

THERMOGRAVIMETRISCHE OXYDATIONSVERSÜCHE UND DILATOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BINÄREN KOBALT-CHROM-LEGIERUNGEN*

W. KRAJEWSKI UND H. WINTERHAGER

*Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

Oxidation tests were tried out in a Netzsch-Thermobalance under continuous gas flow in consideration of determining the oxidation constants of cobalt–chromium alloys in the concentration range up to 37.1 wt. % Cr for 900 and 1000 °C in air and for 800, 900 and 1000 °C in pure oxygen. In the concentration range between 3 and 5 wt. % Cr a maximum of the oxidation rate can be obtained, on the other hand above 23 wt. % Cr a high oxidation resistance. The activation energy of oxidation exhibits near 23 wt. % Cr a sudden increase.

According to dilatometric measurements of the temperatures of the ϵ - α -lattice-transformation the existence of a phase-boundary in the region near 23 wt. % Cr seems possible; results of hardness tests confirm that assumption. The experimental results show that the binary system of Co–Cr needs in the concentration range up to 40 wt. % Cr a retouch.

ZUSAMMENFASSUNG

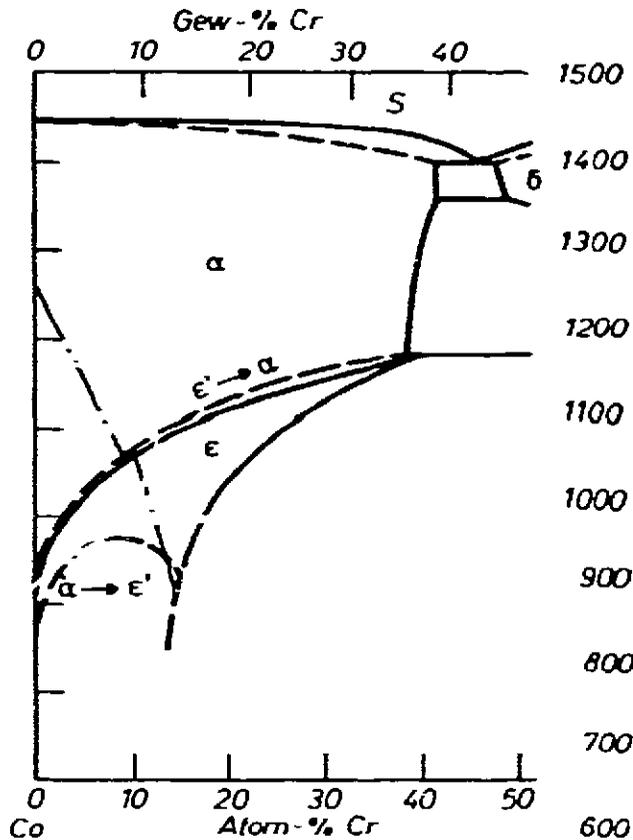
Anhand von Oxydationsversuchen in einer Thermowaage mit Gasspülung wurden die Zunderkonstanten von Kobalt–Chrom-Legierungen bis zu 37,1 % Chrom bei 900 bzw. 1000 °C in Luft und bei 800, 900 bzw. 1000 °C in Sauerstoff untersucht. Hierbei treten im Bereich von 3 bis 5 Massen-% Chrom ein Oxydationsmaximum, oberhalb von 23 % Chrom hoher Oxydationswiderstand auf. Die Aktivierungsenergie der Oxydation weist bei etwa 23 % Chrom eine sprunghafte Zunahme auf.

Dilatometrische Messungen der ϵ - α -Gitterumwandlungstemperaturen deuten im Bereich oberhalb von 23 % Chrom auf eine Phasengrenze hin, was durch Messungen der Vickershärte unterstützt wird. Aus den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, dass das binäre System Kobalt–Chrom im Bereich von 0 bis 40 Massen-% Chrom einer Überarbeitung bedarf.

*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

EINLEITUNG

Chrom ist als Legierungselement zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Kobalt seit langem bekannt¹⁻⁴. Die maximale Löslichkeit von Chrom in Kobalt beträgt bei 1310°C etwa 39 Massen-% und sinkt unterhalb von 960°C stark ab⁵.



ADD. I. Das System Kobalt-Chrom⁵.

In vorliegender Arbeit soll anhand von thermogravimetrischen Oxydationsversuchen das Oxydationsverhalten von Kobalt-Chrom-Legierungen in Abhängigkeit vom Chromgehalt bis zu ca. 40 Massen-% ermittelt werden. Anhand von dilatometrischen Messungen soll zudem der Einfluss von Chromzusätzen auf die reversible und mit einem Volumeneffekt verbundene ϵ - α -Gittertransformation des Kobalts⁶ erfasst werden, da dem Ausdehnungsverhalten von Zunderschicht und Metall hohe Bedeutung in bezug auf eine gut am Metall anhaftende und schützende Zunderschicht hochkorrosionsfester Werkstoffe zukommt.

VERSUCHSAPPARATUREN

Thermowaage

Die Bestimmung der Zunderkonstanten der trockenen Oxydation bei 900 bzw. 1000°C in Luft und 800, 900 bzw. 1000°C in reinem Sauerstoff erfolgte anhand von kontinuierlichen 20-Stunden-Versuchen in einer elektronischen Netzsch-Thermowaage (Abb. 2 und 3) im Reaktionsgasstrom.

Die elektronische Messung der Gewichtsänderung der Proben wird bei dieser Thermowaage über einen induktiven Weg aufnehmer vorgenommen. Die hierin durch Bewegungen des Waagebalkens hervorgerufenen Stromänderungen werden über einen Träquerrfrequenzmessverstärker einer elektromagnetischen Spule zugeführt, die zur Gewichtskompensation dient (Abb. 3). Die Reproduzierbarkeit der durch einen Kompensationspunktdrucker gleichzeitig mit der Proben temperatur registrierten Gewichtsänderung beträgt 0,1 bis 0,3 mg. Die Temperatursteuerung des bis zu 1550°C einzusetzenden SiC-Rohrofens erfolgt nach vorzugebendem Programm durch einen Proportionalregler in Hell-Dunkel-Schaltung in Verbindung mit einer Transduktor-Leistungseinheit; bei konstanter Temperatur beträgt die Regelgenauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$.

