic transformation," *Acta Materialia*, Jg. 161, S. 127–137, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.08.029.
- [171] H. Li, Y. Yu, B. Fang, P. Xiao und S. Wang, "Hf₆Ta₂O₁₇/Ta₂O₅ composite ceramic: A new eutectic system," *Ceramics International*, Jg. 48, Nr. 10, S. 13516–13523, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.230.
- [172] A. A. Voskanyan, K. Lilova, S. J. McCormack, W. M. Kriven und A. Navrotsky, "A new class of entropy stabilized oxides: Commensurately modulated A₆B₂O₁₇ (A = Zr, Hf; B = Nb, Ta) structures," *Scripta Materialia*, Jg. 204, S. 114139, 2021. doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.114139.
- [173] Q. Liu, X. Hu, W. Zhu, J. Guo und Z. Tan, "Effects of Ta₂O₅ content on mechanical properties and high-temperature performance of Zr₆Ta₂O₁₇ thermal barrier coatings," *J Am Ceram Soc*, Jg. 104, Nr. 12, S. 6533–6544, 2021, doi: 10.1111/jace.17990.

-
- [174] M. Li, Q. Xu und L. Wang, "High-Temperature Chemical Stability of $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ Ceramic for Thermal Barrier Coatings," *Key Eng. Mater.*, Jg. 512-515, S. 635–638, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.635.
- [175] N.-C. Petry, A. S. Ulrich, B. Feng, E. Ionescu, M. C. Galetz und M. Lepple, "Oxidation resistance of ZrB_2 -based monoliths using polymer-derived $\text{Si}(\text{Zr},\text{B})\text{CN}$ as sintering aid," *J Am Ceram Soc*, Jg. 105, Nr. 8, S. 5380–5394, 2022, doi: 10.1111/jace.18473.
- [176] K. Shugart, B. Patterson, D. Lichtman, S. Liu und E. Opila, "Mechanisms for Variability of ZrB_2 -30 vol% SiC Oxidation Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 97, Nr. 7, S. 2279–2285, 2014, doi: 10.1111/jace.12911.
- [177] Y. W. Bae, W. Y. Lee und D. P. Stinton, "Effects of Temperature and Reagent Concentration on the Morphology of Chemically Vapor Deposited $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$," *J Am Ceram Soc*, Jg. 78, Nr. 5, S. 1297–1300, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08485.x.
- [178] M. Moldovan, C. M. Weyant, D. L. Johnson und K. T. Faber, "Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers," *J Therm Spray Tech*, Jg. 13, Nr. 1, S. 51–56, 2004, doi: 10.1007/s11666-004-0049-z.
- [179] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, E. R. Taylor und T. Y. Lee, *Thermal Expansion: Nonmetallic Solids* (Thermophysical Properties of Matter- the TPRC Data Series 13). New York, Washington: Plenum Publishing Corporation, 1977.
- [180] Z. Li und R. C. Bradt, "Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC ," *J Mater Sci*, Jg. 21, Nr. 12, S. 4366–4368, 1986, doi: 10.1007/BF01106557.
- [181] K. N. Lee, R. A. Miller und N. S. Jacobson, "New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide," *J Am Ceram Soc*, Jg. 78, Nr. 3, S. 705–710, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08236.x.
- [182] H. Tada *et al.*, "Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures," *Journal of Applied Physics*, Jg. 87, Nr. 9, S. 4189–4193, 2000, doi: 10.1063/1.373050.
- [183] J.-H. Zhao, T. Ryan, P. S. Ho, A. J. McKerrow und W.-Y. Shih, "Measurement of elastic modulus, Poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of on-wafer submicron films," *Journal of Applied Physics*, Jg. 85, Nr. 9, S. 6421–6424, 1999, doi: 10.1063/1.370146.
- [184] N. Thor *et al.*, "Microstructural evolution of $\text{Si}(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})\text{(C)N}$ polymer-derived ceramics upon high-temperature anneal," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 43, Nr. 4, S. 1417–1431, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.060.
- [185] G. Urbain, Y. Bottinga und P. Richet, "Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 46, Nr. 6, S. 1061–1072, 1982, doi: 10.1016/0016-7037(82)90059-X.
