



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

DIPLOMARBEIT

HIGH ENTROPY ALLOYS – HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Ausgeführt am

Institut für chemische Technologien und Analytik

Getreidemarkt 9/164-CT

1060 Wien

Unter der Leitung von

Ao. Univ.Prof. DI Dr. Christian Edtmaier

und

Ass.Prof. MSc PhD Raquel De Oro Calderon

Von

Ufuk Yilmaz

Seidengasse 42/1/3

1070 Wien



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

EIDESSTAATLICHE ERKLÄRUNG

„High Entropy Alloys – Herstellung und Eigenschaften“

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und mich anderer als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen Referenzen nicht bedient habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Wien, am 10.09.2020

Unterschrift:

.....
Ufuk Yilmaz

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei meinen Betreuern Ao. Univ. Prof. DI Dr. Christian Edtmaier und Ass. Prof. MSc PhD Raquel De Oro Calderon herzlichst bedanken. Einerseits für die Ermöglichung dieser Arbeit, der Zurverfügungstellung der Labore und Gerätschaften, der Unterstützung bei jeglichen Fragestellungen aber auch für freundliche Art und die netten Gespräche möchte ich mich bedanken.

Ein besonderer Dank gebührt auch allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die wertvollen fachlichen Inputs, Hilfestellungen bei Gerätschaften, die Spiele an dem Tischfußballtisch aber auch für die Zeit, die ich mit ihnen verbringen durfte und sie kennen- und schätzen gelernt habe. Der Arbeitsplatz kann nur so gut sein, wie wohl man sich in diesem fühlt und ich habe mich sehr wohl gefühlt.

Meiner Familie – insbesondere meinen Eltern – gebührt der größte Dank. Die bedingungslose Unterstützung und Aufmunterung auf diesem langen Weg in – auch für sie nicht immer einfachen Zeiten – ist wahrlich nichts Selbstverständliches aber umso glücklicher und dankbar bin ich über diesen Umstand sie zu haben, auch wenn ich es vielleicht nicht immer zum Ausdruck bringen kann.

KURZFASSUNG

High-Entropy-Alloys (HEAs) erlangen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Sie versprechen in der Theorie, Probleme konventioneller Legierungen zu minimieren, während wünschenswerte Eigenschaft entsprechend dem Verwendungszweck verbessert werden sollen.

Mittels Induktionsschmelzen werden HEAs hergestellt und in weiterer Folge Phasenbildungen und Eigenschaften bei Zugabe weiterer Elemente untersucht. Die theoretisch vorausgesagten Phasen aus Thermo-Calc werden mithilfe von Röntgendiffraktionsmessungen, Metallographie und anschließenden LOM- und REM-Untersuchungen überprüft. Der Schmelzpunkt der hergestellten Legierungen wird mittels DTA-Messungen überprüft und ebenfalls mit dem theoretisch vorausgesagten verglichen. Stromdichte-Potential-Kurven liefern Informationen zu Passivierbarkeit und Korrosionsbeständigkeit der hergestellten Multikomponentenlegierungen.

Die Ergebnisse geben einen Überblick über die Phasenbildungen und Eigenschaften von HEAs. Es konnte gezeigt werden, dass die mittels Thermo-Calc berechneten Diagramme eine sehr gute Annäherung darstellen, die hergestellten Legierungen jedoch meist weniger Phasen beinhalten als vorausgesagt wurde. Weiterhin konnte ein Trend zu höheren Härten nach Vickers ermittelt werden, je mehr Elemente der Legierung beigemischt wurden. Bei der Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit wurde festgestellt, dass zwei Legierungen – CoNiFeCr und CoNiFe10wt%Cr – gute Passivschicht-Bildner sind und gegenüber anderen HEAs bzw. den Referenzproben Co-rein, Ni-rein und Co+10wt%Cr verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

ABSTRACT

High-Entropy-Alloys (HEAs) have gained increasing importance in recent years. In theory, they are promising in minimizing problems of conventional alloys, while desirable properties could be improved according to the intended use.

HEAs are produced by induction melting and subsequently phase formations and properties are investigated by adding further elements. The theoretically predicted phases from Thermo-Calc are verified by X-ray diffraction measurements, metallography and subsequent LOM- and SEM- investigations. The melting point of the produced alloys is analyzed by DTA measurements and also compared to the theoretically predicted one. Current-density-potential curves provide information on the passivability and corrosion resistance of the produced multi-component alloys.

The results provide an overview of phase formations and properties of HEAs. It is shown that theoretical phase-diagrams calculated with Thermo-Calc can be a very good approximation, although the produced alloys usually contain fewer phases. Furthermore, a trend towards higher Vickers hardness could be determined, the more elements were added to the alloy. In testing of the corrosion resistance, it was found that two alloys - CoNiFeCr and CoNiFe10wt%Cr - are good passive layer formers and show improved corrosion resistance compared to other HEAs or the reference samples of pure Co, pure Ni and Co+10wt%Cr.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

HEA	High-entropy alloy, Hoch-Entropie Legierung
FCC	face centered cubic, kubisch flächenzentriert
BCC	body centered cubic, kubisch innenzentriert
HV	Härtebestimmung nach Vickers
REM	Rasterelektronenmikroskopie
BSE	backscattered electrons, rückgestreute Elektronen
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
LOM	Light optical microscopy, Lichtmikroskopie
DTA	Differenz-Thermoanalyse

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	2
2.1	Legierungen	2
2.2	High Entropy Alloys	3
2.2.1	Definition	3
2.2.2	Vier Kern-Effekte der HEAs	4
2.2.2.1	<i>High-Entropy Effekt</i>	4
2.2.2.2	<i>Severe Lattice Distortion Effekt</i>	5
2.2.2.3	<i>Sluggish Diffusion Effekt</i>	6
2.2.2.4	<i>Cocktail Effekt</i>	6
2.2.3	Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten für HEAs.....	7
2.2.3.1	<i>HEAs als Binder für Hartmetalle</i>	7
2.2.3.2	<i>HEAs für Ultrahohe-Temperaturanwendungen</i>	7
2.2.3.3	<i>HEAs als Beschichtungen</i>	7
2.3	Phasenbildung in HEAs	8
2.4	Eigenschaften metallischer Werkstoffe	10
2.5	Korrosion metallischer Werkstoffe	11
2.5.1	Allgemeines	11
2.5.2	Korrosionsarten.....	11
2.5.2.1	<i>Elektrochemische Korrosion</i>	11
2.5.2.2	<i>Chemische Korrosion</i>	12
2.5.2.3	<i>Metallphysikalische Korrosion</i>	12

2.5.3	Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe	13
2.5.3.1	Stahl bzw. Eisen	13
2.5.3.2	Korrosion von Legierungen.....	14
2.5.4	Korrosionsschutz	14
2.5.4.1	Oberflächenbehandlung.....	14
2.5.4.2	Kathodischer Schutz.....	15
2.5.4.3	Anodischer Schutz.....	15
2.5.5	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen.....	15
2.5.5.1	Stromdichte-Potential-Kurven.....	15
2.5.5.2	Potentialmessungen.....	16
2.5.5.3	Elektrochemische Impedanzspektrometrie.....	17
2.5.5.4	Korrosionsuntersuchungen Literaturrecherche.....	17
3	Experimentelles	21
3.1	Aufgabenstellung	21
3.2	Übersicht der Proben	21
3.2.1	HEA-Legierungssysteme.....	21
3.2.2	Referenzproben für Korrosionstests.....	24
3.3	Thermo-Calc Berechnungen	24
3.4	Herstellung der HEAs	25
3.4.1	Verwendete Materialien	25
3.4.2	Homogenisierung der Pulver	25
3.4.3	Schmelzen der Pulvermischungen	25

3.5	Charakterisierung der Proben	27
3.5.1	Metallographie.....	27
3.5.2	Ätzversuche.....	28
3.5.3	Lichtmikroskopie	29
3.5.4	Rasterelektronenmikroskopie.....	29
3.5.5	Röntgendiffraktometrie	30
3.5.6	Thermische Analyse	31
3.5.7	Härtebestimmung nach Vickers	32
3.5.7.1	<i>Makrohärte</i>	32
3.5.7.2	<i>Mikrohärte</i>	32
3.6	Elektrochemische Korrosionstests	33
3.6.1	Beschreibung der Messanordnung	34
3.6.2	Messung	36
4	Ergebnisse	37
4.1	Referenzproben	37
4.2	A1 - CoNiFe	41
4.3	A2 - CoNiFeCr	46
4.4	A3 - CoNiFeCrCu	51
4.5	A4 - CoNiFeCrCuAl	56
4.6	A5 – CoNiFeCu	63
4.7	A6 – CoNiFe10wt%Cr	69
4.8	A7 – CoNiFe10wt%CrCu	74
4.9	A8 – CoNiFeCrCuAl_{0,5}	79

5	Diskussion	85
5.1	Soll- / Ist-Vergleiche	85
5.1.1	Vergleich A2 mit A6	88
5.1.2	Vergleich A3 mit A7	88
5.1.3	Vergleich A4 mit A8	88
5.2	Vergleich der Phasen, Mikrostruktur & Härte	89
5.2.1	HEA A1	90
5.2.2	HEA A5	90
5.2.3	Vergleich A2 mit A6	91
5.2.4	Vergleich A3 mit A7	91
5.2.5	Vergleich A4 mit A8	91
5.2.6	Vergleich Härte nach Vickers.....	91
5.3	Korrosionsverhalten	93
5.3.1	Vergleich A2 mit A6	93
5.3.2	Vergleich A7 mit A3	94
5.3.3	Vergleich A4 mit A8	95
6	Zusammenfassung	96
6.1	HEAs A1 – A8	96
6.2	Ausblick	98
7	Literaturverzeichnis	99



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1 EINLEITUNG

Legierungen reichen bis in die alte Geschichte der Menschheit zurück. Zieht man diese Zeitspanne im Vergleich zum Verständnis dieser Legierungen, so haben wir erst seit kurzem die Tools und Theorien so weit entwickelt, dass wir Forschung in diesem Bereich betreiben können. Waren es historisch gesehen eher Experimente und Zufälle, die zu Legierungen führten, so sind es heutzutage thermodynamische Berechnungen und Simulationen auf Basis der Quantenmechanik, die es uns erlauben neuartige Legierungen zu entwickeln.

Trotz des großen Fortschritts in theoretischem Verständnis, waren entwickelte Legierungen den traditionellen Legierungen sehr ähnlich. Traditionelle Legierungen bestehen aus hauptsächlich ein- oder zwei Elementen und geringen Zusätzen anderer Elemente.

In diesem Zusammenhang sind High-Entropy-Alloys (HEAs) ein sehr junges Forschungsgebiet. Erste Veröffentlichungen zu diesen neuen Multi-Komponenten-Legierungen kamen erst im Jahr 2004 von den Pionieren auf diesem Themengebiet, Yeh et al. und Cantor et al. [1, 2].

HEAs sind in der aktuellen Forschung auf großes Interesse gestoßen und es sind in den vergangenen Jahren sehr viele Publikationen zu diesem Thema veröffentlicht worden. Die potentiellen Anwendungsgebiete sind vielfältig, da mit Multikomponentenlegierungen Eigenschaften – wie zum Beispiel die Korrosionsbeständigkeit oder Temperaturbeständigkeit von Legierungen – verbessert werden könnten.

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1 Legierungen

Bereits seit vielen Jahrtausenden spielen Metalle in der Entwicklung der Menschheit eine wesentliche Rolle. Die Bedeutsamkeit von Metallen geht soweit, dass Epochen nach diesen benannt wurden: Kupfersteinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit etc. Als Erstes fanden Metalle, die bereits in reiner, elementarer Form und natürlich vorkommende Mischungen Verwendung. Je nach Verwendungszweck war man sich jedoch auch schon früh der schlechten Eigenschaften von reinen Metallen bewusst. So ist beispielsweise nachgewiesen worden, dass der Einsatz von Kupfer in für die Jagd gedachten Waffen später wieder durch Stein ersetzt wurde [3, 4].

Mit der Entwicklung von Legierungen – also Mischungen aus verschiedenen metallischen Elementen – haben sich erstmals ganz neue Möglichkeiten eröffnet. Zu den ersten Legierungen gehörte Bronze [3]. Durch Zugabe von Kohlenstoff zu Eisen war es erstmals möglich Stahl zu erzeugen und diesen – durch die Zugabe weiterer Legierungselemente, wie beispielsweise Chrom, Nickel, Vanadium – über die Jahre an neue Anwendungsgebiete anzupassen. Durch mehr und mehr Erfahrung und Entwicklungen von neuen Legierungen haben sich empirische Regeln etabliert, anhand der es möglich war, Eigenschaften von Legierungen nach den Bedürfnissen maßzuschneidern.

Mit technischem und wissenschaftlichem Fortschritt war es möglich, anhand von Phasen-Diagrammen vorauszusagen, welche Effekte durch zu legierende Elemente zu erwarten sind. Trotz Fortschritten in der Rechenleistung und Methoden wie CALPHAD ist man bei der Modellierung von neuen Phasendiagrammen auch heutzutage noch auf empirische- und zuverlässige experimentelle Daten angewiesen [5].

Traditionelle Legierungen bestehen aus hauptsächlich ein- oder zwei Elementen und geringen Zusätzen anderer Elemente. Neuere Typen von Legierungen beschäftigen sich mit Multi-Komponenten-Legierungen, wie beispielsweise High Entropy Alloys oder Hochentropielegierungen (HEAs). Es handelt sich hierbei um ein relativ neues Forschungsgebiet, mit stetig wachsendem Interesse.

2.2 High Entropy Alloys

2.2.1 Definition

Pioniere im Gebiet der High Entropy Alloys (HEAs) waren 2004 Jien-Weih Yeh aus Taiwan [1] und Brian Cantor aus Grossbritannien [2]. Yeh stellte seine Definition HEAs auf, die besagt, dass diese mehrere Elemente enthalten – mindestens fünf oder mehr – von denen jedes einen Atomanteil von 5% bis 35% aufweisen muss und in equimolaren oder nahezu-equimolaren Zusammensetzungen vorliegt. Das Prinzip hinter HEAs besteht darin, dass hohe Mischungsentropien fester Lösungen die HEAs, verglichen mit intermetallischen Verbindungen, stabilisieren. Diese Fähigkeit ermöglicht es, dass HEAs einfach synthetisiert und analysiert werden können.

Unabhängig von Yeh arbeitete Cantor et. al. an Multikomponenten-Legierungen mit bis zu 20 Elementen. In seinen Untersuchungen der besagten Legierung fiel auf, dass neben Multielementphasen auch große und einphasige kubisch-flächenzentrierte (FCC) Phasen mit den Elementen Fe, Cr, Mn, Ni und Co präsent waren. Aus dieser Erkenntnis heraus entstand eine Legierung bestehend aus 5 Elementen mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$. Diese formt eine einzelne FCC Phase und erstarrt dendritisch. Basierend auf dieser Legierung wurden dann eine große Variation an Legierungen mit fünf bis neun Elementen hergestellt und erforscht. Die Zugabe von Cu, Ti, Nb, V, W, Mo, Ta und Ge welche in derselben, dendritischen primären FCC Phase resultierten [2, 6].