Die Einstellung der gleichbleibenden oxydierenden Gasatmosphäre (Luft bzw. reiner Sauerstoff) im Probenraum wurde durch kontinuierlichen Reaktionsgasdurchfluss gewährleistet. Mit Rotameter wurde aus einer Druckflasche über ein Reduzierventil sowie eine Trocknungsstufe (2 Waschflaschen gefüllt mit konz. Schwefelsäure; 2 Waschflaschen gefüllt mit CaCl_2) die Gasmenge von 150 ml min^{-1} eingestellt, was einem Gasvolumenwechsel des Probenraumes innerhalb von etwa 2 min und einer Gasströmungsgeschwindigkeit an den Proben (15 mm Länge; 5 mm \varnothing) je nach Versuchstemperatur von 0,35 bis $0,42 \text{ cm sec}^{-1}$ entspricht. Hierdurch sollten Grenzdiffusionserscheinungen an der Probe im Bereich der Phasengrenze fest/gasförmig sowie Sauerstoffverarmung weitgehend abgebaut werden. Die gewählte Gasströmungsgeschwindigkeit nahm keinerlei messbaren Einfluss auf die Wäge- und Temperaturmess-Vorgänge. Der Sauerstoffverbrauch der am stärksten oxydierenden Probe betrug in reinem Sauerstoff 0,5%, in Luft 1,8% der eingebrachten Sauerstoffmenge.

Die zu untersuchenden Proben wurden im Reaktionsgasstrom innerhalb von 15 bis 20 min auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Auftretende Voroxydation bis zum Erreichen der Versuchstemperatur ist in den berechneten Zunderkonstanten eingeschlossen. Der maximale Fehler bei der Ermittlung der Zunderkonstanten beträgt etwa 2%, wobei die während der Oxydation auftretende Oberflächenänderung der Probe nicht berücksichtigt ist.

Dilatometer

Zur Messung der temperaturabhängigen, von einer Volumenänderung begleiteten reversiblen Gitterumwandlung hexagonal-dichtest-gepackt \rightleftharpoons kubisch-flächenzentriert ($\epsilon \rightleftharpoons \alpha$) diente ein Netzsch-Vakuum-Hochtemperatur-Dilatometer mit

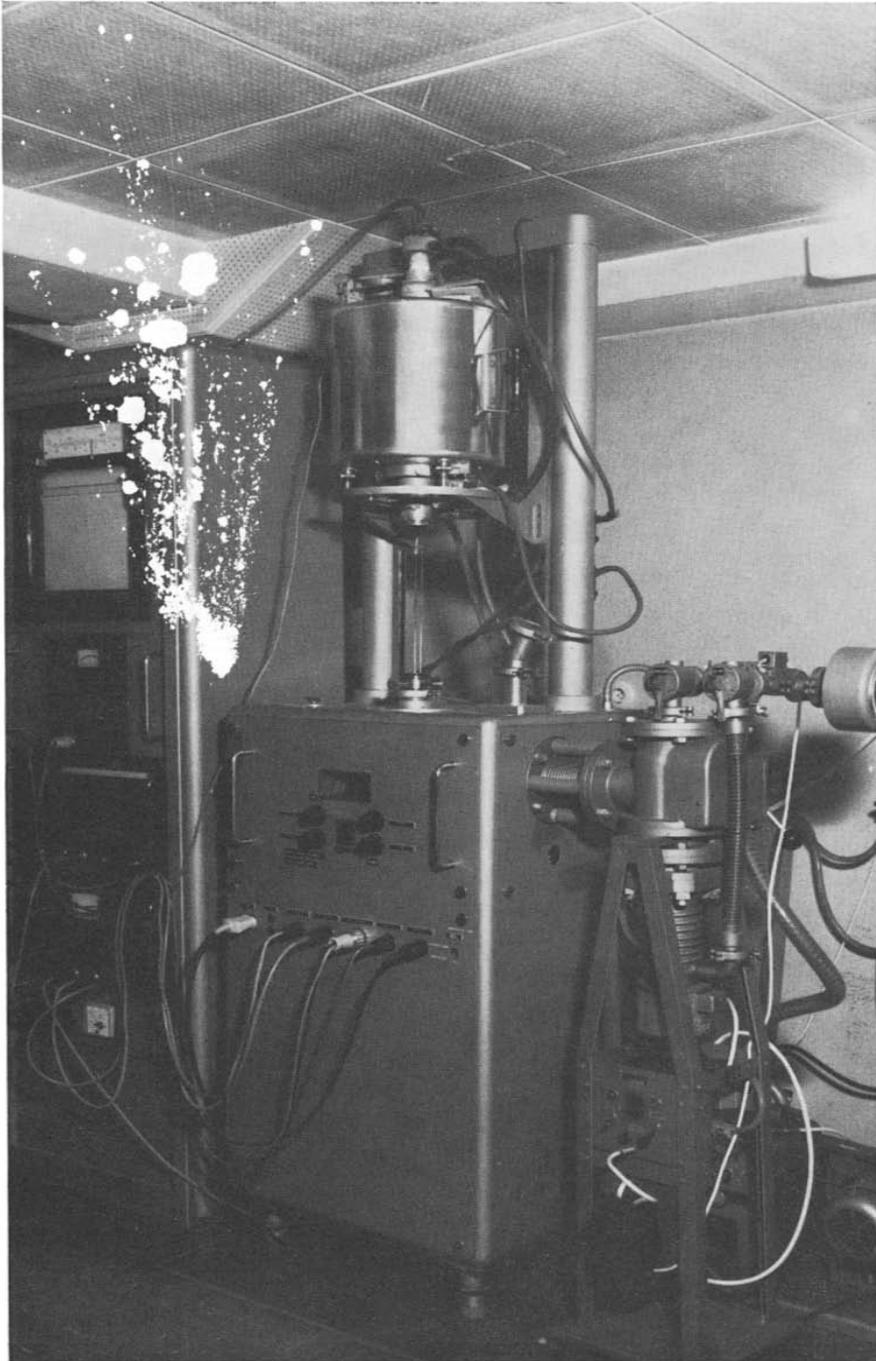


Abb. 2. Elektronische Netzsch-Hochtemperatur-Thermowaage, Typ 419.