- [186] L. Backman, J. Gild, J. Luo und E. J. Opila, "Part I: Theoretical predictions of preferential oxidation in refractory high entropy materials," *Acta Materialia*, Jg. 197, S. 20–27, 2020. doi: 10.1016/j.actamat.2020.07.003.
- [187] L. Backman, J. Gild, J. Luo und E. J. Opila, "Part II: Experimental verification of computationally predicted preferential oxidation of refractory high entropy ultra-high temperature ceramics," *Acta Materialia*, Jg. 197, S. 81–90, 2020. doi: 10.1016/j.actamat.2020.07.004.

-
- [188] N.-C. Petry *et al.*, "Polymer-derived SiAlOC coating to improve the high-temperature resistance of chromium," *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 474, 2023, Art. Nr. 130049, doi: 10.1016/j.surf-coat.2023.130049.
- [189] M. Bik *et al.*, "Protective-conducting coatings based on black glasses (SiOC) for application in Solid Oxide Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 42, Nr. 44, S. 27298–27307, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.069.
- [190] M. Bik *et al.*, "Studies on the oxidation resistance of SiOC glasses coated TiAl alloy," *Intermetallics*, Jg. 105, S. 29–38, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2018.09.014.
- [191] P. Colombo, T. E. Paulson und C. G. Pantano, "Atmosphere effects in the processing of silicon carbide and silicon oxycarbide thin films and coatings," *J Sol-Gel Sci Technol*, Jg. 2, 1-3, S. 601–604, 1994, doi: 10.1007/BF00486317.
- [192] F. Babonneau, G. D. Soraru, K. J. Thorne und J. D. Mackenzie, "Chemical Characterization of Si-Al-C-O Precursor and Its Pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 74, Nr. 7, S. 1725–1728, 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07172.x.
- [193] T. Xu, Q. Ma und Z. Chen, "The effect of aluminum additive on structure evolution of silicon oxycarbide derived from polysiloxane," *Mater. Lett.*, Jg. 65, Nr. 3, S. 433–435, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.11.007.
- [194] M. Bik *et al.*, "SiAlOC glasses derived from sol-gel synthesized ladder-like silsesquioxanes," *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 2, S. 1683–1690, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.047.
- [195] R. Harshe, C. Balan und R. Riedel, "Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 24, Nr. 12, S. 3471–3482, 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.016.
- [196] M. Bik *et al.*, "Optimization of the formation of coatings based on SiAlOC glasses via structural, microstructural and electrochemical studies," *Electrochimica Acta*, Jg. 309, S. 44–56, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.080.
- [197] M. Bik *et al.*, "Polymer Derived Ceramics based on SiAlOC glasses as novel protective coatings for ferritic steel," *Applied Surface Science*, Jg. 576, S. 151826, 2022, doi: 10.1016/j.apusc.2021.151826.
- [198] R. M. Parke und F. P. Bens, "Chromium-Base Alloys," in *Symposium on Materials for Gas Turbines*, ASTM International, 1946, S. 80–98.
- [199] Y. Gu, H. Harada und Y. Ro, "Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service," *JOM*, Jg. 56, Nr. 9, S. 28–33, 2004, doi: 10.1007/s11837-004-0197-0.
- [200] E. A. Brandes, H. T. Greenaway und H. E. N. Stone, "Ductility in Chromium," *Nature*, Jg. 178, Nr. 4533, S. 587, 1956, doi: 10.1038/178587a0.
- [201] W. Kroll, "Das duktile Chrom," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 226, Nr. 1, S. 23–32, 1935.
- [202] K. Taneichi, T. Narushima, Y. Iguchi und C. Ouchi, "Oxidation or Nitridation Behavior of Pure Chromium and Chromium Alloys Containing 10 mass% Ni or Fe in Atmospheric Heating," *Mater Trans*, Jg. 47, Nr. 10, S. 2540, 2006.

-
- [203] K. P. Lillerud und P. Kofstad, "On High Temperature Oxidation of Chromium I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800°-1100°C," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 127, Nr. 11, S. 2397–2419, 1980.
- [204] K. P. Lillerud und P. Kofstad, "On High-Temperature Oxidation of Chromium II. Properties of Cr₂O₃ and the Oxidation Mechanism of Chromium," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Jg. 127, Nr. 11, S. 2410–2419, 1980.