Srinivasa Ragnathan hat auch sehr viel in diesem noch neuen Feld geforscht und war in regem Austausch mit Jien-Weih Yeh. In seiner ersten Publikation zum Thema 2003 stellte er klar, dass Multikomponenten-Legierungen eine neue Klasse in der Metallurgie darstellen und Hyperdimensionen benötigen, um diese visualisieren zu können. In seinen Ausführungen merkt er an, dass die experimentelle Bestimmung der Phasen-Diagramme eines sieben-Komponenten Systems 10^5 mal aufwändiger ist, als jenes eines binären Diagramms [7].

2.2.2 Vier Kern-Effekte der HEAs

HEAs bestehen aus mindestens fünf (Haupt-)Elementen, während konventionelle Legierungen aus einem oder zwei Elementen mit geringen Zusätzen bestehen. Daraus folgt, dass zwischen diesen beiden Kategorien, zwischen den Effekten und Faktoren - die die Eigenschaften und Mikrostruktur bestimmen - Unterschiede bestehen. Es gibt 4 charakteristische Effekte in High Entropy Alloys, welche diesen - verglichen mit traditionellen Legierungen - besondere Eigenschaften verleihen. Diese vier Effekte wurden erstmals Jien-Weih Yeh definiert [8].

2.2.2.1 High-Entropy Effekt

Wie der Name schon erahnen lässt ist der High-Entropy Effekt der wohl wichtigste unter den vier beschriebenen und kann dazu führen, dass die gebildeten Phasen und die Mikrostruktur wesentlich einfacher ist, als erwartet werden würde [9].

In einem thermodynamischen System spielt die Gibbs-Energie (Formel 1) eine entscheidende Rolle, wenn es um die Bildung und die Stabilität einer Phase geht. Ein System ist immer in Bestrebung die Gibbs-Energie zu minimieren und wird nur dann eine solche Phasenumwandlung vornehmen, wenn die Gibbs-Energie <0 ist.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Formel 1: Gibbs-Energie

In einer Legierung gibt es drei Kategorien, die miteinander in Konkurrenz stehen: die elementaren Phasen, intermetallische Verbindungen und Mischkristallphasen. Mischkristallphasen mit mehreren Elementen besitzen eine mittlere Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und eine hohe Mischungsentropie ΔS_{mix} sie sind also bei höheren Temperaturen stabil. Ein Mischkristall wird weiter stabilisiert, wenn man ungleiche Atompaaire mit ähnlichen ΔH_{mix} mischt. Beobachten lässt sich dies beispielsweise an der Legierung CoCrFeMnNi, die eine einzelne - bei Raumtemperatur stabile - FCC Phase bildet [10, 11]. Sind die ΔH_{mix} Unterschiede groß, kommt es zur Bildung von mehreren Phasen. So hat beispielsweise Aluminium eine starke Bindung mit den meisten Übergangsmetallen, während das für Kupfer nicht zutrifft.

In Folge dessen besteht beispielsweise die Legierung AlCoCrCuFeNi aus einem mehrphasigen Gemisch unter anderem mit einer Cu-reichen FCC Phase [12].

Mit der Gibbschen Phasenregel (Formel 2) lässt sich voraussagen wie viel Phasen gleichzeitig nebeneinander vorliegen können.

$$f = N - P + 2$$

Formel 2: Gibbsche Phasenregel

Ausgehend von der Gibbschen Phasenregel würde man davon ausgehen, dass HEAs aus vielen Phasen bestehen würden. Dem widersprechen aber experimentelle Resultate. Wären für ein fünf Komponenten-System – wie am bereits erwähnten Beispiel CoCrFeMnNi – laut der Gibbschen Phasenregel ein Maximum an sieben Phasen vorhanden, so zeigen solche HEA-Systeme in Experimenten lediglich ein-, zwei- oder drei Phasen [12].

2.2.2.2 Severe Lattice Distortion Effekt

In HEAs – also einer Multi-Komponenten-Legierung – ist jedes Atom umgeben von verschiedenen Atomen. Durch Unterschiede in den Atomgrößen, kommt es zu einer Gitterverzerrung, die wiederum durch unterschiedliche Bindungsenergien – zwischen den beteiligten Atomen – verstärkt wird. Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung der Gitterverzerrung:

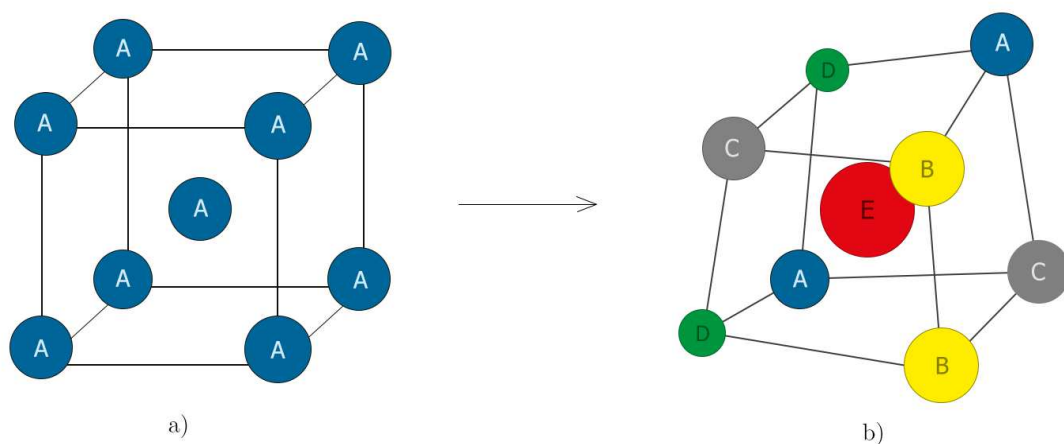


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Gitterverzerrung am Beispiel des bcc-Gitters.
a) ein Element und b) fünf Elemente

Diese starke Gitterverzerrung beeinflusst die Eigenschaften der HEAs wesentlich. Durch die Verzerrungen wird die Elektronenstreuung verstärkt, was wiederum in einer reduzierten elektrischen Leitfähigkeit resultiert [8]. Auch ist nachgewiesen worden, dass durch die Gitterverzerrung in HEAs die Härte wesentlich steigen kann und die Intensität von gemessenen XRD-Reflexen wesentlich sinkt, dies ist eine direkte Folge des verzerrten Gitters [13, 14].

2.2.2.3 Sluggish Diffusion Effekt

Durch die hohe Anzahl an verschiedenen Elementen in HEAs, ist die Diffusion in diesen Legierungen verlangsamt (engl. sluggish). Dieser Effekt der verlangsamt Diffusion hat zur Folge, dass HEAs eine hohe thermische Stabilität besitzen und auch Phasenumwandlungen in diesen Legierungen verlangsamt werden [11, 15]. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Diffusion verlangsamt, was die Stabilität metastabiler Phasen bei niedrigen Temperaturen noch weiter steigert. Somit können Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen “eingefroren” werden, als es thermodynamisch günstig wäre.

2.2.2.4 Cocktail Effekt

Bereits 2003 hatte Raganathan von “multimetallischen Cocktails“ gesprochen [7]. Obwohl der sogenannte Cocktail Effekt gleichwohl für andere Legierungen gilt, hat er bei den HEAs eine besondere Bedeutung, da diese aus fünf oder mehr unterschiedlichen Elementen bestehen. Er beschreibt die Effekte, die durch Interaktion der verschiedenen Elemente HEAs entstehen. Einerseits sind es intuitive, logische Effekte, die dem Ganzen zugrunde liegen, wie zum Beispiel die Zugabe von leichten Elementen die generelle Dichte senkt, während die Zugabe von schweren Elementen die Dichte erhöht (Vegards Gesetz). Allerdings unterscheiden sich die Interaktionen zwischen den Elementen in HEAs in ihren Eigenschaften von denen, die man durch die Anwendung des Vegards Gesetzes erwarten würde.

Aluminium beispielsweise besitzt eine FCC-Struktur und sollte dem Gesetz folgend, eben jene Phasen in HEAs stabilisieren. Experimente [16] zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist und die Zugabe von Aluminium BCC-Phasen stabilisiert.

2.2.3 Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten für HEAs

Durch die einzigartigen Eigenschaften von HEAs ist es möglich, dass diese in einer Vielzahl von Anwendungen Verwendung finden.

2.2.3.1 HEAs als Binder für Hartmetalle

Kobalt (Co) gilt als Bindermaterial der Wahl, wenn es um die Nutzung als Binderphase in WC-Hartmetallen geht. In den letzten Jahren hat sich Kobalt jedoch als Material für ein sehr breites Anwendungsspektrum erwiesen und ist aktuell – dem Smartphone-Boom und dem Aufkommen der E-Autos geschuldet – ein knappes und hochpreisiges Gut geworden. Hinzu kommt, dass die Haupt-Abbauggebiete des Co-Erzes (z.B. Kongo) für Industrienationen weniger zugänglich sind [17]. Ebenso kommt die geringe Korrosionsbeständigkeit von WC/Co hinzu und auch die Klassifizierung von Kobalt als karzinogen, was insbesondere beim Abbau und der Herstellung von Kobalt ein immer bedeutenderes Problem darstellt.

An Binderalternativen für Hartmetalle wird schon lange geforscht [18]. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit dem Einsatz von HEAs als Binder [19-21].

2.2.3.2 HEAs für Ultrahohe-Temperaturanwendungen

Durch die Verwendung und Kombinierung von hochschmelzenden Metallen der 4., 5. und 6. Nebengruppe ist man in der aktuellen Forschung bemüht neue hochtemperaturbeständige HEAs zu entwickeln. Diese nennt man auch HERAs (high-entropy refractory alloys) [12].

2.2.3.3 HEAs als Beschichtungen

HEAs können verwendet werden, um die Oberflächen von Maschinen und Komponenten zu beschichten, um diese härter zu machen, die Verschleißfestigkeit zu erhöhen oder die Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen [22].

2.3 Phasenbildung in HEAs

Die Phasenbildung wird durch die Gibbs-Energie (Formel 1) bestimmt. Sie ist ein thermodynamisches Potential und wird über die Enthalpie (ΔH), der Temperatur (T) und der Entropie (ΔS) berechnet. Bei den HEAs kommt der zusätzliche Effekt der Atomgröße zum Tragen, beschrieben durch Formel 3 [16]. Kombiniert mit der Mischungsenthalpie (Formel 4) und der Mischungsentropie (Formel 5) lässt sich ein dreidimensionales Diagramm abbilden, welches die Phasenauswahl bei Multikomponentenlegierungen ermöglicht (Abbildung 2).

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{1 - d_i}{\sum_{j=1}^N x_j d_j} \right)}$$

Formel 3: Atomgrößen Effekt

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j$$

Formel 4: Mischungsenthalpie einer binären, equiatomaren Legierung AB

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$$

Formel 5: Mischungsentropie

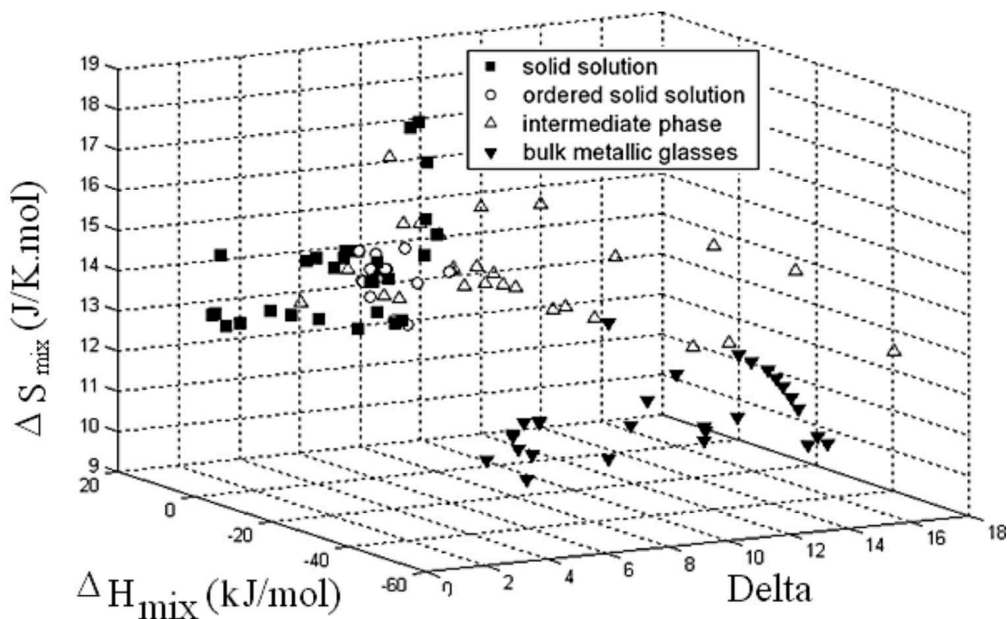


Abbildung 2: Der Effekt von ΔS_{mix} auf die Phasenbildung in Multikomponentenlegierungen [16].

Somit ist es möglich Aussagen über die Mischkristall-Bildung zu treffen, es lassen sich aber keine Aussagen über die Struktur der gebildeten Phase treffen.

Eine Abschätzung der Kristallstruktur kann man erreichen, indem man die Mischungsenthalpie gegen den Atomgrößen-Effekt aufträgt (Abbildung 3).

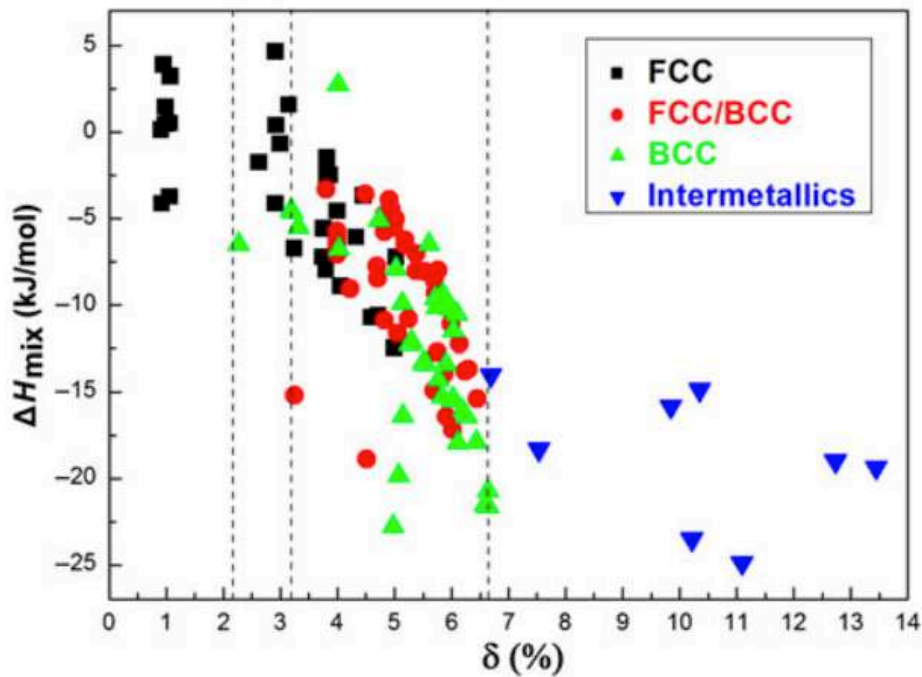


Abbildung 3: Kristallstrukturen und deren Korrelation mit der Mischungsenthalpie (ΔH_{mix}) und dem Atomgrößen – Effekt (δ) [23].