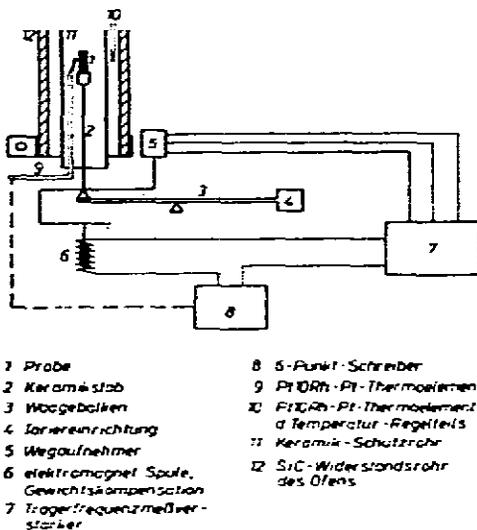
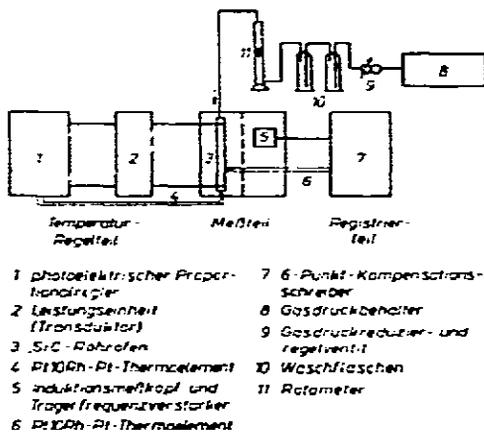


Abb. 3. Schema der thermogravimetrischen Versuchsanordnung.

elektronischer Datenaufnahme über einen induktiven Wegaufnehmer ähnlich dem bereits bei der Thermowaage beschriebenen System (Abb. 4 und 5). Der Anpressdruck des Quarz-Messsystems lag bei $2,5 \text{ g mm}^{-2}$; die Probenabmessungen betragen 30 mm Länge und 5 mm \varnothing . Der Restgasdruck im Probenraum betrug $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, die Temperaturänderungsgeschwindigkeit 2°C min^{-1} . Das Thermoelement des Dilatometers war anhand der Schmelztemperaturen von Zinn, Blei, Aluminium und Silber geeicht.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Thermogravimetrische Bestimmung der Zunderkonstanten

Allgemeines. Die von Tammann⁷, Pilling und Bedworth⁸ und Wagner⁹ durchgeführten grundlegenden Arbeiten haben bewiesen, dass der Prozess zur Bildung

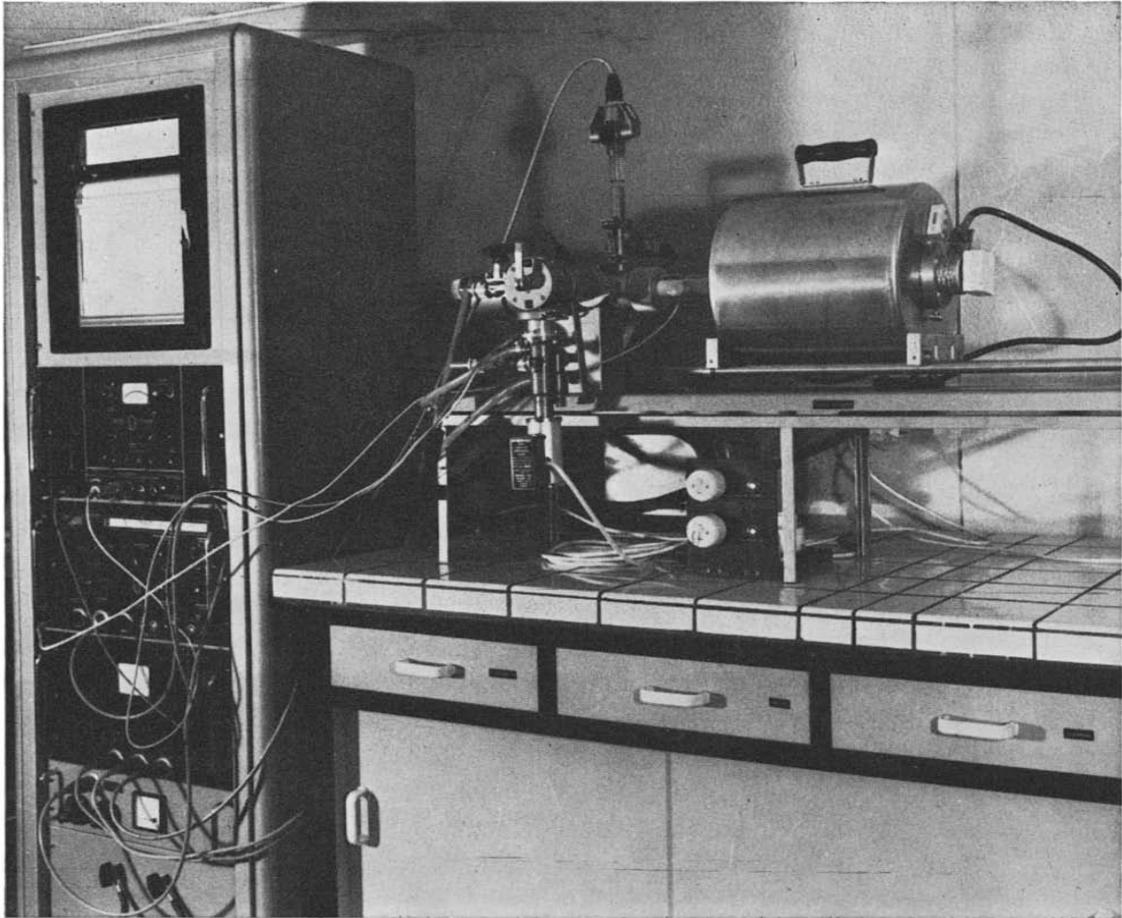


Abb. 4. Elektronisches Netzsch-Vakuum-Hochtemperatur-Dilatometer.