- [205] D. Caplan und G. I. Sproule, "Effect of Oxide Grain Structure on the High-Temperature Oxidation of Cr," *Oxid. Met.*, Jg. 9, Nr. 5, S. 459–472, 1975.
- [206] D. Caplan und M. Cohen, "Scaling of Fe-26Cr Alloys at 870-1200°C," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 112, Nr. 5, S. 471–477, 1965.
- [207] J. Stringer, "The Reactive Element Effect in High-temperature Corrosion," *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 120, S. 129–137, 1989.
- [208] P. Y. Hou und J. Stringer, "The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales," *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 202, 1-2, S. 1–10, 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09798-8.
- [209] R. J. Hussey und M. J. Graham, "The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys," *Oxid Met*, Jg. 45, 3-4, S. 349–374, 1996, doi: 10.1007/BF01046989.
- [210] T. N. Rhys-Jones, H. J. Grabke und H. Kudielka, "The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10 Cr and Fe-20 Cr alloys," *Corros. Sci.*, Jg. 27, Nr. 1, S. 49–73, 1987.
- [211] M. Handke, W. Mozgawa und M. Nocuń, "Specific features of the IR spectra of silicate glasses," *Journal of Molecular Structure*, Jg. 325, S. 129–136, 1994, doi: 10.1016/0022-2860(94)80028-6.
- [212] P. Jeleń, M. Bik, M. Nocuń, M. Gawęda, E. Długoń und M. Sitarz, "Free carbon phase in SiOC glasses derived from ladder-like silsesquioxanes," *Journal of Molecular Structure*, Jg. 1126, S. 172–176, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.03.096.
- [213] M. Sitarz, W. Jastrzębski, P. Jeleń, E. Długoń und M. Gawęda, "Preparation and structural studies of black glasses based on ladder-like silsesquioxanes," *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.05.028.
- [214] A. S. O. Gomes, N. Yaghini, A. Martinelli und E. Ahlberg, "A micro-Raman spectroscopic study of Cr(OH)₃ and Cr₂O₃ nanoparticles obtained by the hydrothermal method," *J. Raman Spectrosc.*, Jg. 48, Nr. 10, S. 1256–1263, 2017, doi: 10.1002/jrs.5198.
- [215] M. Mohammadtaheri, Q. Yang, Y. Li und J. Corona-Gomez, "The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering," *Coatings*, Jg. 8, Nr. 3, S. 111, 2018, doi: 10.3390/coatings8030111.
- [216] A. C. Ferrari und J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, Jg. 61, Nr. 20, S. 14095–14107, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.

-
- [217] A. S. Ulrich, U. Glatzel und M. C. Galetz, "Discontinuities in Oxidation Kinetics: A New Model and its Application to Cr–Si-Base Alloys," *Oxid Met*, Jg. 95, 5-6, S. 445–465, 2021, doi: 10.1007/s11085-021-10029-8.
- [218] K. Hirota, Y. Takano, M. Yoshinaka und O. Yamaguchi, "Hot Isostatic Pressing of Chromium Nitrides (Cr₂N and CrN) Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *J Am Ceram Soc*, Jg. 84, Nr. 9, S. 2120–2122, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00969.x.
- [219] S. Logothetidis, P. Patsalas, K. Sarakinos, C. Charitidis und C. Metaxa, "The effect of crystal structure and morphology on the optical properties of chromium nitride thin films," *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 180-181, S. 637–641, 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.108.
- [220] J. Mougín, T. Le Bihan und G. Lucazeau, "High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. Solids*, Jg. 62, Nr. 3, S. 553–563, 2001, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00215-8.
- [221] A. Barata, L. Cunha und C. Moura, "Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques," *Thin solid films*, Jg. 398-399, S. 501–506, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01498-5.
- [222] K. Schuhladen *et al.*, "Influence of the replacement of silica by boron trioxide on the properties of bioactive glass scaffolds," *Int J Appl Glass Sci*, Jg. 12, Nr. 3, S. 293–312, 2021, doi: 10.1111/ijag.15894.
- [223] M. Sitarz, W. Mozgawa und M. Handke, "Rings in the structure of silicate glasses," *Journal of Molecular Structure*, Jg. 511-512, S. 281–285, 1999. doi: 10.1016/S0022-2860(99)00169-6.