Zhang et. al. zeigen, dass FCC Mischkristalle hin zu größeren Mischungsenthalpien (ΔH_{mix}) und kleineren Atomgrößen-Diskrepanzen (δ) tendieren, während BCC Mischkristalle kleinere ΔH_{mix} und größere δ zeigen. Bei $\delta > 6,6\%$ ebneten Mischkristalle intermetallischen Verbindungen den Weg. Bei mittleren Werten für ΔH_{mix} und δ kommt es zu einer Mischung von BCC und FCC Mischkristallen [23].

Um das Modell der Phasenbildung zu validieren, wurde die Valenzelektronenkonzentration (VEC) herangezogen. Es ist bekannt, dass die VEC eine kritische Rolle in der Kontrolle der Phasenstabilität spielt und auch bei den Eigenschaften von Legierungen [24].

Mit kleiner werdendem VEC wandelt die Kristallstruktur von FCC zu BCC, dennoch ist es höchst wahrscheinlich, dass die kritische VEC für die FCC-BCC Umwandlung keinen universellen Wert darstellt. So konnten Zhang et. al. in ihren Untersuchungen VEC $<6,8$ nicht bestätigen [23].

Guo et al. haben VEC in verschiedenen HEAs berechnet und sind zu dem Schluss gekommen, dass bei VEC $<6,8$ das BCC Gitter stabilisiert wird und bei VEC >8 FCC Gitter stabiler sind [25].

2.4 Eigenschaften metallischer Werkstoffe

Im festen Zustand sind Metalle kristalline Stoffe und ihre mechanischen Eigenschaften sind wesentlich von dem Gefüge und der Struktur abhängig. Die Atome befinden sich in regelmäßigen und geordneten räumlichen Anordnungen.

Durch Legieren lassen sich physikalische Eigenschaften des Werkstoffes beeinflussen. Beispielsweise kann so der Schmelzpunkt erniedrigt werden, die Härte beeinflusst werden oder aber auch die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden.

Als Beispiel sei hier Stahl genannt, welcher je nach Einsatzzweck unterschiedlich legiert und behandelt wird. Mit Kohlenstoff kann die Härte wesentlich erhöht werden, während die Schweißbarkeit und Kaltverformbarkeit darunter leidet. Zusätze wie Kobalt oder Chrom verbessern beispielsweise die Korrosionsbeständigkeit.

Durch Gefügeänderungen, wie sie bei der Kaltverformung – also unter der Rekristallisationstemperatur – auftreten, kommt es zu einer Zunahme an Festigkeit und Härte.

2.5 Korrosion metallischer Werkstoffe

2.5.1 Allgemeines

Der Begriff Korrosion leitet sich vom lateinischen Wort *corrodere* ab, was soviel bedeutet wie *zersetzen* oder *zerfressen*.

Nach der DIN EN ISO 8044 versteht man unter dem Begriff *eine physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalles, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur* [26].

Korrosion ist ein allgegenwärtiges Thema in der heutigen Industrie und ein immenser Kostenfaktor. Laut einer Studie der NACE International (National Association of Corrosion Engineers) beziffern sich die ökonomischen Auswirkungen von Korrosion weltweit gesehen auf 2,5 Billionen US\$ [27].

2.5.2 Korrosionsarten

Korrosion ist eine örtliche Reaktion zwischen Werkstoff und dem umgebenden Medium oder Medien. Bei der Korrosion wird zwischen drei Arten unterschieden: Elektrochemische Korrosion, chemische Korrosion und metallphysikalische Korrosion. Dies ist zu unterscheiden von Abnutzung durch Verschleiß, also durch Erosion, Abrasion, Kavitation etc.

2.5.2.1 Elektrochemische Korrosion

Die grundlegenden Reaktionen, die bei einer elektrochemischen Korrosion ablaufen, sind Redox-Reaktionen. Die Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Metall stellt hierbei jene Stelle dar, an der Reaktionen und die Übertragung der Elektronen stattfinden. Somit wird das Metall zur Elektrode. Man unterscheidet hier zwischen Anode, an der anodische Reaktionen verlaufen und zwischen Kathode, an der kathodische Reaktionen ablaufen, siehe auch Abbildung 4.

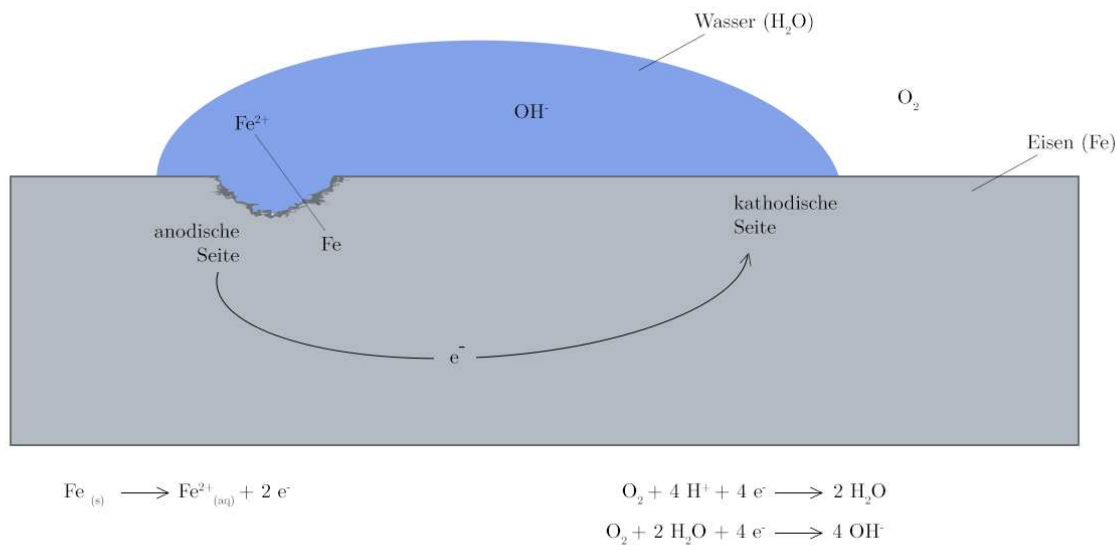


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Korrosion am Beispiel von Eisen (Fe) und Wasser (H₂O)

Die Korrosion eines Metalls kann thermodynamisch anhand des elektrochemischen Potentials erklärt werden, wobei hier der thermodynamische Gleichgewichtszustand des Systems bestimmt wird. Um Aussagen über die Korrosionsgeschwindigkeit treffen zu können, muss der Korrosionsstrom betrachtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich in Folge als Strom ausdrücken und entspricht den Elektronen/Zeit.

2.5.2.2 Chemische Korrosion

Grundsätzlich sind chemische Korrosionen eher selten. Von chemischer Korrosion ist die Rede, wenn beispielsweise Aluminium oder Magnesium mit Halogen-Kohlenwasserstoffe reagieren. Glas und Keramiken in Alkalien oder auch die Reaktion von Kunststoffen in organischen Lösemitteln zählen ebenfalls zur chemischen Korrosion. Bei chemischen Korrosionen treten keine elektrische Ströme auf [28].

2.5.2.3 Metallphysikalische Korrosion

Ein Beispiel für die metallphysikalische Korrosion ist die Versprödung des Werkstoffes durch Wasserstoff-Absorption. Ebenso zählt das Eindiffundieren von Metallen – wie beispielsweise Cadmium oder Quecksilber – in Korngrenzen mit anschließender Schädigung zur metallphysikalischen Korrosion [28].

2.5.3 Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe

Die in diesem Abschnitt geschilderten Erkenntnisse des Korrosionsverhaltens geschieht zum überwiegenden Teil in Anlehnung an folgende Literatur: [29] und [28].

2.5.3.1 Stahl bzw. Eisen

Eisen bzw. niedriglegierte Stähle besitzen sehr ähnliche elektrochemische Eigenschaften. Eisen ist ein weit verbreiteter Werkstoff in der Industrie, weshalb die Problematik der Korrosion eine große Herausforderung darstellt.

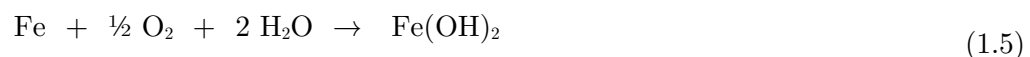
Bei Eisen unterscheidet man zwischen der Wasserstoffkorrosion und der Sauerstoffkorrosion.

Im ersten Fall entziehen Protonen Elektronen des Eisens. Da Eisen unedler als Wasserstoff ist geht es in Form Fe^{2+} - Ionen nach Gleichung (1.1) unter Entwicklung von Wasserstoff nach Gleichung (1.2) in Lösung.

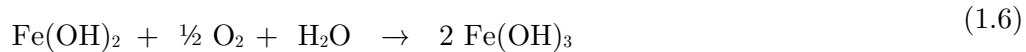


Die Sauerstoffkorrosion tritt wesentlich häufiger als die zuvor beschriebene Wasserstoffkorrosion auf. Dies ist auf die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff in der Elektrolytlösung (bspw. H_2SO_4) zurückzuführen. An der Anode verläuft wieder die Reaktion nach Gleichung (1.1).

An der Kathode findet der Abbau des Sauerstoffs nach Gleichung (1.4) statt. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist proportional zur Sauerstoffkonzentration in der Lösung. Während Sauerstoff verbraucht wird steigt die Alkalität nach Gleichung (1.5).



Bei Gleichung (1.5) handelt es sich um die Vorstufe von Rost. Durch weiteren gelösten Sauerstoff bildet sich nach Gleichung (1.6) Eisen(III)-hydroxid, welches ausfällt und durch Umwandlung zu FeO(OH) Rost bildet.



2.5.3.2 Korrosion von Legierungen

Das Korrosionsverhalten von Legierungen (konventionelle Legierungen, Superlegierungen oder Multikomponenten-Legierungen) kann nicht allgemein beschrieben werden und ist komplexer als jenes reiner Metalle.

Die Korrosionsbeständigkeit von Legierungen hängt direkt mit den Anteilen der Legierungselemente zusammen. Verglichen mit reinen Metallen können die Legierungselemente das Korrosionsverhalten positiv, als auch negativ beeinflussen.

Als Beispiel für eine Korrosionsverhalten-bestimmende Eigenschaft soll die Passivität genannt werden. Die passiven Eigenschaften einer Komponente können einen Einfluss auf die ganze Legierung haben. Dies nutzt man beispielsweise in legierten Stählen durch Zusatz von Chrom, Nickel etc.

Im Abschnitt 2.5.4 wird auf verschiedene Maßnahmen und Methoden eingegangen, die helfen sollen, den Werkstoff vor Korrosion zu schützen.

2.5.4 Korrosionsschutz

2.5.4.1 Oberflächenbehandlung

Oberflächenbehandlungen sind eine Möglichkeit die Lebensdauer metallischer Werkstoffe zu erhöhen. Hierbei kommen oft Beschichtungen zum Einsatz, die je nach Verwendungszweck unterschiedlich ausfallen können.

Man unterscheidet zwischen organischen Beschichtungen (bspw. Kunststoffüberzug), anorganischen Beschichtungen (bspw. Eloxieren von Aluminium) oder auch metallischen Beschichtungen (bspw. Feuerverzinken).

2.5.4.2 Kathodischer Schutz

Beim kathodischen Korrosionsschutz fungieren oft unedlere Materialien als sogenannte Opferanoden. Diese sind mit dem zu schützenden Metall leitend verbunden, lösen sich bevorzugt auf und ermöglichen so eine längere Lebensdauer des zu schützenden Werkstoffes. Als klassische Beispiele für Opferanoden sind hier Magnesium bei Warmwasserspeichern (Boiler) oder Zink an Schiffsrümpfen zu erwähnen.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das zu schützende Objekt mithilfe eines Fremdstromes als Kathode geschaltet wird. Hierbei wird mithilfe einer äußeren Gleichspannungsquelle dem Werkstück ein Potential aufgezwungen, sodass eine Bildung von Metallionen unterdrückt wird [30].

2.5.4.3 Anodischer Schutz

Durch Passivschichten auf der Oberfläche sind beispielsweise Chrom oder diverse Legierungen korrosionsbeständig. Der anodische Korrosionsschutz ist bei passivierbaren Werkstoffen anwendbar, wenn der passive Zustand nicht stabil über die Nutzungszeit erreicht bzw. aufrechterhalten werden kann. Der anodische Strom polarisiert die Metalloberfläche in den Passivbereich. Genutzt wird das Verfahren, wenn eine zeitliche, bzw. örtliche Aktivierung nicht ausgeschlossen werden kann. Um dies zu verhindern erzwingt ein anodischer Strom – der als Stromimpuls eingespeist werden kann – die Rückkehr in den passiven Zustand [28].

2.5.5 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Die meisten Korrosionsvorgänge verlaufen nach einem elektrochemischen Mechanismus. Aus diesem Grund bieten elektrochemische Korrosionsuntersuchungen vielfältige Möglichkeiten, Zusammenhänge zwischen Korrosion und Elektrochemie aufzuklären.

2.5.5.1 Stromdichte-Potential-Kurven

Stromdichte-Potential-Kurven eines zu untersuchenden metallischen Werkstoffes, charakterisieren Abläufe von elektrochemischen Prozessen in einem System, bestehend aus Elektrolyten und Elektrode. Damit sind diese Kurven wichtige, experimentelle Hilfsmittel zur Aufklärung der Kinetik von Korrosionsvorgängen, zur Untersuchung der Deckschichtbildung und zur Ermittlung von kritischen Werten, wie zum Beispiel das Lochkorrosionspotential, das Durchbruchpotential von Passivschichten etc.

Abbildung 5 stellt ein Beispiel einer Stromdichte-Potenzialkurve eines passivierbaren Metalls dar.