kompakter Zunderschichten auf Metalloberflächen zumindest näherungsweise mit einer einfachen kinetischen Gleichung, dem sogenannten „parabolischen Zeitgesetz der Oxydation der Metalle“, beschrieben werden kann:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'p}{x} \quad (1)$$

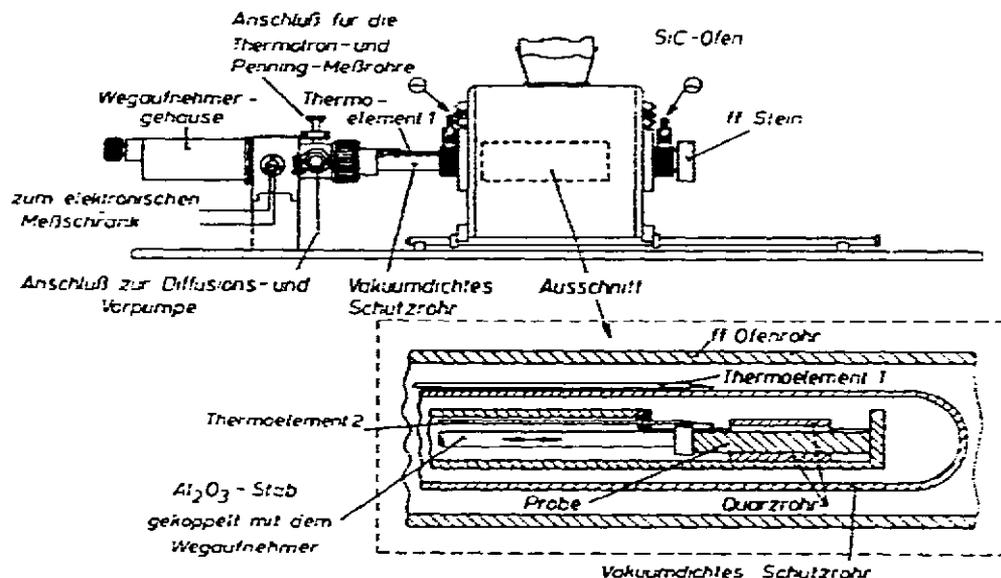
x $\hat{=}$ Stärke der Zunderschicht nach der Oxydationszeit t

$k'p$ $\hat{=}$ Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, auch parabolische Zunderkonstante oder „Tammann’sche“ Zunderkonstante genannt.

Nach Integration ergibt sich:

$$x^2 = 2k'p \cdot t + C \quad (2)$$

Die Integrationskonstante C kann als ein Mass der Abweichung vom parabolischen Verlauf der Reaktion im Anfangsstadium angesehen werden¹⁰.



Hochvakuum - Dilatometer

Abb. 5. Teilschnittzeichnung des benutzten Dilatometers.

Die Ermittlung der zeitabhängigen Zunderschichtstärke ist aber sehr umständlich: einfacher, genauer und kontinuierlich lässt sich die der Zunderschichtstärke proportionale Gewichtszunahme⁸ der Proben pro Flächeneinheit und Zeit anhand von Thermowaagenversuchen bestimmen. Nach Pilling und Bedworth⁸ nimmt das parabolische Zundergesetz dann folgende Form an:

$$\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = k^* p \cdot t + C \quad (3)$$

$\Delta m \cong$ Gewichtszunahme der Probe in der Oxydationszeit t (aufgenommener Sauerstoff)

$q \cong$ Probenoberfläche

$k^* p \cong$ parabolische Zeitkonstante [Gewicht²/Fläche²·Zeit]

Da bei der Oxydation die Diffusion der Reaktionspartner in der Zunderschicht als der langsamste Teilprozess reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend ist¹⁰, kann die Temperaturabhängigkeit der Zunderkonstanten k durch eine Arrhenius-Beziehung ausgedrückt werden:

$$k = A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$$

$k \cong$ parabolische Zeitkonstante

$A \cong$ Konstante

$Q \cong$ Aktivierungsenergie der Oxydation

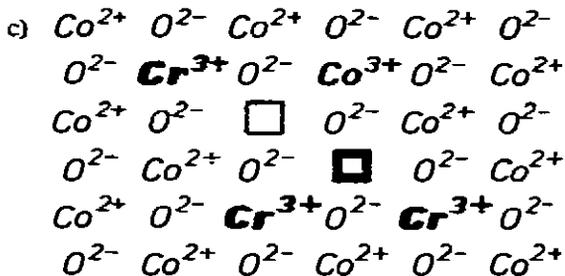
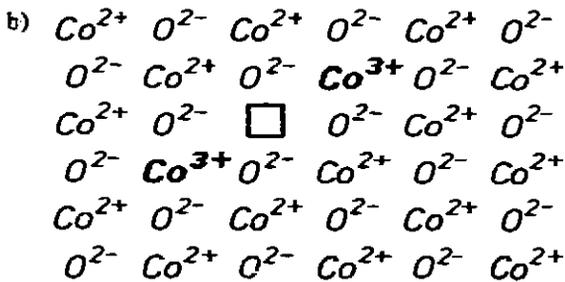
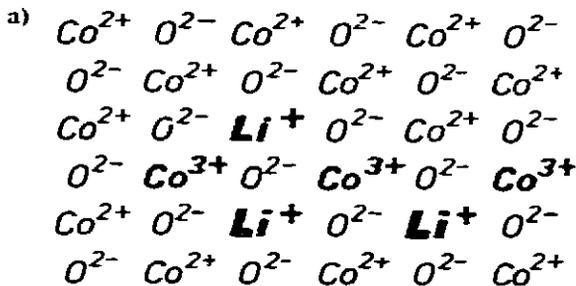
$R \cong$ Allgemeine Gaskonstante

$T \cong$ Oxydationstemperatur [K]

Für vorliegende Versuche erfolgte die Bestimmung der Zunderkonstanten für genau 800, 900 bzw. 1000°C durch Interpolation im Anschluss an eine Auftragung der Versuchswerte $\log k$ gegen $1/T$. Aus dem Anstieg der ermittelten Geraden wurde die Aktivierungsenergie der Oxydation berechnet.