- [224] A. Soleimani-Dorcheh, "Oxidation-Nitridation of Chromium at High Temperatures and its Mitigation by Alloying," PhD, RWTH Aachen, Herzogenrath, 2017.
- [225] A. Solimani, M. Schütze, A. Stark und M. C. Galetz, "Nitrogen transport through thermally grown chromia scales," *Corros. Sci.*, Jg. 145, S. 180–190, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.007.
- [226] A. Solimani, T. Nguyen, J. Zhang, D. J. Young, M. Schütze und M. C. Galetz, "Morphology of oxide scales formed on chromium-silicon alloys at high temperatures," *Corros. Sci.*, Jg. 176, S. 109023, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109023.
- [227] M. Schütze, D. R. Holmes und R. B. Waterhouse, *Protective oxide scales and their breakdown*. Wiley Chichester, 1997.
- [228] D. P. Moon und M. J. Bennett, "The Effects of Reactive Element Oxide Coatings on the Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at High Temperatures," *20th Symposium on Composites*, Jg. 43, S. 269–298, 1991, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.43.269.
- [229] Y. Zhang, W. W. Gerberich und D. A. Shores, "Plastic deformation of oxide scales at elevated temperatures," *Journal of Materials Research*, Jg. 12, Nr. 3, S. 697–705, 1997, doi: 10.1557/JMR.1997.0104.
- [230] D. Delaunay und A. M. Huntz, "Mechanisms of adherence of alumina scale developed during high-temperature oxidation of Fe-Ni-Cr-Al-Y alloys," *J Mater Sci*, Jg. 17, Nr. 7, S. 2027–2036, 1982, doi: 10.1007/BF00540420.

-
- [231] J. Stringer, B. A. Wilcox und R. I. Jaffee, "The high-temperature oxidation of nickel-20 wt. % chromium alloys containing dispersed oxide phases," *Oxid. Met.*, Jg. 5, Nr. 1, S. 11–47, 1972, doi: 10.1007/BF00614617.
- [232] P. Y. Hou und J. Stringer, "Effect of Surface-Applied Reactive Element Oxide on the Oxidation of Binary Alloys Containing Cr," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 134, Nr. 7, S. 1836–1849, 1987, doi: 10.1149/1.2100767.
- [233] C. E. Ramberg und W. L. Worrell, "Oxygen Transport in Silica at High Temperatures: Implications of Oxidation Kinetics," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 84, Nr. 11, S. 2607–2616, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01061.x.
- [234] K. Kajihara, H. Kamioka, M. Hirano, T. Miura, L. Skuja und H. Hosono, "Interstitial oxygen molecules in amorphous SiO₂. III. Measurements of dissolution kinetics, diffusion coefficient, and solubility by infrared photoluminescence," *J. Appl. Phys.*, Jg. 98, Nr. 1, S. 13529, 2005, doi: 10.1063/1.1943506.
- [235] A. Atkinson und J. W. Gardner, "The diffusion of Fe³⁺ in amorphous SiO₂ and the protective properties of SiO₂ layers," *Corros. Sci.*, Jg. 21, Nr. 1, S. 49–58, 1981, doi: 10.1016/0010-938X(81)90063-9.
- [236] H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm und S. J. Webster, "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel," *Oxid Met*, Jg. 19, 1-2, S. 1–18, 1983, doi: 10.1007/BF00656225.
- [237] K. Saga, R. Ohno, D. Shibata, S. Kobayashi und K. Sueoka, "Behavior of Transition Metals Penetrating Silicon Substrate through SiO₂ and Si₃N₄ Films by Arsenic Ion Implantation and Annealing," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, Jg. 4, Nr. 5, P131-P136, 2015, doi: 10.1149/2.0061505jss.
- [238] K. Saga, "Gettering Behavior of Transition Metals in Low Energy, High Dose Ion Implanted Silicon," *Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces X*, Jg. 187, S. 283–286, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.187.283.
- [239] C. Turquat, H.-J. Kleebe, G. Gregori, S. Walter und G. D. Sorarù, "Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy Study of Nonstoichiometric Silicon-Carbon-Oxygen Glasses," *J Am Ceram Soc*, Jg. 84, Nr. 10, S. 2189–2196, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00986.x.
- [240] H.-J. Kleebe, C. Turquat und G. D. Sorarù, "Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 84, Nr. 5, S. 1073–1080, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00792.x.