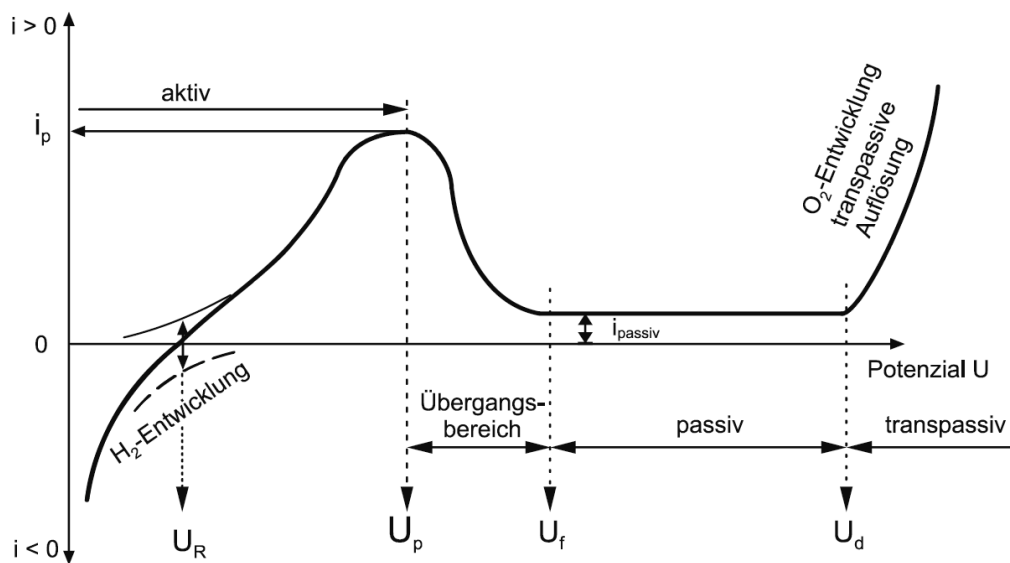


Abbildung 5: Stromdichte-Potenzial-Kurve eines passivierbaren Werkstoffes [30]

Am Ruhepotential U_R - auch freies Korrosionspotential genannt - stehen kathodische und anodische Teilprozesse im Gleichgewicht, folglich ist der Betrag der Stromdichte gleich Null. Über diesem Potential dominiert die anodische Teilreaktion, bei der das Metall aufgelöst wird. Dies geht mit einer Erhöhung des Korrosionsstromes einher.

Hat man nun einen passivierbaren Werkstoff, so wird ab dem Passivierungspotential U_p und dem Maximalwert der Stromdichte i_p ein Übergangsbereich erreicht, in dem der Aktivbereich in den Passivbereich übergeht und sich die Passivschicht ausbildet. Diese Passivschicht behindert die Metallauflösung, wodurch die Stromdichte bei steigendem Potential abnimmt. Nach vollständiger Ausbildung der Passivschicht liegt eine Stromdichte i_{passiv} vor. U_d ist das sogenannte Durchbruchpotential, ab dem der transpassive Bereich beginnt, wo die Passivschicht nicht mehr stabil ist [30].

2.5.5.2 Potentialmessungen

Bei der Potentialmessung handelt es sich um eine Korrosionsuntersuchung ohne äußere Stromquelle. Die Bestimmung des freien Korrosionspotentials von Werkstoff/Medium Systemen gehört zu den wichtigsten Potentialmessungen. Hierbei wird die Spannung zwischen der korrodierten Probe und einer Bezugselektrode mit einem hohen Eingangswiderstand gemessen.

Der Eingangswiderstand sollte hierbei mindestens 10^{10} Ohm betragen. Bei homogenen Mischelektroden hingegen genügt es eine Bezugselektrode in das Medium einzutauchen, um das Ruhepotential bestimmen zu können [28].

2.5.5.3 Elektrochemische Impedanzspektrometrie

Impedanzmessungen eignen sich zur Untersuchung von Adsorptionsvorgängen und deren Kinetik an Metallen. Bei der Impedanzspektrometrie handelt sich um eine Wechselstrommethode. Besondere Bedeutung hat diese Methode bei der Untersuchung von Korrosionsvorgängen an Oberflächen mit Inhibitoren oder Deckschichten.

Dem zu untersuchenden System wird unter potentiostatischer Kontrolle eine sinusförmige Störung mit kleinen Amplituden aufgegeben und die Messung als Funktion der Frequenz der Störung aufgezeichnet. Weiters muss ein geeignetes Reaktionsmodell für das zu untersuchende Korrosionssystem erstellt werden. Die Auswertung erfolgt schließlich durch Vergleich und Anpassung, der Transferfunktionen an die experimentellen Messdaten.

2.5.5.4 Korrosionsuntersuchungen Literaturrecherche

Nachfolgend sollen Korrosionsaspekte verschiedener Legierungen bzw. Hartmetallbinder diskutiert werden.

Qui et al. diskutieren in [31] den Effekt von Legierungsbestandteilen auf die Korrosion in Multikomponentenlegierungen. Abbildung 6 zeigt den Effekt der Variation von Nickel-Anteilen in einem $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ – System. Es wurde gezeigt, dass der equiatomare Anteil ($x=1$; $\text{Ni}_{1,0}$) an Nickel in der Legierung zu den geringsten Stromdichten führte. Die Legierung war also korrosionsbeständiger als die ebenfalls getesteten Legierungen mit geringeren bzw. höheren Nickel-Anteilen.

Der Effekt von unterschiedlichen Kupfer-Anteilen in einem FeCoNiCrCu_x – System wurde von Hsu et al. in [32] diskutiert. Wie Abbildung 7 zeigt, hat eine Erhöhung des Kupfer-Anteils in der Legierung eine Verschiebung zu höheren Stromdichten zur Folge, die Korrosionsbeständigkeit des Systems wird mit der Erhöhung des Kupfer-Anteils also schlechter.

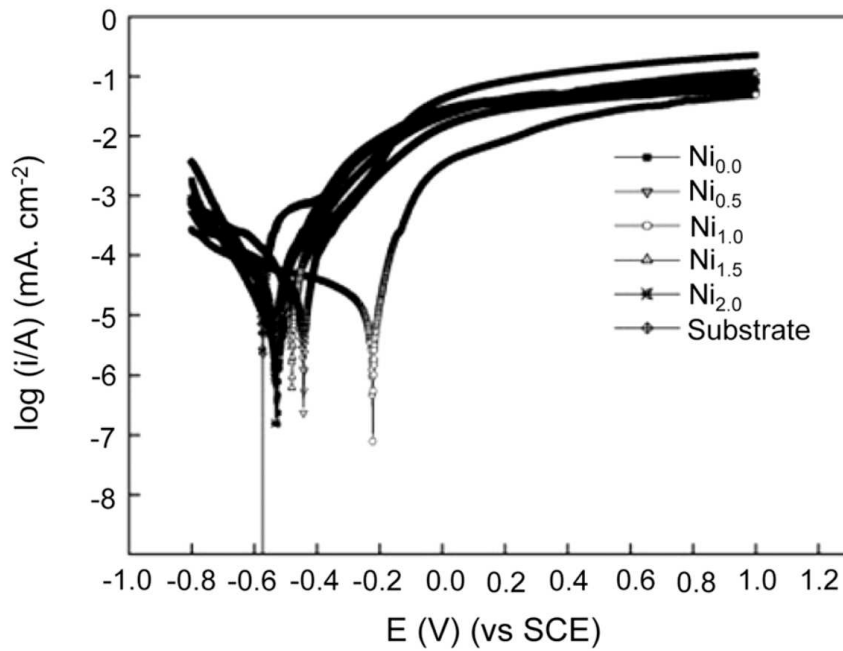


Abbildung 6: Stromdichte-Potential-Kurven für ein $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ – System [31]

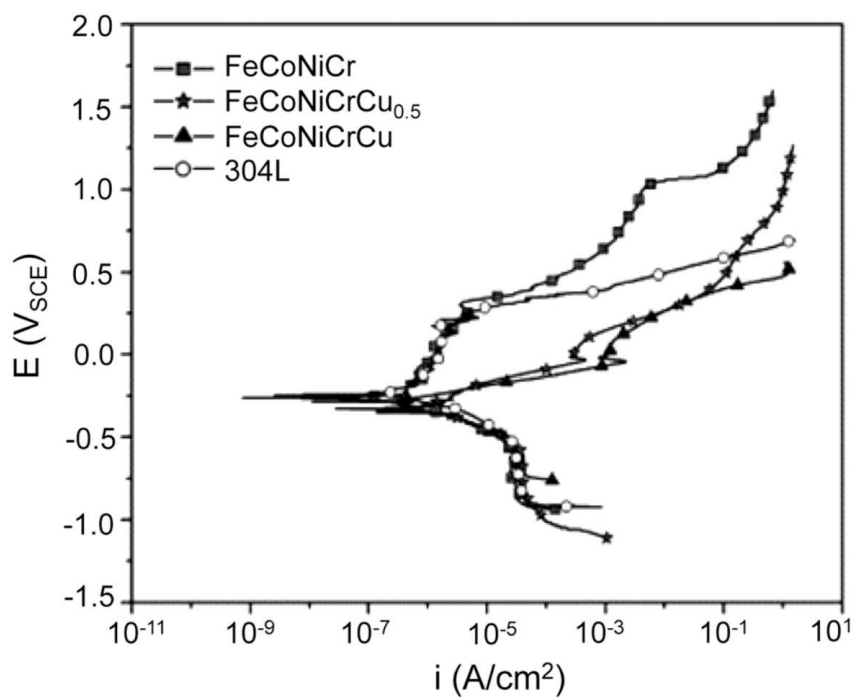


Abbildung 7: Stromdichte-Potential-Kurven für ein FeCoNiCrCu_x – System [32]

In Hartmetallsystemen spielt das Korrosionsverhalten eine entscheidende Rolle, wenn es um die Materialperformance geht.

Human und Exner zeigen in [33] mittels elektrochemischen Messungen, dass der Anteil an Co-Binder einen deutlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit des Hartmetalls hat. Abbildung 8 zeigt klar, dass der erhöhte Binderanteil mit einer Erhöhung der Stromdichten einhergeht. Der höhere Binderanteil hat also zur Folge, dass der Werkstoff weniger korrosionsbeständig ist.

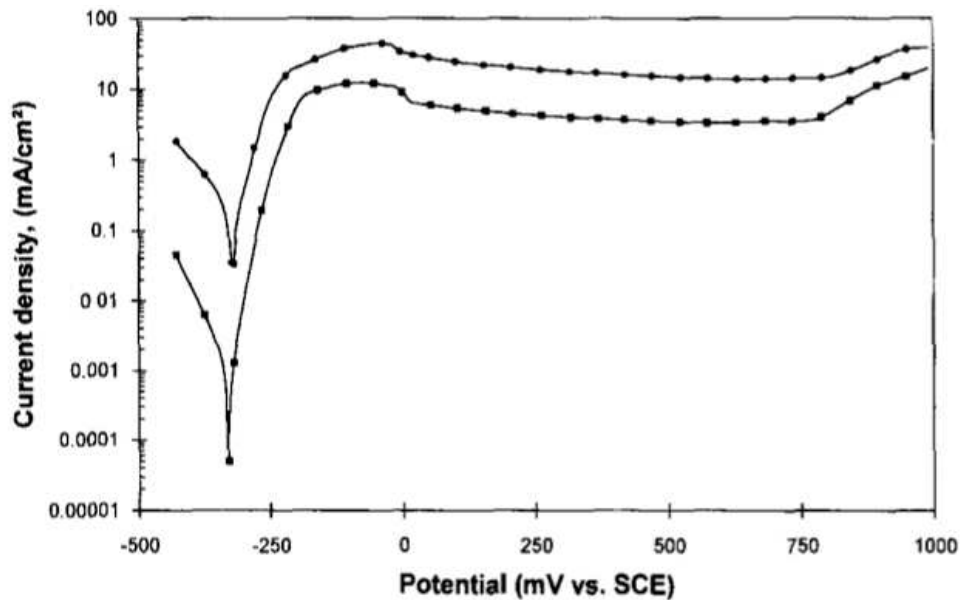


Abbildung 8: Stromdichte-Potential-Kurven für WC-Co Hartmetall mit unterschiedlichen Binderanteilen. (■) mit 6wt% Binderanteil und (●) mit 17 wt% Binderanteil [33]

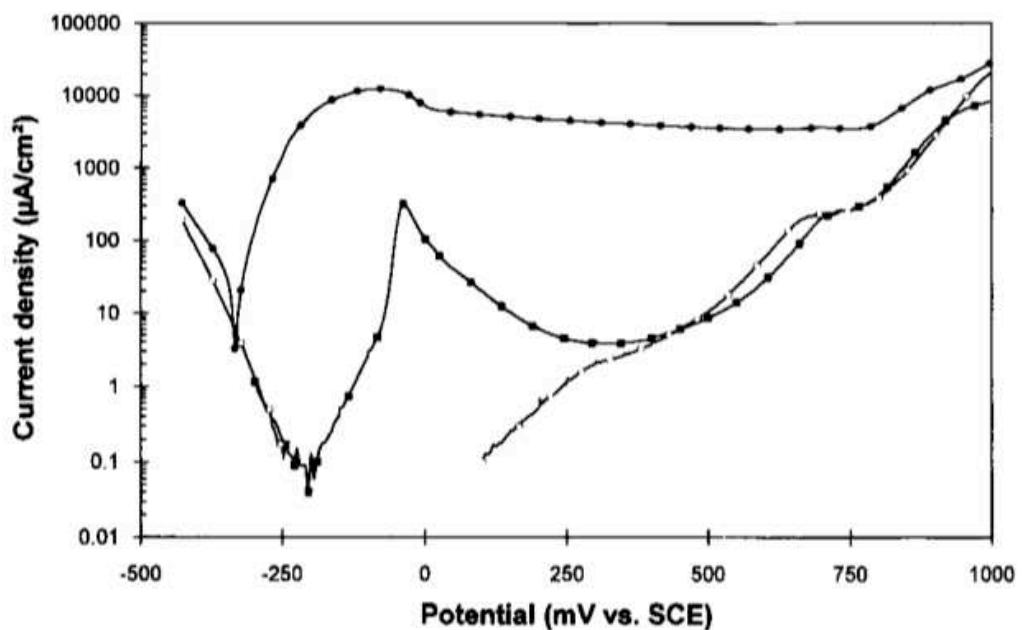


Abbildung 9: Stromdichte-Potential-Kurven für Hartmetall mit Nickel basiertem Binder (■), konventionellem WC-Co Hartmetall (●) und reinem WC (○) [33]

In Abbildung 9 wird das Polarisationsverhalten eines Hartmetalls mit Nickel-Binder einem konventionellen Hartmetall mit Kobalt-Binder und reinem WC gegenübergestellt. Zunächst kann man erkennen, dass sich die Korrosionspotentiale des Nickel-Binder Hartmetalls ($\sim -200\text{mV}$) und des WC-Co ($\sim -330\text{mV}$) wesentlich unterscheiden. Verglichen mit WC-Co fällt beim Nickel-Binder Hartmetall auf, dass zunächst die Stromdichte mit steigendem Potential exponentiell ansteigt ehe das Passivierungspotential erreicht wird und die Stromdichte stark abfällt. Bei Potentialen über 300mV steigt die Stromdichte allmählich wieder an und gleicht sich dem Polarisationsverhalten von reinem WC an. Die Autoren zeigen, dass Korrosion im Hartmetall fast ausschließlich durch die Binderphase erklärt werden kann. Durch die Substitution des Bindermaterials durch einen Nickel basierten Binder wurde die Stromdichte drastisch reduziert [33].

Während es ausreichend Literatur für die Effekte einzelner Elemente auf das Korrosionsverhalten einer Legierung gibt, findet sich wenig zum allgemeinen Korrosionsverhalten von Legierungen. Insbesondere das Korrosionsverhalten bei der Erhöhung der Elemente in einem HEA stellt einen interessanten Punkt, den es zu untersuchen gilt, dar.