Oxydationsverhalten von Kobalt-Chrom-Legierungen

Entsprechend der Übertragung der Fehlordnungmodelle nach Frenkel¹¹ bzw. Schottky¹²⁻¹⁴ auf den Elektronendefekt- oder p-Leiter Kobaltmonoxid (CoO)



Die im Gitter auftretenden 3-wertigen Kobaltionen bezeichnen die Stellen der Defektelektronen \ominus .

Abb. 6. Schematische Darstellung der Ionen- und Elektronenfehlordnung mit: (a) Abnahme der Leerstellenkonzentration und Erhöhen der Defektelektronenzahl durch Gittereinbau von Ionen mit niedrigerer Wertigkeit als Kobalt im Vergleich zu (b) reinem CoO-Gitter und (c) dem erhöhenden Einfluss auf die Leerstellenkonzentration und erniedrigendem auf die Defektelektronenkonzentration beim Einbau höherwertiger Kationen in das CoO-Gitter mit Metallunterschuss (p-Leiter).

TABELLE I

ERMITTELTE ZUNDERKONSTANTEN, AKTIVIERUNGSENERGIEN DER OXYDATION,
 α -UMWANDLUNGSTEMPERATUREN UND
 VICKERSHÄRTE DER UNTERSUCHTEN BINÄREN KOBALT-CHROM-LEGIERUNGEN

Chromgehalt*	Zunderkonstante k_z [mg ² /cm ⁴ ·h]				Aktivierungs- energie der Oxidation Q ₀ [kJ/mol]	Umwandlerungshöhen		Vickershärte bei R.T. [N/mm ²] Prüflast: 196 N $\Delta \approx 139^\circ$			
	Massen- %	Atom- %	Luft 900°C	Sauerstoff 800°C		1000°C	900°C		1000°C	Temperatur [°C]	Auf- heizen Ab- kühlen Zeit
0	0	0	16,8	53,1	4,1	21,9	82,2	164,7	445	403	1320
0,73	0,83	34,7	100	109,7	6	52,5	175,8	148,7	492	447	1372
1,28	1,45	35,9	161	169,5	6,2	53,6	197	162	525	479	1382
3,1	3,51	48,4	161	169,5	12,5	81,3	258,5	144	619	541	1600
3,65	4,13	51	176,8	15,8	14,3	98,2	269	126	636	554	1650
4,15	4,68	53,1	176,8	15,8	112	112	324,5	132,8	646	563	1679
6,5	7,3	36,7	128,8	7,8	58,8	232	166	166	669	602	1862
11,05	12,35	30,9	113,5	5,7	45,8	182	177,8	177,8	708	626	1862
13,65	15,2	25	100	4,4	39,8	168	175,8	175,8	751	683	1862
16,9	18,7	20	86,1	3,6	35,5	138	167	167	800	756	2025
18,95	21,0	11,2	44,2	3,2	12	61	206	206	823	795	2020
23	25,25	3,7	24,6	1,6	4,3	45,2	297	297	878	868	2100
23,3	25,6	0,06	6,3	0,04	0,6	30,9	481	481	883	877	1900
26,5	29,25	0,03	4	0,01	0,38	18	483	483	920	918	2100
31,7	34,4	0,02	1,17	0,004	0,18	9,6	500	500	960	957	2140
34,1	36,9	0,018	0,29	0,001	0,018	4,2	660	660	971	961	2800
37,1	40,75	0,003	0,047	0,0001	0,002	0,68	744	744	983	962	3275

* Der Zentralen Forschung der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg, danken wir für die Durchführung der Chromanalysen.

(Ionengitter mit Metallunterschuss) führt der Einbau höherwertiger Metallionen (hier Cr^{3+}) zu erhöhter Leerstellenkonzentration (Abb. 6) und damit zu erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit in der Oxidschicht, was starke Oxydation bei Kobalt-Chrom-Legierungen erwarten lässt.

Demgegenüber stehen die hohe freie Reaktionsenthalpie des Cr_2O_3 (800 bis 1000°C : -844 bis -794 kJ mol^{-1} (Lit. 15)) im Vergleich zu CoO (800 bis 1000°C : -159 bis -145 kJ mol^{-1} (Lit. 15)) sowie die diffusionshemmende Wirkung einer Cr_2O_3 -Schicht (Aktivierungsenergie der Chromionendiffusion in Cr_2O_3 : 420 kJ mol^{-1} (Lit 16)) im Vergleich zu 145 kJ mol^{-1} von Kobaltionen in CoO (Lit 17)).

Die Oxydation der elektronenstrahlgeschmolzenen Kobalt-Chrom-Legierungen folgt den thermogravimetrisch ermittelten Versuchsergebnissen entsprechend bis zu 23% Chrom gut, darüberhinaus etwas abweichend, was auch Hed ermittelte¹⁸, einem parabolischen Zeitgesetz.