- [241] J. Y. Ying und J. B. Benziger, "Structure and energetics of silica in the sol–gel to ceramic transitions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 74, Nr. 1, S. 23–31, 1993, doi: 10.1016/0927-7757(93)80395-U.
- [242] A. M. Wootton, M. Rappensberger, M. H. Lewis, S. Kitchin, A. P. Howes und R. Dupree, "Structural properties of multi-component silicon oxycarbide glasses derived from metal alkoxide precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 204, Nr. 3, S. 217–227, 1996, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00491-7.

-
- [243] D. C. Altamirano-Juárez *et al.*, "Effects of metals on the structure of heat-treated sol-gel SiO₂ glasses," *J. Phys. Chem. Solids*, Jg. 62, Nr. 11, S. 1911–1917, 2001, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00277-8.
- [244] J. R. Martínez, G. Ortega-Zarzosa, O. Domínguez-Espinós und F. Ruiz, "Low temperature devitrification of Ag/SiO₂ and Ag(CuO)/SiO₂ composites," *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 282, 2-3, S. 317–320, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00346-5.
- [245] T. Sand *et al.*, "Efficacy of an external chromia layer in reducing nitridation of high temperature alloys," *Corros. Sci.*, Jg. 197, S. 110050, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.110050.
- [246] C. Geers *et al.*, "Properties of Alumina/Chromia Scales in N₂-Containing Low Oxygen Activity Environment Investigated by Experiment and Theory," *Oxid Met.*, Jg. 87, 3-4, S. 321–332, 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9703-3.
- [247] B. R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu und S. K. Thimmappa, "Review on ultra-high temperature boride ceramics," *Progress in Materials Science*, Jg. 111, S. 100651, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100651.
- [248] R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota, Y. Kogo und K. Goto, "Oxidation of ZrB₂ and its composites: a review," *Journal of Materials Science*, Jg. 53, Nr. 21, S. 14885–14906, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2601-0.
- [249] J. B. Berkowitz-Mattuck, "High-Temperature Oxidation III. Zirconium and Hafnium Diborides," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 113, Nr. 9, S. 908, 1966, doi: 10.1149/1.2424154.
- [250] A. K. Kuriakose und J. L. Margrave, "The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 111, Nr. 7, S. 827, 1964, doi: 10.1149/1.2426263.
- [251] R. J. Irving und I. G. Worsley, "The oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures," *J. Less Common Metals*, Jg. 16, Nr. 2, S. 103–112, 1968, doi: 10.1016/0022-5088(68)90067-2.
- [252] W. C. Tripp und H. C. Graham, "Thermogravimetric Study of the Oxidation of ZrB₂ in the Temperature Range of 800° to 1500°C," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 118, Nr. 7, S. 1195–1199, 1971.
- [253] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, A. L. Chamberlain und J. W. Zimmermann, "Processing and characterization of ZrB₂-based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics," *Journal of Materials Science*, Jg. 39, Nr. 19, S. 5951–5957, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000041691.41116.bf.
- [254] S. Kim, J.-M. Chae, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim und B.-K. Jang, "Change in microstructures and physical properties of ZrB₂-SiC ceramics hot-pressed with a variety of SiC sources," *Ceramics International*, Jg. 40, Nr. 2, S. 3477–3483, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.082.
- [255] S. S. Hwang, A. L. Vasiliev und N. P. Padture, "Improved processing and oxidation-resistance of ZrB₂ ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids," *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 464, 1-2, S. 216–224, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2007.03.002.
- [256] E. Eakins, D. D. Jayaseelan und W. E. Lee, "Toward Oxidation-Resistant ZrB₂-SiC Ultra High Temperature Ceramics," *Metallurgical Transactions A*, Jg. 42, Nr. 4, S. 878–887, 2011, doi: 10.1007/s11661-010-0540-8.

-
- [257] B. Feng *et al.*, "High-temperature phase and microstructure evolution of polymer-derived SiZrCN and SiZrBCN ceramic nanocomposites," *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, doi: 10.1111/jace.17149.
- [258] S. Guo, J. Yang, H. Tanaka und Y. Kagawa, "Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles," *Composites Science and Technology*, Jg. 68, Nr. 14, S. 3033–3040, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.021.