Auch diese Arbeit beschäftigt sich in Folge dessen mit dem Effekt verschiedener Legierungselemente und deren Anzahl auf die Korrosionsbeständigkeit von High-Entropy-Alloys.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit setzt sich zusammen aus der Herstellung und Eigenschaften von HEAs. Die Auswahl der herzustellenden Legierungen erfolgt einerseits durch die vorhandene Literatur und durch eigene Überlegungen. Mittels Thermo-Calc – einer Software der gleichnamigen Firma, welche auf der CALPHAD Datenbank basiert – sollen theoretische Berechnungen mit den zur Auswahl herangezogenen HEAs durchgeführt werden. Ziel dieser thermodynamischen Berechnungen ist es, die theoretischen – bei der Herstellung zu bildenden - Phasen zu bestimmen, sowie Parameter der Herstellung, wie zum Beispiel der Temperatur ableiten zu können.

Diese theoretischen ermittelten Phasen sollen dann mit den hergestellten Proben – unter Zuhilfenahme von Metallographie, LOM, REM, EDX, DTA sowie XRD experimentell bestimmt und überprüft werden. Weiters sollen auch Eigenschaften der hergestellten Legierungen experimentell bestimmt werden. Härte aber auch die Korrosionsbeständigkeit sind hierbei von Interesse.

In dieser Arbeit soll eine Erkenntnis dessen erarbeitet werden, wie die Zugabe von Elementen zu einem Grundgerüst (CoNiFe) die Eigenschaften der Gesamtlegierung beeinflussen. Es soll auch untersucht werden, wie gut die theoretisch berechneten Phasen mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Mittels Stromdichte-Potential-Kurven sollen die hergestellten HEAs untersucht werden und gezeigt werden, wie weitere Elemente die Korrosionseigenschaften der Legierungen beeinflussen.

3.2 Übersicht der Proben

3.2.1 HEA-Legierungssysteme

In dieser Arbeit wurden acht HEAs bzw. Multikomponentenlegierungen hergestellt. Obwohl zuvor im Punkt 2.2.1 Definition von Yeh et al. beschrieben, lautet die Definition für ein HEA, dass dieses aus mindestens 5 Elementen besteht, und jedes einen Atomanteil von 5% bis 35% aufweisen muss und diese equimolaren oder nahezu-equimolaren Zusammensetzungen vorliegen. In dieser Arbeit wird jedoch auch bei Legierungen mit einer niedrigeren Anzahl an Elementen von einem HEA gesprochen werden.

Die nachfolgenden Tabellen listen die HEAs auf, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Tabelle 1 zeigt die ersten vier Legierungen A1-A4 und Tabelle 2 beinhaltet A5-A8.

Tabelle 1: Auflistung der HEAs A1-A4 und deren Soll-Zusammensetzungen

HEA	Zusammensetzung	at%	wt%	Formel
A1	Co	33,33	33,97	CoNiFe
	Ni	33,33	33,83	
	Fe	33,33	32,19	
A2	Co	25,00	26,14	CoNiFeCr
	Ni	25,00	26,03	
	Fe	25,00	24,77	
	Cr	25,00	23,06	
A3	Co	20,00	20,39	CoNiFeCrCu
	Ni	20,00	20,31	
	Fe	20,00	19,32	
	Cr	20,00	17,99	
	Cu	20,00	21,99	
A4	Co	16,67	18,65	CoNiFeCrCuAl
	Ni	16,67	18,57	
	Fe	16,67	17,67	
	Cr	16,67	16,45	
	Cu	16,67	20,11	
	Al	16,67	8,54	

Die HEAs A1 bis A4 sind equiatomar hergestellt worden, also zu jeweils gleichen Atom-Anteilen pro Element, bezogen auf den hergestellten Bulk an Pulver, zu je 30 Gramm. Wie man erkennen kann, wird mit drei Elementen – Kobalt, Nickel und Eisen – begonnen und mit jeder neuen Legierung ein weiteres Element beigefügt. Bei A4 sind es dann sechs Elemente an der Zahl (CoNiFeCrCuAl).

Tabelle 2: Auflistung der HEAs A5-A8 und deren Soll-Zusammensetzungen

HEA	Zusammensetzung	at%	wt%	Formel
A5	Co	25,00	24,86	CoNiFeCu
	Ni	25,00	24,76	
	Fe	25,00	23,56	
	Cu	25,00	26,81	
A6	Co	29,67	30,58	CoNiFe10wt%Cr
	Ni	29,67	30,45	
	Fe	29,67	28,97	
	Cr	11,00	10,00	
A7	Co	22,19	22,38	CoNiFe10wt%CrCu
	Ni	22,19	22,29	
	Fe	22,19	21,21	
	Cr	11,24	10,00	
	Cu	22,19	24,13	
A8	Co	18,18	19,48	CoNiFeCrCuAl _{0,5}
	Ni	18,18	19,40	
	Fe	18,18	18,46	
	Cr	18,18	17,19	
	Cu	18,18	21,01	
	Al	9,09	4,46	

In dieser Tabelle ist A5 in Anlehnung an das HEA A2 ebenfalls mit vier Elementen bestückt, jedoch wurde Chrom gegen Kupfer ausgetauscht.

A6 entspricht wiederum A2, allerdings ist der Chrom-Gehalt mit 10 wt% festgesetzt, während die restlichen Elemente equiatomar gehalten sind.

Bei A7 ist der Chrom-Gehalt ebenfalls mit 10 wt% festgesetzt, während die restlichen Elemente – Kobalt, Nickel, Eisen und Kupfer – equiatomar beigesetzt sind.

Bei dem letzten HEA – A8 – sind es analog zu A4 sechs Elemente, also Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Kupfer und Aluminium, wobei Aluminium hier zur Hälfte equiatomar eingewogen wird.

3.2.2 Referenzproben für Korrosionstests

Tabelle 3 listet die Referenzproben auf, die zusätzlich zu den HEAs A1 bis A8 hergestellt wurden. Diese sollen dazu dienen, Vergleiche in der Korrosionsbeständigkeit aufstellen zu können.

Tabelle 3: Referenzproben für Korrosionstests, hergestellt durch Induktionsschmelzen

Probe	Zusammensetzung (wt%)
B1	100Co
B2	100Ni
B3	85Co15Cr
B4	85Ni15Cr

Diese wurden mit derselben Herstellungsmethode – also durch Schmelzen mit Induktionsofen unter Argon – hergestellt. Während die Metallpulver für B3 und B4 ebenso im TURBULA®-Mischer homogenisiert wurden (siehe Kapitel 3.4), entfiel dieser Homogenisierungsschritt beim reinen Kobalt (B1) und Nickel (B2) selbsterklärend.

3.3 Thermo-Calc Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden mit dem Computerprogramm Thermo-Calc (Thermo-Calc AB) erstellt. Hierbei handelt es sich um ein Simulationsprogramm in der Forschung zur Berechnung thermophysikalischer Größen, sowie von Phasendiagrammen.

Mithilfe der Datenbank „TCFE9: Steels/Fe-Alloys v9.0“ wurden für die HEAs sogenannte „property diagrams“ – das sind temperaturabhängige Phasendiagramme – berechnet. Mit diesen lässt sich berechnen und abschätzen welche Phasen in der gewünschten Legierung vorhanden sein werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, die Schmelztemperatur der HEAs abschätzen zu können, um so einen Anhaltspunkt zu haben. Für die Berechnungen wurden die Zusammensetzungen der HEAs A1 bis A8 aus Tabelle 1 und Tabelle 2 herangezogen.

Die errechneten Daten sollen sowohl als Abschätzung dienen, sowie zum Vergleich der experimentellen Resultate herangezogen werden, um überprüfen zu können, ob diese mit den theoretischen Daten übereinstimmen.

3.4 Herstellung der HEAs

3.4.1 Verwendete Materialien

Tabelle 4 listet die – für die Herstellung von HEA A1 bis HEA A8 verwendeten – Metallpulver auf:

Tabelle 4: Verwendete Metallpulver samt Hersteller und Korngrößen

Element	Hersteller	Korngröße	CAS-Nr.
Kobalt (Co)	Ceratizit Luxembourg S.á.r.l	CoS 80/5 CoS 160/505	7440-48-4
Nickel (Ni)	Hart Materials Ltd	/	7440-02-0
Eisen (Fe)	Höganäs AB	ASC 100.29	7439-89-6
Chrom (Cr)	Elektrolytchrom	d50 ~50 μm	7440-47-3
Kupfer (Cu)	Ecka Granules GmbH	2,5 – 3 μm	7440-50-8
Aluminium (Al)	Mepura Metallpulver	<400 μm (99,7%)	7429-90-5

3.4.2 Homogenisierung der Pulver

Die Metallpulver aus Tabelle 4 wurden – der zuvor berechneten Einwaage entsprechend – in PE-Gefäße mit Schraubverschluss eingewogen.

Die Pulvergemische bestehen aus unterschiedlichen Elementen mit unterschiedlichen spezifischen Gewichten und Partikelgrößen. Um eine konstante Homogenisierung zu erreichen, wurden diese in den Mischbehältern jeweils für 45 min in einem TURBULA®-Mischer (Willy A. Bachofen AG) homogenisiert. Die Wirksamkeit des Mixers beruht hierbei auf Rotation, Translation und Inversion.

3.4.3 Schmelzen der Pulvermischungen

Nach dem Einwiegen und Homogenisieren der Pulvermischungen wurde ein Teil dieser Mischung – ca. 5g – in einen Korund-Tiegel (Al_2O_3) eingewogen und zum Schmelzen in den Induktionsofen gegeben. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Induktionsofens.

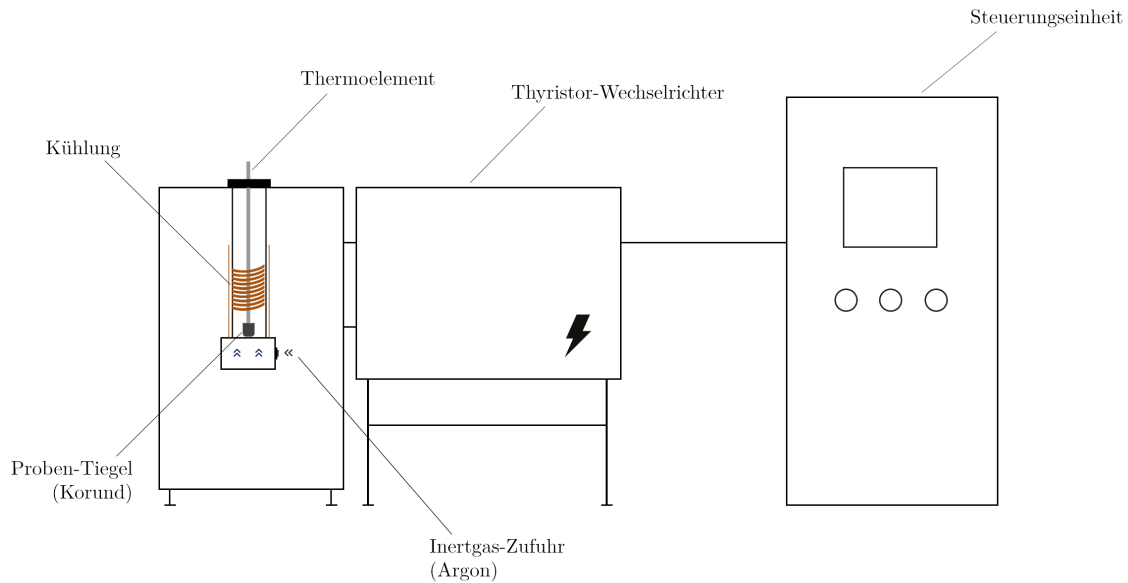


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Induktionsofens zum Schmelzen der Pulvermischungen

Für die Temperaturkontrolle wurde ein Thermoelement (Wolfram-Rhenium mit Molybdän-Mantel) knapp über der Probe platziert, jedoch mit einem gewissen Abstand, um ein Beschlagen und ein Schmelzen der Probe mit dem Thermoelement zu verhindern. Das Thermoelement wird dann per Steckverbindung mit der Steuerungseinheit verbunden. Ab etwa 250°C sind hochschmelzende Metalle wie z.B. Molybdän sehr oxidationsanfällig, weshalb die Nutzung unter Inertgas (beispielsweise Ar) zwingend erforderlich ist.

Der Schmelzvorgang fand – wie schon beschrieben - unter Inertgasatmosphäre (Argon) statt. Dabei wurde die Induktionskammer vor dem Aufheizen für einige Minuten mit Argon durchgespült. Während des Schmelzvorganges wurde weiterhin Argon eingeleitet - bei einem Druck von etwa 1bar.

Die Steuerungseinheit dient zur Einstellung des Temperaturprogramms. Tabelle 5 zeigt das eingestellte Temperaturprogramm.

Tabelle 5: Temperaturprogramm Induktionsofen

	Heizen	Halten	Kühlen
Temperatur (°C)	1500	1500	25
Zeit (min)	20	20	STOPP

Den Thermo-Calc Berechnungen zufolge, ist eine Temperatur von 1500°C hoch genug, um alle Pulvermischungen gänzlich schmelzen zu können, weswegen hauptsächlich bei dieser Temperatur gearbeitet wurde. Es wurden auch Schmelzvorgänge bei etwas niedrigeren Temperaturen aber auch bei 1550°C durchgeführt. Dies wurde aber nicht beibehalten, um sowohl das Thermoelement als auch die Isolierung des Induktionsofens nicht zu überstrapazieren.

Beim Abkühlen wurde kein eigentliches Abkühlprogramm gefahren. Um eine relativ schnelle Abkühlung zu erreichen, wurde nach der Haltedauer, das Programm mittels Steuerungseinheit gestoppt.

3.5 Charakterisierung der Proben

3.5.1 Metallographie

Die geschmolzenen HEA-Ingots wurden mit einer Accutom 5 (Struers GmbH) und einer Diamanttrennscheibe HK6 bei 2700 U/min und einem Vorschub von 0,020 mm/s bzw. 0,025 mm/s zerkleinert. Im Anschluss wurden diese in eine wassergekühlte CitoPress-1 (Struers GmbH) gelegt und mit Bakelit (DuroFast, Struers GmbH) bei 180°C und 250 bar heiß eingebettet. Die Einbettung dient dazu die HEAs metallographisch bearbeiten zu können.

Die nun eingebetteten Proben wurden mit einer Schleif- und Poliermaschine - der TegraPol-31 mit der Dosiereinheit TegraDoser 5 – bearbeitet. Tabelle 6 zeigt das entwickelte Schleif- und Polierprogramm für die HEA-Proben. Nach jedem Schleif- oder Polierschritt wurden die Proben unter Wasser gereinigt und im Ultraschallbad mit Isopropanol für 5min gereinigt.