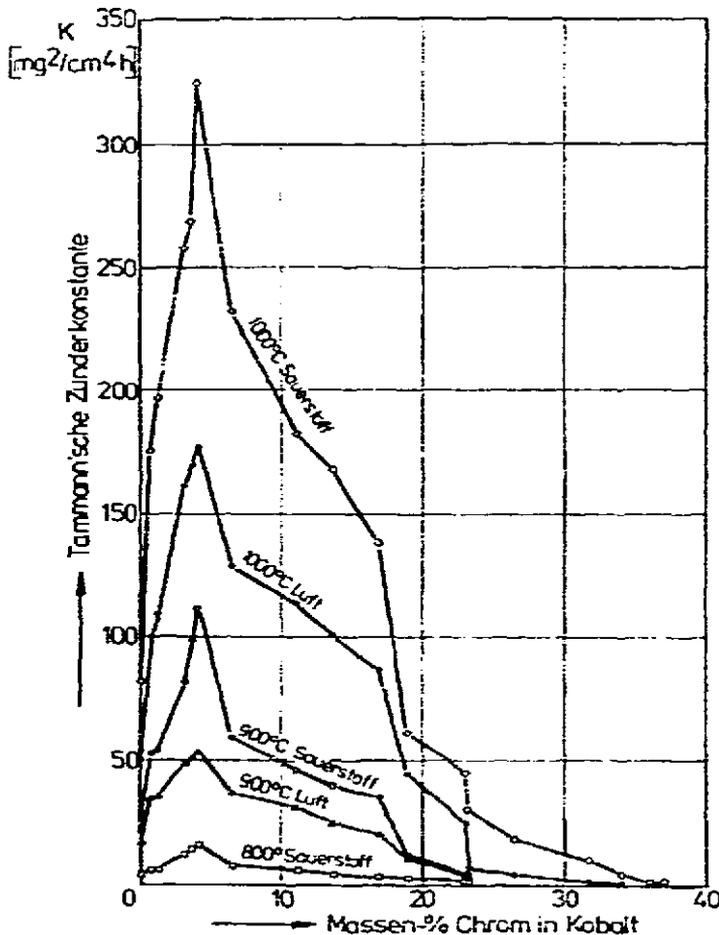


Abb. 7. Ermittelte Zunderkonstanten von binären Kobalt-Chrom-Legierungen.

Erwartungsgemäss zeigen die Legierungen im Bereich von 3 bis 5% Chrom ein Oxydationsmaximum (maximale Erhöhung der Leerstellenkonzentration und Diffusionsgeschwindigkeit in der Oxidschicht) und ab etwa 23% Chrom hohe Zunderfestigkeit nach Ausbilden einer verhältnismässig dünnen, weitgehend aus Cr_2O_3 bestehenden, schützenden Zunderschicht (Abb. 7, Tabelle 1). Die Versuchsergebnisse stehen grössenordnungsmässig in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen von Davin et al.^{19,20} und Beltran²¹; etwas abweichende Ergebnisse ermittelten Wood et al.²² und Sumin und Tumarev²³.

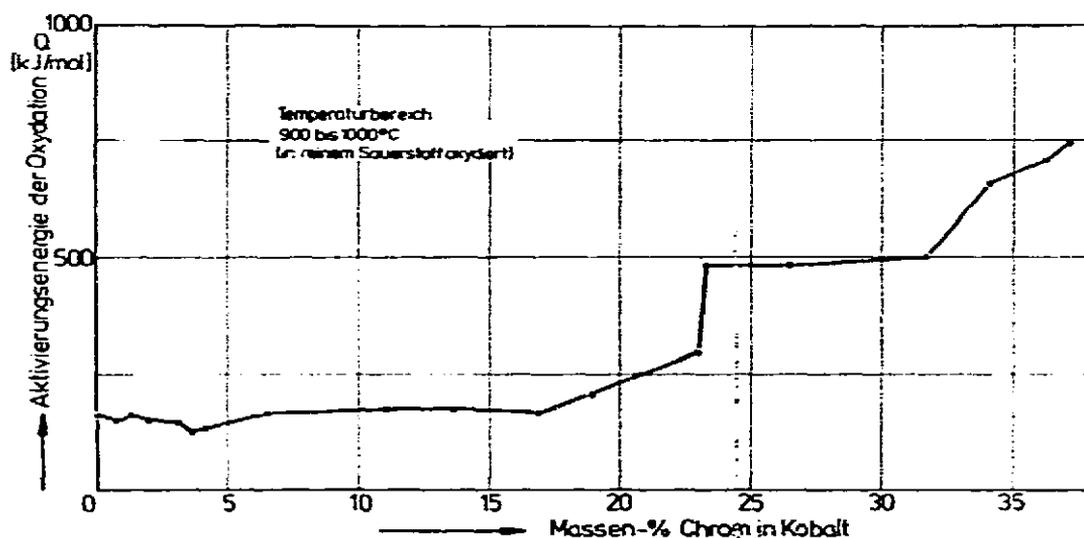


Abb. 8. Ermittelte Aktivierungsenergie der Oxydation im Temperaturbereich von 900 bis 1000°C in reinem Sauerstoff.

Im Bereich von 23% Chrom steigt die Aktivierungsenergie der Oxydation sprunghaft an auf etwa 480 kJ mol^{-1} ; dieser Wert liegt im Bereich der Diffusionsaktivierungsenergie von Chromionen in Cr_2O_3 ¹⁶ (Abb. 8). Röntgenfeinstrukturuntersuchungen zeigen für die bei 1000°C oxydierten Proben Cr_2O_3 neben etwas CoCr_2O_4 und CoO im Zunder auf.

Anhand von Elektronenstrahlmikroanalyseaufnahmen (Abb. 9) ist die typische Änderung des Oxidschichtaufbaues beim Übergang von 19 zu 23% Chrom gut zu erkennen. Leider platzen die oberhalb von 23% Chrom gebildeten dünnen Cr_2O_3 -reichen Zunderschichten beim Abkühlen nahezu vollständig ab.

Dilatometrische Messung der ϵ - α -Umwandlungstemperaturen

Der Sprung des Atomvolumens bei der ϵ - α -Umwandlung wird von Bolgov et al.²⁴ mit $\Delta V_{\text{At.}}/V_{\text{At.}} = 0,2\%$ angegeben. Chrom verändert den Volumensprung bei der reversiblen ϵ - α -Umwandlung kaum⁶, worin unter anderem die starke Abplatzneigung der Oxidschichten beim Abkühlen begründet ist. Es werden aber stark die