- [259] W.-M. Guo, X.-J. Zhou, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, Y.-G. Li und P.-L. Wang, "Effect of Si and Zr additions on oxidation resistance of hot-pressed ZrB₂-SiC composites with polycarbosilane as a precursor at 1500°C," *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 471, 1-2, S. 153–156, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.108.
- [260] I. J. Markel, J. Glaser, M. Steinbrück und H. J. Seifert, "High-temperature reactions and phase evolution in precursor-derived ZrB₂/Si-C-N composites," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 39, Nr. 8, S. 2585–2593, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.019.
- [261] Y. Li, W. Han, H. Li, J. Zhao und T. Zhao, "Synthesis of nano-crystalline ZrB₂/ZrC/SiC ceramics by liquid precursors," *Mater. Lett.*, Jg. 68, S. 101–103, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.060.
- [262] S. Zhu, W. G. Fahrenholtz und G. E. Hilmas, "Enhanced densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC processed by a preceramic polymer coating route," *Scripta Materialia*, Jg. 59, Nr. 1, S. 123–126, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.043.
- [263] Y. Wang, L. Luo, J. Sun und L. An, "ZrB₂-SiC(Al) ceramics with high resistance to oxidation at 1500°C," *Corrosion Science*, Jg. 74, S. 154–158, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.04.037.
- [264] J. He, Y. Wang, L. Luo und L. An, "Oxidation behaviour of ZrB₂-SiC (Al/Y) ceramics at 1700 °C," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 36, Nr. 15, S. 3769–3774, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.037.
- [265] B. Feng, A.-K. Fetzer, A. S. Ulrich, M. Christian Galetz, H.-J. Kleebe und E. Ionescu, "Monolithic ZrB₂-based UHTC s using polymer-derived Si(Zr,B)CN as sintering aid," *J American Ceramic Society*, Jg. 105, Nr. 1, S. 99–110, 2022, doi: 10.1111/jace.18038.
- [266] F. Monteverde und A. Bellosi, "Oxidation of ZrB₂-Based Ceramics in Dry Air," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 150, Nr. 11, B552, 2003, doi: 10.1149/1.1618226.
- [267] A. S. Ulrich, P. Pfizenmaier, A. Solimani, U. Glatzel und M. C. Galetz, "Improving the oxidation resistance of Cr-Si-based alloys by ternary alloying," *Corros. Sci.*, Jg. 165, S. 108376, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108376.
- [268] K. S. Cissel und E. Opila, "Oxygen diffusion mechanisms during high-temperature oxidation of ZrB₂-SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 101, Nr. 4, S. 1765–1779, 2018, doi: 10.1111/jace.15298.
- [269] K. Shugart, S. Liu, F. Craven und E. Opila, "Determination of Retained B₂O₃ Content in ZrB₂ - 30 vol% SiC Oxide Scales," *J Am Ceram Soc*, Jg. 98, Nr. 1, S. 287–295, 2015, doi: 10.1111/jace.13236.
- [270] W. M. Ahmed, T. Troczynski, A. P. McCullagh, C. C. L. Wyatt und R. M. Carvalho, "The influence of altering sintering protocols on the optical and mechanical properties of zirconia: A review," *Journal of esthetic and restorative dentistry*, 2019, doi: 10.1111/jerd.12492.

-
- [271] F. Tabatabaian, "Color Aspect of Monolithic Zirconia Restorations: A Review of the Literature," *Journal of prosthodontics*, 2019, doi: 10.1111/jopr.12906.
- [272] H. Li, Y. Gou, S. Chen und H. Wang, "Synthesis and characterization of soluble and meltable Zr-containing polymers as the single-source precursor for Zr(C, N) multinary ceramics," *Journal of Materials Science*, Jg. 53, Nr. 15, S. 10933–10945, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2382-5.
- [273] G. Y. Zhang, R. L. Wang, L. R. Wang und Y. F. Liu, "Study on the reaction mechanism of synthesis of Zr₂CN by carbothermal reduction," *Ceramics International*, Jg. 46, Nr. 1, S. 1111–1118, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.079.
- [274] S. Binder, W. Lengauer, P. Ettmayer, J. Bauer, J. Debuigne und M. Bohn, "Phase equilibria in the systems Ti-C-N, Zr-C-N and Hf-C-N," *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 217, Nr. 1, S. 128–136, 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)01314-8.