Tabelle 6: Schleif- und Polierprogramm für HEA-Proben

Schritt	Dauer	Scheibe und Kühlung/Suspension
1. Schleifen	5 min	MD Piano 220 μ m (Struers GmbH); Wasser
2. Polieren	9 min	MD Allegro (Struers GmbH); DiaPro Allegro Diamantsuspension 9 μ m
3. Polieren	5 min	MD Dac (Struers GmbH); DiaPro Dac Diamantsuspension 3 μ m
4. Polieren	15 min	MD Nap (Struers GmbH); DiaDuo Diamantsuspension 1 μ m
5. Polieren	5 min	MD Chem (Struers GmbH); OP-S Suspension (SiO ₂) 50nm

Im Zuge der metallographischen Bearbeitung der Proben stellte sich heraus, dass bessere Resultate generiert werden können, wenn der MD Dac 3 μ m Polierschritt (Schritt 3) weggelassen wird. Stattdessen wurde direkt von 9 μ m (Schritt 2) auf 1 μ m (Schritt 4) umgestiegen. Dieses Verhalten hat sich auch nicht geändert als Programmparameter variiert wurden oder gar eine neue MD Dac Polierplatte verwendet wurde.

Auffällig war weiterhin, dass nach dem Polierschritt mit der OP-S Suspension eine sehr leichte Ätzung vorhanden ist. Leider werden die Inhaltsstoffe der Poliersuspension seitens des Herstellers Struers GmbH nicht vollständig deklariert, um die Ursache hierfür näher beleuchten zu können. Ein Test ergab allerdings, dass die Suspension basisch ist.

3.5.2 Ätzversuche

Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurden eine Reihe von Ätzversuchen durchgeführt und verschiedene Ätzmittel hergestellt, um deren Wirkung auf die HEAs zu untersuchen. Abbildung 11 zeigt die hergestellten Ätzlösungen Kalling's No. 2 und Marble's Reagent.

Kalling's No. 2: CuCl (5g), HCl (100ml), Ethanol (100ml) [34]

Marble's Reagent: CuSO₄ (10g), HCl (50ml), H₂O (50ml) [34]:

Ralph's Reagent: H₂O (100ml), Methanol (200ml), HCl (100ml), CuCl₂ (2g), FeCl₂ (7g), HNO₃ (5ml) [35]



Abbildung 11: Hergestellte Ätzlösungen Kalling's No.2 und Marble's Reagent

Die Ätzung von HEAs gestaltete sich schwieriger als ursprünglich angenommen. Im Vergleich zu Hartmetallen, bei denen man die Carbide sehr gut anätzen kann und somit ein visuell brauchbares und interpretierbares Ergebnis bekommt – ist es bei HEAs mit vielen verschiedenen Elementen nicht ganz trivial. Die zufriedenstellendsten Ergebnisse wurden mit Marble's Reagent und Ralph's Reagent – bei einer Ätzdauer von 45 Sekunden – erzielt.

3.5.3 Lichtmikroskopie

Die polierten und geätzten HEAs wurden am Lichtmikroskop Olympus GX51 (Olympus Europa SE & Co. KG) untersucht und unter Zuhilfenahme der Olympus Image Analysis Software bei verschiedenen Vergrößerungen fotografiert. Ziel war es auch hier, mithilfe der Ätzungen, verschiedene Phasen sichtbar zu machen und unterscheiden zu können.

3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die polierten und ungeätzten Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) – FEI Quanta 200 (FEI Company, nun Thermo Fisher Scientific Inc.) – in Kombination eines angeschlossenen EDX-Moduls – Edax Octane Pro (Edax, Ametek Inc.) – untersucht.

Hierzu wurden die zuvor präparierten Proben in den metallischen Probenhalter gebracht und mit einem Kupferband kontaktiert. Anschließend wurde ein Vakuum (HV) angelegt

und eine Spannung von 20 kV – 25 kV angelegt. Die HEAs wurden ausschließlich mittels rückgestreuter Elektronen, also unter Zuhilfenahme eines BSE - Detektors, untersucht. Für die Aufnahme von Bildern der HEAs wurde eine „Spot-Size“ von 3 – 5 verwendet und je nach Probe unterschiedliche Vergrößerungen abgebildet.

Um Phasenzusammensetzungen quantifizieren zu können wurden sogenannte Punkt- und Flächenanalysen durchgeführt. Mit diesen ist es möglich qualitative und quantitative Aussagen hinsichtlich der unterschiedlichen Elementzusammensetzung der einzelnen Phasen zu treffen. Mit diesen Werten wiederum kann die theoretisch berechnete und eingewogene Zusammensetzung der HEAs mit den experimentellen, echten Werten verglichen werden.

3.5.5 Röntgendiffraktometrie

Als weitere Charakterisierungsmethode wurden die HEAs ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Ziel war es hier die Phasen besser zuordnen zu können indem die dazugehörigen – in der jeweiligen Probe befindlichen – Kristallstrukturen analysiert werden.

Für die Röntgendiffraktionsmessungen wurde das Empyrean PANalytical Θ - Θ Diffraktometer (PANalytical B.V.) verwendet, dessen Charakteristika nachfolgend aufgelistet sind:

- Geometrie: Θ / Θ - Diffraktometer
- Parallelstrahlgeometrie (Spiegel; Cu($K_{\alpha 1,2}$)), Channel-Cut Monochromator (Cu $K_{\alpha 1}$), GID; Kapillar- /Reflexions- und Transmissionsgeometrie
- Anode: Cu – Röntgenquelle
- Strahlgrößen: variable Strahlblenden (primär/sekundär automatisch)
- Reflektometeraufsatz
- Detektor: PIXCel 3D Halbleiterdetektor

Die zuvor geschliffenen und polierten HEA-Proben wurden mittels Plastilins am Probenträger der Röntgendiffraktometers angebracht und von 20° bis 100°, bei einer Schrittweite von 0,0286° gemessen.

Die gemessenen Proben wurden im Anschluss mittels der Software HighScore (Malvern Panalytical Ltd) ausgewertet.

3.5.6 Thermische Analyse

Eine thermische Analyse der HEAs wurde durchgeführt, um den realen Schmelzpunkt der Proben zu bestimmen. Diese können dann mit den zuvor mittels Thermo-Calc berechneten Daten verglichen werden.

Die Messungen wurden auf dem Netzsch STA 449C (NETZSCH-Gerätebau GmbH) mit TASC 414/4 Controller durchgeführt.

Hierfür wurden etwa 0,5 bis 1 g – der zuvor im Induktionsofen aufgeschmolzenen – HEAs in einen tarierten Korundtiegel gegeben.

Diese wurden anschließend unter Inertgasatmosphäre (Argon) aufgeheizt, währenddessen das Messsignal der Thermoanalyse aufgezeichnet wird. Die exportierten Messdaten können dann mittels der Software Netzsch Proteus ausgewertet werden.

Abbildung 12 zeigt eine grafische Darstellung des – für die DTA Messungen – eingestellten Heizprogramms.

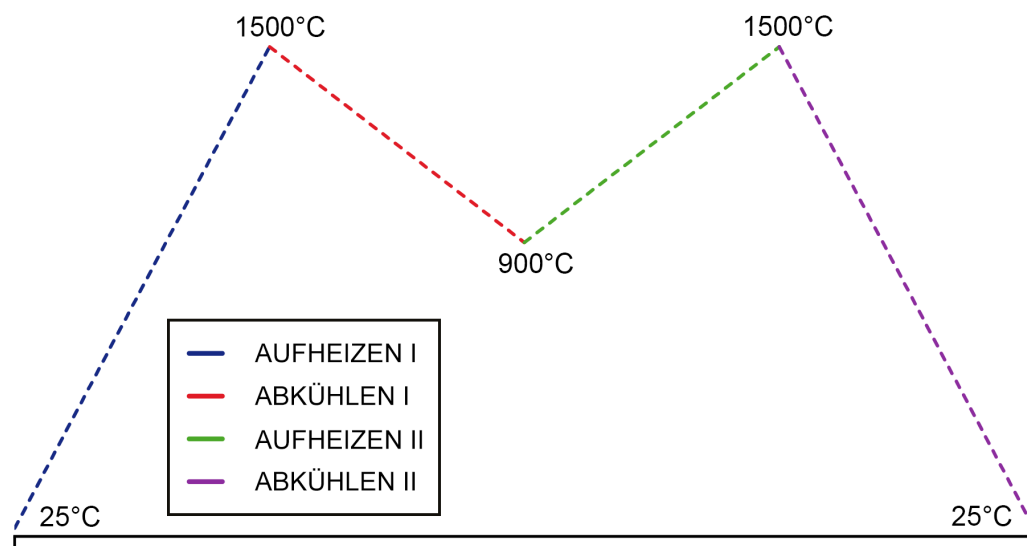


Abbildung 12: Gefährliches Heizprogramm für DTA-Messungen

3.5.7 Härtebestimmung nach Vickers

3.5.7.1 Makrohärte

Um die Härtebestimmung nach Vickers durchzuführen wurde das Gerät EMCO Test M4U-025 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH) verwendet. Tabelle 7 listet die Kalibrierwerte des für die Härteeindrücke (HV5 und HV30) verwendeten Prüfdiamanten auf.

Tabelle 7: Kalibrierwerte des Prüfdiamanten für Vickers-Härtebestimmung

Mittlerer Winkel zwischen gegenüberliegenden Flächen	136° 9'
Länge der Schnittlinie	< 0,0015 mm
Mittlerer Zapfendurchmesser	6,345 mm
Mittlere Achsenabweichung	7'

Die Härteeindrücke wurden mit Prüfgewichten von 5 kg (HV5), sowie mit 30 kg (HV30) gemacht. Je Probe wurden hierbei fünf Eindrücke gemacht.

Da die prüfmaschineninterne Messung der Diagonalen analog und somit nicht sehr genau ist, wurden diese mit dem Lichtmikroskop Olympus GX51 ausgemessen, um dann unter Zuhilfenahme von Formel 6 die Härte der HEAs berechnen zu können.

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{d^2} \quad \text{mit} \quad d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

F... Kraft die für den Eindruck aufgewendet wurde (N)

d_i... Diagonalenlänge (mm)

Formel 6: Berechnung der Härte nach Vickers

3.5.7.2 Mikrohärte

Während die Makrohärte einen Überblick über die ganze Probe geben soll, wurde bei den HEAs A4 und A8 zusätzlich die Mikrohärte untersucht, da diese viele Phasen aufweisen. Die Mikrohärte wurde mit dem halbautomatischen Härteprüfgerät ecoHARD XM 1270 A (AHOTEC e.K.) durchgeführt. Mit HV 0,05 bei einer Vergrößerung von 500 x bis 1000 x wurden in der Probenmatrix wie auch in den Dendriten je drei Härteeindrücke gemacht.

3.6 Elektrochemische Korrosionstests

Als weitere Charakterisierungsmethode wurde die elektrochemische Korrosionsstabilität der HEAs untersucht. Dies wurde mithilfe von Stromdichte-Potential-Kurven realisiert. Als Elektrolyt wurde Schwefelsäure verwendet.

Bevor die Messungen mit der im Punkt 3.6.1 beschriebenen Anordnung, gemessen werden konnten, mussten die Proben entsprechend präpariert werden. Hierzu wurden aus den HEA-Ingots rechteckige Stücke geschnitten. Der Grund hierfür war, dass bei rechteckig ausgeschnittenen Proben, die anschließende Flächenbestimmung entsprechend einfach ausfällt. Nun musste ein leitfähiger Draht an dieses Stück kontaktiert werden. Hierzu wurde ein Kupferdraht gewählt. Erste Versuche mittels Punktschweißen, hatten zur Folge, dass die ganzen HEA-Stücke unbrauchbar wurden, da die große Hitze auf einer sehr kleinen Fläche die Zerstörung der Proben zur Folge hatte. Deshalb wurde der Kupferdraht mittels Weichlötens an die Proben angebracht.

Die Probe und der angebrachte Draht wurden anschließend in ein Glasrohr gesteckt und das Ganze dann über Nacht mit der Hilfe von Kalteinbettmittel eingebettet. Mit manuellem Schleifen und Polieren wurde schließlich die Probenfläche freigelegt. Abbildung 13 zeigt die fertig präparierten Proben für die nachfolgenden Korrosionstests.

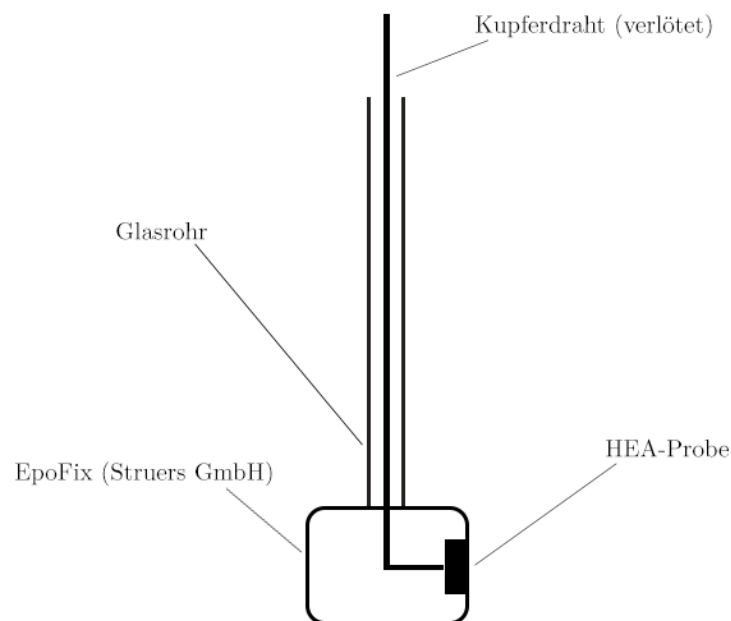


Abbildung 13: Präparierte HEA-Proben für Korrosionsmessungen (Arbeitselektrode)

3.6.1 Beschreibung der Messanordnung

Die in dieser Arbeit besprochenen Stromdichte-Potential-Kurven wurden mit der in Abbildung 14 skizzierten experimentellen Anordnung aufgenommen. Die Arbeitselektrode, die das zu messende HEA beinhaltet, sowie die Gegenelektrode sind eingetaucht in einen Elektrolyten und sind mit einem Potentiostaten Interface 1000 (Gamry Instruments Inc.) verbunden. Eine $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{ges.}}$ Bezugselektrode ist über eine Salzbrücke mit der Messzelle verbunden. Zusätzlich ist die Referenzelektrode mit der Arbeitselektrode gekoppelt. Da die Messungen gegen eine $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{ges.}}$ Bezugselektrode gemessen wurden, müssen die Spannungen im direkten Vergleich mit der Normal-Wasserstoff-Elektrode umgerechnet werden (Formel 7).

$$E_{NHE} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{ges.}}} + 0,179$$

Formel 7: Umrechnung der gemessenen Potentiale zur Normal-Wasserstoff-Elektrode

Die Salzbrücke ist so realisiert, dass der Inhalt jederzeit neu befüllt werden kann und etwaige Luftbläschen entfernt werden können. Der Ionenleiter ist aus einem entflochtenem, dünnen Naturfaser-Seil und ist fähig den Elektrolyten aufzunehmen. Es wurde vor den Messungen die Beständigkeit des Ionenleiters in der 5% Schwefelsäure getestet – es zeigten sich keine unmittelbaren Zerfallserscheinungen.