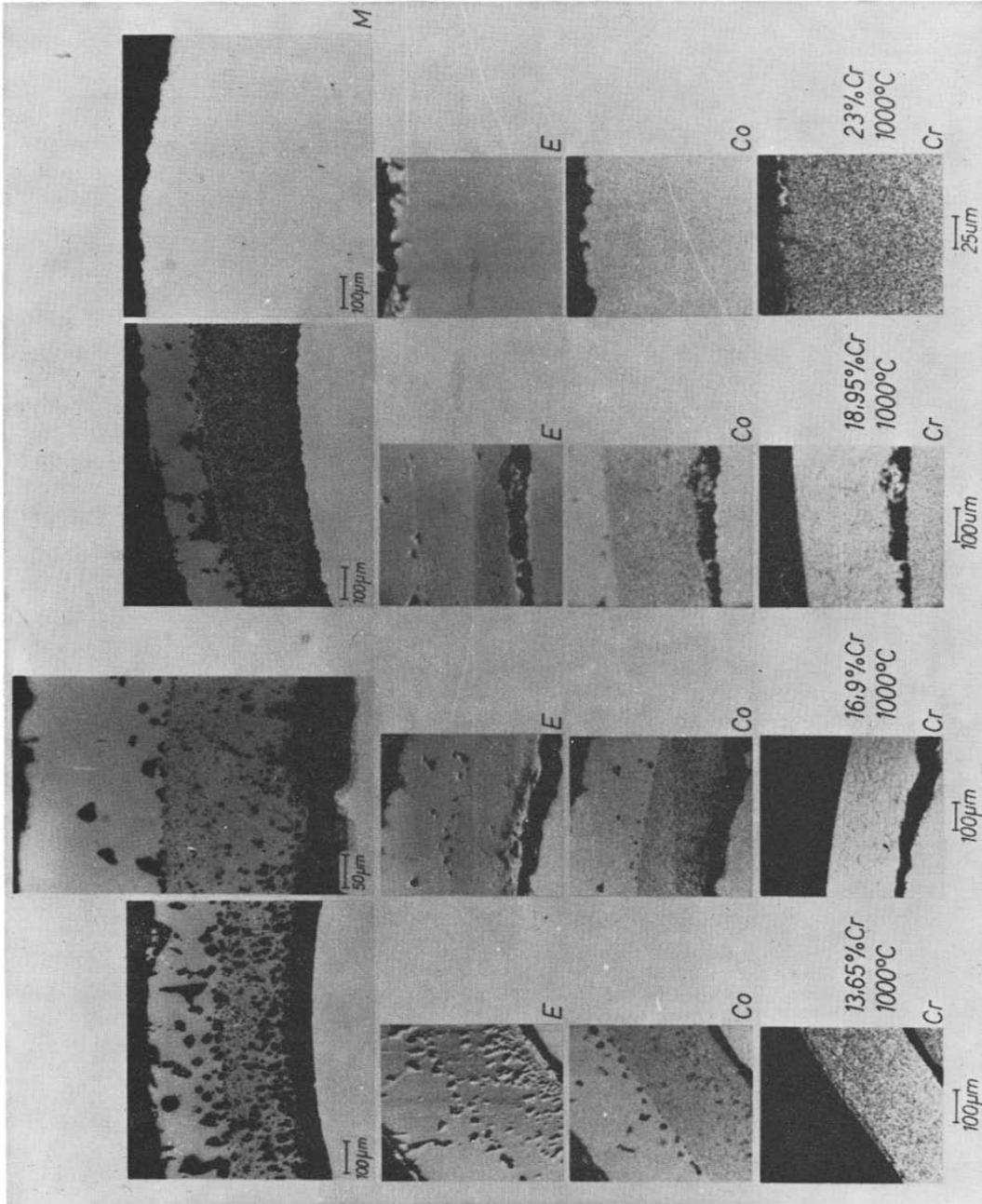


Abb. 9. Lichtmikroskop- und Elektronenstrahlmikroanalysenaufnahmen von oxidierten (20 h; en. 1000 °C; Sauerstoff) Kobalt-Chrom-Legierungsproben. M ≙ Lichtmikroskopisches Bild, E ≙ Elektronenrückstrahlbild. Co, Cr geben die Elementverteilung als Aufhellung im Rasterbild bzw. in der Slow-Scan-Aufnahme des Konzentrationsprofil entlang der im E-Bild eingezeichneten Linie wieder.

Umwandlungstemperaturen sowie die Umwandlungshysterese (Abb. 10, Tabelle 1) verändert. Ähnliche Einflussnahme wurde bereits von Matsunaga²⁵ und Grigorev et al.²⁶ ermittelt.

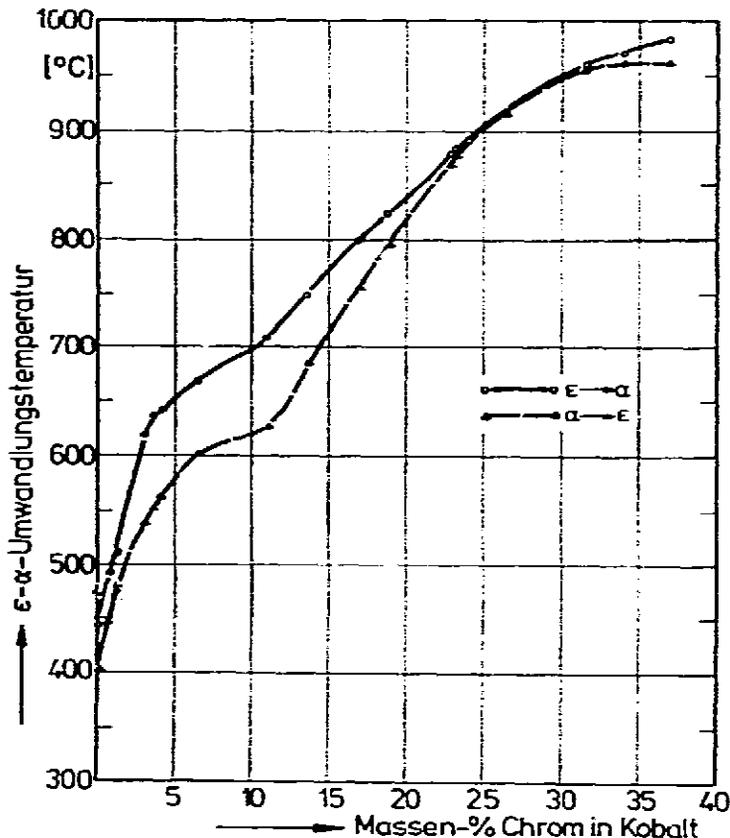


Abb. 10. ϵ - α -Umwandlungstemperaturen von Kobalt-Chrom-Legierungen in Abhängigkeit vom Chromgehalt.