- [275] K. Constant, R. Kieffer und P. Ettmayer, "Über das pseudoternäre System "ZrO"-ZrN-ZrC," *Monatshefte für Chemie*, Jg. 106, Nr. 4, S. 823–832, 1975, doi: 10.1007/BF00900860.
- [276] H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky und H. Nowotny, "Über einige Monocarbide-Mononitrid-Systeme und deren magnetische Eigenschaften," *Monatshefte für Chemie*, Jg. 94, Nr. 3, S. 518–526, 1963, doi: 10.1007/BF00903491.
- [277] Y. Sun, Y. Li, D. Su, S. Wang und Y. Xu, "Preparation and characterization of high temperature SiCN/ZrB₂ ceramic composite," *Ceramics International*, Jg. 41, Nr. 3, S. 3947–3951, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.078.
- [278] R. Torres, I. Caretti, R. Gago, Z. Martín und I. Jiménez, "Bonding structure of BCN nanopowders prepared by ball milling," *Diamond and Related Materials*, Jg. 16, 4-7, S. 1450–1454, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2007.01.009.
- [279] P. Zhang, D. Jia, Z. Yang, X. Duan und Y. Zhou, "Crystallization and microstructural evolution process from the mechanically alloyed amorphous SiBCN powder to the hot-pressed nano SiC/BN(C) ceramic," *J Mater Sci*, Jg. 47, Nr. 20, S. 7291–7304, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6683-9.
- [280] D. Li *et al.*, "Boron-dependent microstructural evolution, thermal stability, and crystallization of mechanical alloying derived SiBCN," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 101, Nr. 7, S. 3205–3221, 2018, doi: 10.1111/jace.15428.
- [281] N. Janakiraman *et al.*, "Thermal Stability, Phase Evolution, and Crystallization in Si-B-C-N Ceramics Derived from a Polyborosilazane Precursor," *J Am Ceram Soc*, Jg. 85, Nr. 7, S. 1807–1814, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00357.x.
- [282] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Traßl und W. Weibelzahl, "Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers," *Materials Chemistry and Physics*, Jg. 61, Nr. 1, S. 55–63, 1999, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00114-5.
- [283] T. J. Rockett und W. R. Foster, "Phase Relations in the System Boron Oxide-Silica," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 48, Nr. 2, S. 75–80, 1965, doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb11803.x.
- [284] V. P. Dmitriev, P. Tolédano, V. I. Torgashev und E. K. H. Salje, "Theory of reconstructive phase transitions between SiO₂ polymorphs," *Phys. Rev. B*, Jg. 58, Nr. 18, S. 11911–11921, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.11911.

-
- [285] K. Shugart und E. Opila, "SiC Depletion in ZrB₂-30 vol% SiC at Ultrahigh Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 98, Nr. 5, S. 1673–1683, 2015, doi: 10.1111/jace.13519.
- [286] W. G. Fahrenholtz, "Thermodynamic Analysis of ZrB₂-SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 90, Nr. 1, S. 143–148, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x.
- [287] W.-M. Guo und G.-J. Zhang, "Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 30, Nr. 11, S. 2387–2395, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2010.01.028.
- [288] E. Opila und M. C. Halbig, "Oxidation of ZrB₂-SiC," in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, A[-B]: January 21-27, 2001, Cocoa Beach, Florida* (Ceramic engineering & science proceedings v. 22, issue 3-4), M. Singh und T. Jessen, Hg., Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2001, S. 221–228.
- [289] S. R. Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig, J. D. Kiser, M. Singh und J. A. Salem, "Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 22, 14-15, S. 2757–2767, 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00140-1.
- [290] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin, P. Brown und W. E. Lee, "Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 33, Nr. 7, S. 1373–1386, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009.
- [291] L. Zhang und K. Kurokawa, "Effect of SiC Addition on Oxidation Behavior of ZrB₂ at 1273 K and 1473 K," *Oxid Met*, Jg. 85, 3-4, S. 311–320, 2016, doi: 10.1007/s11085-015-9585-9.
- [292] K. Bundschuh und M. Schütze, "Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection," *Materials and Corrosion*, Jg. 52, Nr. 3, S. 204–212, 2001, doi: 10.1002/1521-4176(200103)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J.