Die Messung ist störanfällig. So kann Sauerstoff im Elektrolyten für verfälschte Ergebnisse sorgen. Auch ein rigoreses Rühren ist notwendig, um zu verhindern, dass es zu einem „Ionenstau“ an der Elektrodenfläche kommt und in weiterer Folge das Messergebnis verfälscht wird.

Um diesen potenziellen Störfaktoren zu entgegnen, wurde – wie in Abbildung 14 zu sehen ist – ein Magnetrührer eingesetzt. Aufgrund der Größe des Aufbaus, war es nicht nötig auf eine mechanische Rührvorrichtung zu setzen. Ebenso wurde der Elektrolyt vor jeder Messung für einige Minuten mit Argon durchgespült, um diesen sauerstofffrei zu bekommen. Im Anschluss wurde dann ein „Argon-Polster“ auf der Oberfläche des Elektrolyten platziert, um zu verhindern, dass während der Messung Sauerstoff in den Elektrolyten gelangt.

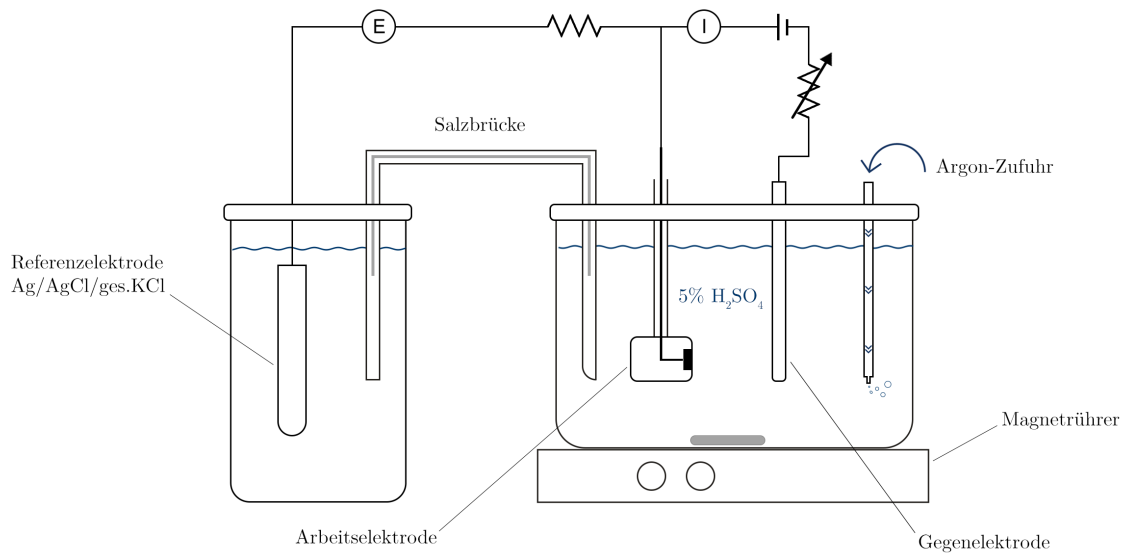


Abbildung 14: Messanordnung für die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven

Bei der Messung wird die Arbeitselektrode durch den Potentiostaten auf ein bestimmtes Potential polarisiert, während die $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{ges.}}$ -Bezugselektrode ein konstantes Potential liefert. Durch den geschlossenen Kreislauf kann das Potenzial gemessen werden. Nun kann die Arbeitselektrode mit dem zu bestimmenden HEA auf ein Potential polarisiert werden, bei dem es an der Anode zur Oxidation kommt. Die Gegenelektrode spielt hierbei die Rolle des Elektronenfängers. Hier findet also die Reduktion statt (Kathode).

Der nun gemessene Strom entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxreaktion. Für die Stromdichte-Potentialkurven werden das Potential und der Stromfluss gemessen. Wird nun das Potential verändert, können durch die daraus resultierenden Ströme Aussagen über die Korrosion getroffen werden. Um die Stromdichte berechnen zu können wird der Strom stets auf die genaue Fläche der Arbeitselektrode bezogen.

3.6.2 Messung

Bevor die einzelnen Proben gemessen wurden, wurde jeweils die Fläche der Proben bestimmt. Aufgrund der Probenbeschaffenheit und des manuellen Schleifvorganges, waren nicht alle Flächen rechteckig. Deshalb wurden digital Bilder der Flächen angefertigt und mithilfe von ImageJ – einer Software für Bildbearbeitung und Bildverarbeitung – die Flächen ausgewertet.

Tabelle 8 listet die eingestellten Messparameter für die Stromdichte-Potential-Messungen auf.

Tabelle 8: Messprogramm Stromdichte-Potential-Kurven am Gamry Interface 1000

Parameter	Zusatz
V_{Init} (Initialpotential)	-0,6 V
V_{Final} (Endpotential)	1,2 V
Scanrate	0,05 V/s
Samplettime	0,5 s

Nach jeder Messung wurde die Messzelle gereinigt und erneut mit demselben Volumen an Elektrolyten befüllt. Analog zu vorher wurde dann wieder vor der Messung mit Argon durchspült.

4 ERGEBNISSE

4.1 Referenzproben

Die Referenzproben wurden analog zu den Legierungen schmelzmetallurgisch mit einem Induktionsofen hergestellt.

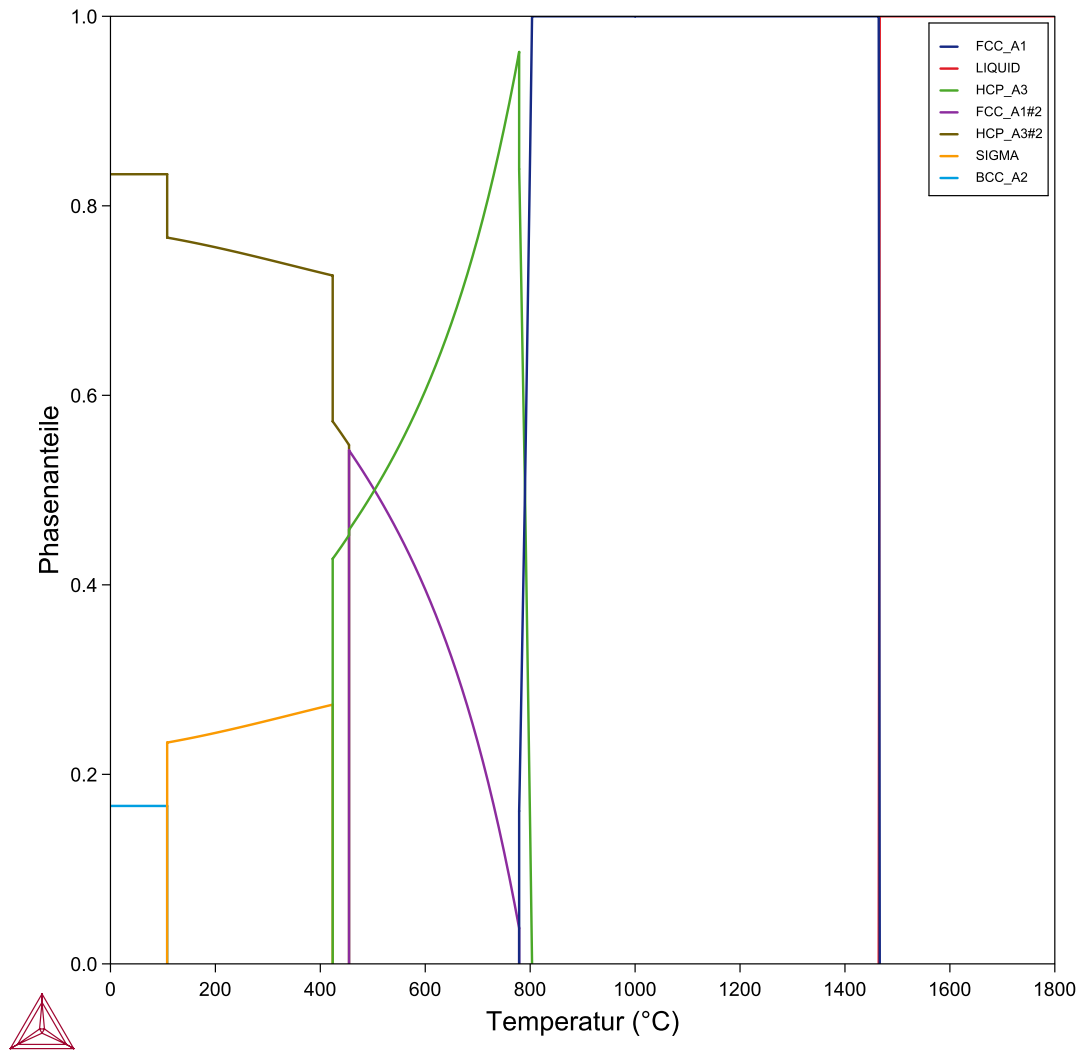


Abbildung 15: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die Soll-Anteile der Referenzprobe B3 (85Co15Cr)

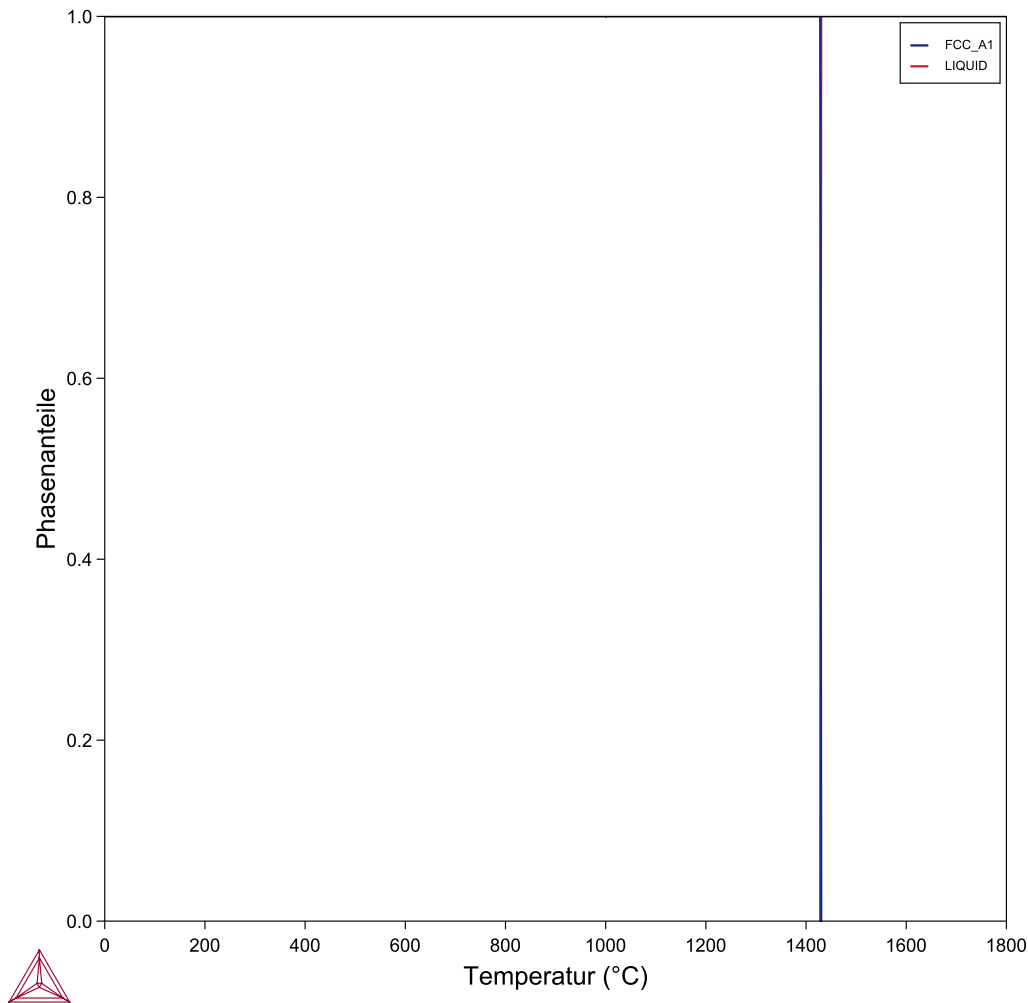


Abbildung 16: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die Soll-Anteile der Referenzprobe B4 (85Ni15Cr)

Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen die berechneten Thermo-Calc Diagramme für die Referenzproben B3 (85Co15Cr) und B4 (85Ni15Cr).

Bei B3 wird ein recht kompliziertes Diagramm vorausgesagt. Beim Abkühlen bildet sich zunächst eine kubisch flächenzentrierte Phase FCC_A1 aus. Bei etwa 800°C kann sich eine hexagonale Phase HCP_A3 bilden. Bei weiterer Abkühlung können sich dann FCC_A1#2, HCP_A3#2 und eine BCC_A2 Phase bilden.

Für B4 (85Ni15Cr) wird lediglich eine kubisch flächenzentrierte Phase FCC_A1 erwartet.

Da die Referenzproben grundsätzlich als Vergleich für die Stromdichte-Potential-Messungen dienen sollten, wurden bei diesen Proben keine XRD- und DTA-Messungen durchgeführt.

Vickers-Härte Bestimmung

Die Härte nach Vickers wurde bei den Referenzproben B1 (Co-rein), B2 (Ni-rein), B3 (Co+15wt%Cr) und B4 (Ni+15wt%Cr) bestimmt. Mit einem Prüfgewicht von 30 kg wurden jeweils drei Härte-Eindrücke gemacht.

Tabelle 9: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für B1 (Co-rein)

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	629,49	616,06	622,775	146
2	633,43	616,9	625,165	145
3	619,45	628,44	623,945	146
Mittelwert				146
Standardabweichung				2,88

Tabelle 10: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für B2 (Ni-rein)

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	875,36	886,87	881,115	73
2	910,05	907,41	908,73	69
3	905,87	891,64	898,755	70
Mittelwert				71
Standardabweichung				1,81

Tabelle 11: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für B3 (Co+15wt%Cr)

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	507,97	540,95	524,46	206
2	528,21	541,19	534,7	198
3	526,28	532,55	529,415	202
Mittelwert				202
Standardabweichung				3,19

Tabelle 12: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für B4 (Ni+15wt%Cr)

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	793,33	765,98	779,655	93
2	754,75	771,83	763,29	97
3	767,29	751,54	759,415	98
Mittelwert				96
Standardabweichung				2,18

Die Härtebestimmungen zeigen, dass die Zugabe von Chrom (B3 und B4) eine Härtung zur Folge hat. 146 HV30 und 71 HV30 verglichen mit 202 HV30 und 96 HV30.