Im Bereich um 23% Chrom scheint eine Phasengrenze vorzuliegen.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse weisen im Bereich von etwa 23% Chrom eine starke Änderung der Werkstoffeigenschaften, hier der Zunderkonstanten sowie der ϵ - α -Umwandlungshysterese, binärer Kobalt-Chrom-Legierungen auf. Ergänzend zu diesen Ergebnissen werden in Abb. 11 und Tabelle 1 die Vickers-Härte angeführt, die im Bereich von 23% Chrom wie auch bei 34% Chrom einen Peak aufweist, was auf starke Gitterverspannungen in Nähe einer Löslichkeitsgrenze hindeutet.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse können naturgemäss nicht zu einem im Bereich bis zu 40 Massen-% Chrom überarbeiteten binären System Kobalt-Chrom

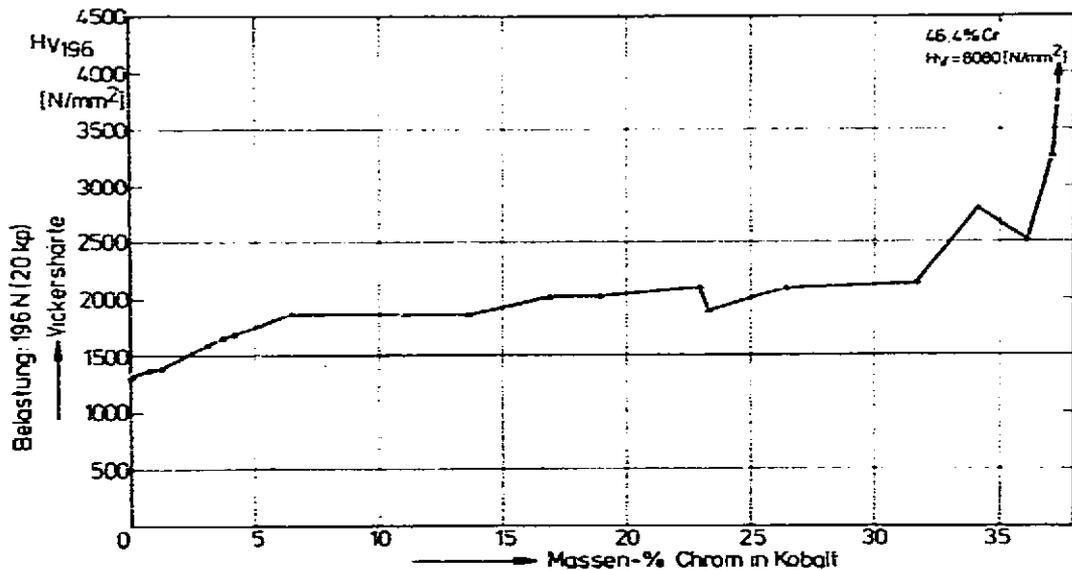


Abb. 11. Vickers-Härte von Kobalt-Chrom-Legierungen bei R.T.

führen, sondern deuten vielmehr auf eine notwendige Überarbeitung des bekannten Systems hin.

DANK

Herrn Meister J. Leisten sei an dieser Stelle für das Elektronenstrahlschmelzen der Legierungen, Herrn M. Crombach für die umfangreichen metallographischen Arbeiten gedankt.

LITERATUR

- 1 K. Bungardt, *DEW Tech. Ber.*, 9 (1969) 27.
- 2 T. Sims, *J. Met.*, 21 (1969) 27.
- 3 *Cobalt-Base Superalloys*, Centre d'Information du Cobalt, Brüssel, 1970, S. 4, 40-41.
- 4 D. Coutouradis, J.-M. Drapier und A. Davin, *Z. Metall.* 63 (1972) 306.
- 5 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1958, S. 466-469.
- 6 W. Krajewski, J. Krüger und H. Winterhager, *Metall*, 24 (1970) 480.
- 7 G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.*, 111 (1920) 78.
- 8 N. B. Pilling und R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, 1 (1923) 529.
- 9 C. Wagner, *Werkstoffe und Korrosion*, 21 (1970) 886.
- 10 S. Mrowec und A. Stocklosa, *Werkstoffe und Korrosion*, 21 (1970) 934.
- 11 J. Frenkel, *Z. Phys.*, 35 (1926) 652.
- 12 C. Wagner und W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, B 11 (1930) 163.
- 13 W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, B 29 (1935) 335.
- 14 W. Schottky, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 33.
- 15 O. Kubaschewski, E. LL. Evans und C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 4. Ed., 1967, S. 421-429.
- 16 R. Lindner, *Z. Naturforschung*, 10a (1955) 1027.

- 17 R. E. Carter und F. D. Richardson, *J. Met.*, 6 (1954) 1244.
- 18 A. Z. Hed, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 737.
- 19 A. Davin, D. Coutsouradis und L. Habraken, *Kobalt*, 35 (1967) 64.
- 20 A. Davin, D. Coutsouradis und L. Habraken, *Werkstoffe und Korrosion*, 22 (1971) 517.
- 21 A. M. Beltran, *Dissertation Rensselaer Polytechnic Institute*, 1968.
- 22 G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess und D. P. Whittle, *Werkstoffe und Korrosion*, 21 (1970) 900.
- 23 S. N. Sumin und A. S. Tumarev, *Izv. VUZ, Cvetnaja Met.*, 15 (1972) 34.
- 24 I. S. Bolgov, Yu. N. Smirnov und V. A. Finkel, *Fiz. Met. i Metalloved.*, 17 (1964) 877.
- 25 Y. Matsunaga, *Kinzoku no Kenkyu*, 8 (1931) 549.
- 26 A. T. Grigorev, E. Yü-P'u und E. M. Sokolovskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* 6 (1961) 827; *Z. Neorg. Chim.*, 6 (1961) 1616.