- [293] W. Weppner, "Tetragonal zirconia polycrystals - a high performance solid oxygen ion conductor," *Solid State Ionics*, Jg. 52, 1-3, S. 15–21, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90087-6.
- [294] M. F. Yan, J. B. MacChesney, S. R. Nagel und W. W. Rhodes, "Sintering of optical wave-guide glasses," *Journal of Materials Science*, Jg. 15, Nr. 6, S. 1371–1378, 1980, doi: 10.1007/BF00752116.
- [295] E. F. Riebling, "Structure of Borosilicate and Borogermanate Melts at 1300°C; a Viscosity and Density Study," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 47, Nr. 10, S. 478–483, 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13794.x.
- [296] T. Parthasarathy, M. Mendiratta und D. Dimiduk, "Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo₅SiB₂(T₂)-Mo₃Si alloys," *Acta Materialia*, Jg. 50, Nr. 7, S. 1857–1868, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00039-3.
- [297] F. Monteverde und A. Bellosi, "Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates," *Solid State Sciences*, Jg. 7, Nr. 5, S. 622–630, 2005, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.007.
- [298] S. N. Karlsdottir und J. W. Halloran, "Formation of Oxide Scales on Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composites During Oxidation: Relation of Subscale Recession to Liquid Oxide Flow,"

-
- Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 91, Nr. 11, S. 3652–3658, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02639.x.
- [299] C. M. Carney, P. Mogilvesky und T. A. Parthasarathy, "Oxidation Behavior of Zirconium Dioxide Silicon Carbide Produced by the Spark Plasma Sintering Method," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 92, Nr. 9, S. 2046–2052, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03134.x.
- [300] S. Gangireddy, S. N. Karlsdottir, S. J. Norton, J. C. Tucker und J. W. Halloran, "In situ microscopy observation of liquid flow, zirconia growth, and CO bubble formation during high temperature oxidation of zirconium dioxide–silicon carbide," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 30, Nr. 11, S. 2365–2374, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.034.
- [301] C. Li *et al.*, "Bubble phenomenon of ZrB₂ based composites at high temperatures," *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 6, S. 6648–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.153.
- [302] Z. Zhang, Y. Park, Z. Xue, S. Zhang, E. Byon und B.-H. Koo, "Research status of bond coats in environmental barrier coatings," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, Art. Nr. ijac.14042, doi: 10.1111/ijac.14042.
- [303] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack und D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 205, Nr. 4, S. 938–942, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
- [304] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu und D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 83, Nr. 8, S. 2023–2028, 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x.
- [305] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer und R. Vaßen, "Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Plasma Spraying, Microstructure, and Thermal Cycling Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 97, Nr. 12, S. 4045–4051, 2014, doi: 10.1111/jace.13204.
- [306] R. Vaßen, F. Traeger und D. Stöver, "New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Jg. 1, Nr. 4, S. 351–361, 2004, doi: 10.1111/j.1744-7402.2004.tb00186.x.
- [307] M. Lenz Leite, U. Degenhardt, W. Krenkel, S. Schafföner und G. Motz, "In Situ Generated Yb₂Si₂O₇ Environmental Barrier Coatings for Protection of Ceramic Components in the Next Generation of Gas Turbines," *Adv. Mater. Interfaces*, S. 2102255, 2022, doi: 10.1002/admi.202102255.
- [308] M. Lenz Leite *et al.*, "Synthesis and characterization of yttrium and ytterbium silicates from their oxides and an oligosilazane by the PDC route for coating applications to protect Si₃N₄ in hot gas environments," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 37, Nr. 16, S. 5177–5191, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.034.
- [309] J. Liu, L. Zhang, F. Hu, J. Yang, L. Cheng und Y. Wang, "Polymer-derived yttrium silicate coatings on 2D C/SiC composites," *J.Eur.Ceram.Soc.*, Jg. 33, Nr. 2, S. 433–439, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.032.
- [310] M. Lenz Leite, A. Viard, D. Galusek und G. Motz, "In Situ Generated β -Yb₂Si₂O₇ Containing Coatings for Steel Protection in Extreme Combustion Environments," *Adv. Mater. Interfaces*, S. 2100384, 2021, doi: 10.1002/admi.202100384.

Erklärung gemäß Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 21.11.2023

Nils-Christian Petry