Stromdichte-Potential-Kurven

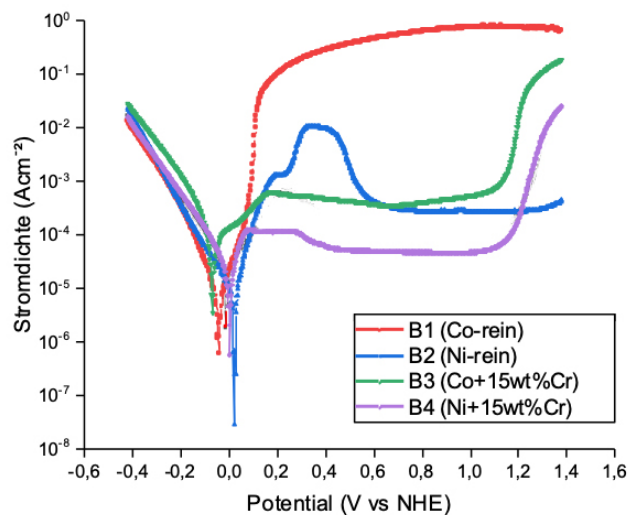


Abbildung 17: Stromdichte-Potential-Kurven von Referenzproben (B1-B4)

In Abbildung 17 kann man erkennen, dass B3 und B4 unmittelbar passivieren, sie besitzen also aus Werkstoffssicht ein wünschenswertes Korrosionsverhalten. Ab etwa 1,1 – 1,2 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, bei der es zu einem erneuten Anstieg der Kurve kommt.

Bei reinem Nickel (B2) geht es zunächst in einen steilen aktiven Bereich ehe sich eine Passivschicht bildet. Ab etwa 1,4 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, weswegen die Kurve erneut steigt.

In punkto Korrosionsbeständigkeit performt die reine Kobalt Referenzprobe eindeutig schlechter als die restlichen drei Referenzproben.

4.2 A1 - CoNiFe

Im experimentellen Teil wurde beschrieben, dass den Experimenten eine Berechnung mittels Thermo-Calc vorangegangen ist. Tabelle 13 listet die experimentell bestimmten, tatsächlichen Anteile, für das HEA A1. Diese sind als Anteil_{ist} Werte aufgelistet und wurden mittels REM/EDX, aus drei repräsentativ ausgewählten Flächen gemittelt und gegen die nominelle Zusammensetzung (Anteil_{soll}) aufgetragen.

Tabelle 13: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten HEA A1

	Anteil _{soll} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	33,33	31,96 ± 0,229
Ni	33,33	31,27 ± 0,230
Fe	33,33	36,76 ± 0,331

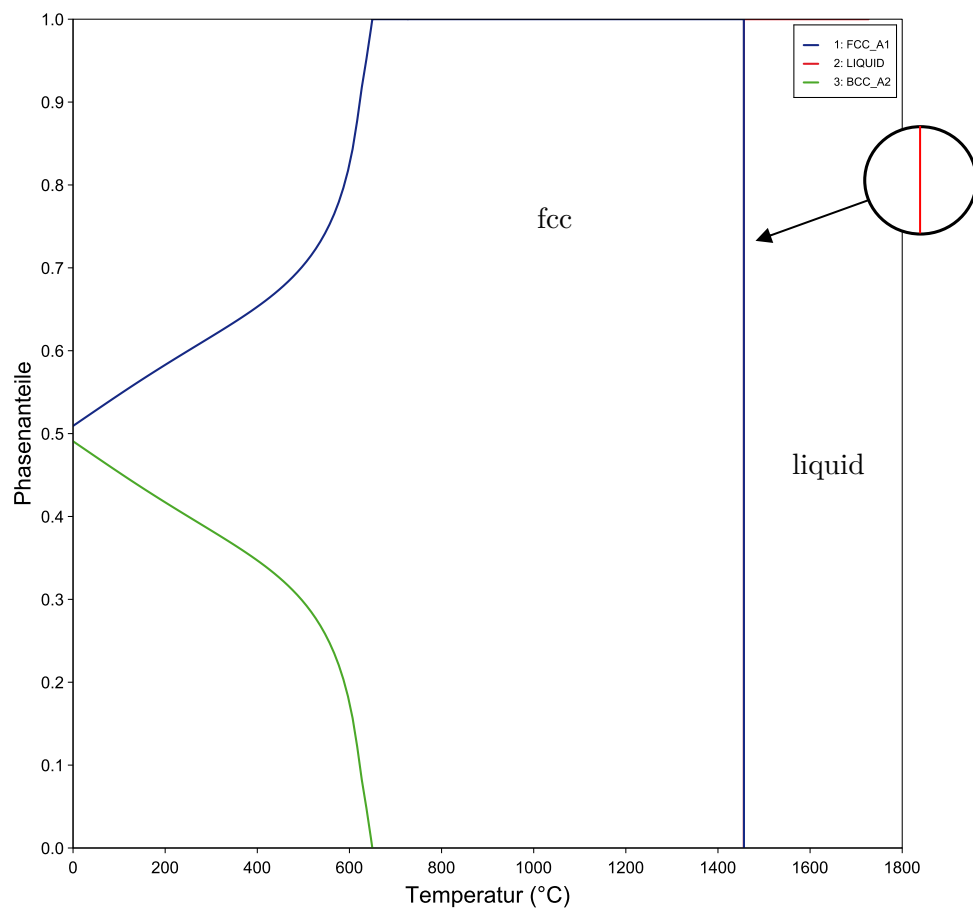


Abbildung 18: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A1

Bei A1 handelt es sich um eine Mischung zu gleichen atomaren Anteilen (equiatomar). Abbildung 18 zeigt das mittels Thermo-Calc berechnete Phasendiagramm der hergestellten Legierung mit der tatsächlichen Zusammensetzung. Hier ist ersichtlich, dass das Gemisch ab etwa 1450°C gänzlich verflüssigt ist (rote Linie, durch die blaue Linie überlagert) und sich darunter eine kubisch flächenzentrierte Phase bildet.

Um die Vorhersage des Thermo-Calc-Diagrammes zu überprüfen wurde eine XRD-Messung durchgeführt. Im Diffraktogramm – Abbildung 19 – sind die Reflexe der kubisch flächenzentrierten Phase in Blau gekennzeichnet. Da keine weiteren Reflexe erkennbar sind, ist die Legierung HEA A1 einphasig. Die schwarzen Reflexe (gekennzeichnet durch das Symbol +) stammen von CaCO_3 . Dieses ist Bestandteil von Bakelit, das zum Einbetten der Proben verwendet wird. Entsprechend werden auch die folgenden Diffraktogramme diese schwarzen, mit '+' gekennzeichneten Bakelit-Reflexe aufweisen.

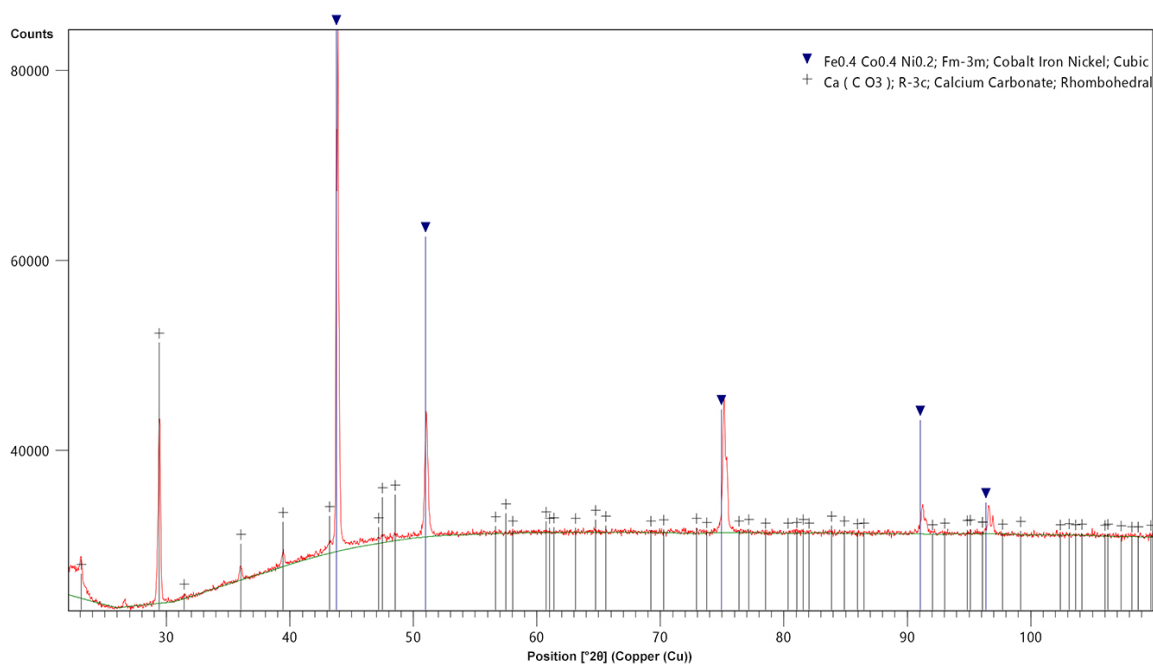


Abbildung 19: Diffraktogramm des HEA A1 – CoNiFe

Laut Thermo-Calc wird eine zu erwartende Schmelztemperatur von 1456,45°C berechnet, also die Temperatur, bei der alle Komponenten bei 1 mol verflüssigt sind. Diese wurde durch eine Messung mittels DTA überprüft, bei der eine Temperatur von **1483,3°C** ermittelt wurde (Abbildung 20). Bei dieser Bestimmung wurde die zweite Aufheizkurve (grüne Linie) gewählt, um die Tangente zu setzen, da bei der ersten die Basislinien nicht auf einer Horizontalen liegen.

Anhand des Kurvenverlaufes der DTA-Messung lässt sich wiederum bestätigen, dass es sich hier um eine einphasige Mischung handelt.

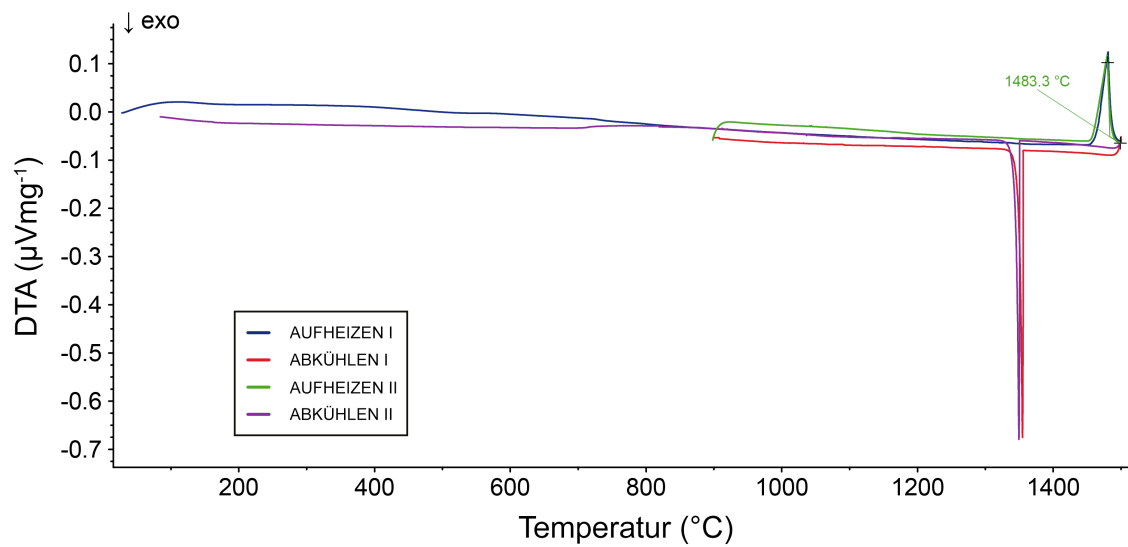


Abbildung 20: DTA-Messung für HEA-A1

Die in Abbildung 21 gezeigte Mikrostruktur wurde durch die REM Aufnahme (BSE) von A1 abgebildet. Es sind ganz klar polygone Strukturen mit unterschiedlichen Korngrößen erkennbar. Die Probe ist eindeutig einphasig.

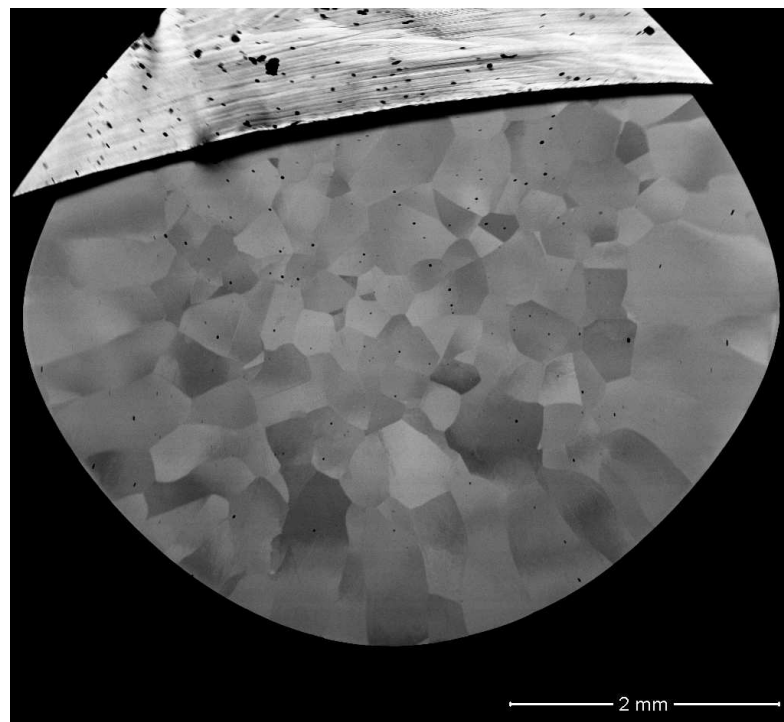


Abbildung 21: REM Aufnahme (BSE) des HEA A1

Vickers-Härte Bestimmung

Als weitere Eigenschaft wurde die Vickers-Härte von A1 – CoNiFe – bestimmt. Zuerst wurden mit einem Prüfgewicht von 5 kg jeweils fünf Härte-Eindrücke gemacht und nach einem erneuten Schleifen und Polieren erneut fünf Eindrücke mit einem Prüfgewicht von 30 kg.

Tabelle 14: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A1

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV5
1	301,31	292,57	296,94	107
2	294,84	293,45	294,14	109
3	299,45	297,45	298,45	106
4	294,64	294,43	294,54	109
5	303,42	298,57	300,99	104
Mittelwert				107
Standardabweichung				1,83

Tabelle 15: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A1

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV30
1	756,23	763,22	759,73	98
2	751,43	742,43	746,93	102
3	747,21	756,66	751,94	100
4	736,37	745,28	740,83	103
5	740,32	752,05	746,19	102
Mittelwert				101
Standardabweichung				2,88

Wie in Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgelistet, wurde ein für die Legierung A1 – CoNiFe – eine Härte von **107 HV5** bzw. **101 HV30** bestimmt. [36] gibt für CoNiFe HV 125 an.

Stromdichte-Potential-Kurve

Abbildung 22 zeigt die gemessene Stromdichte-Potential-Kurve in einer halb logarithmischen Darstellung. Die rote Linie entspricht dem kathodischen Ast, während die schwarze Linie dem anodischen Ast entspricht. Der tiefste Punkt im Diagramm entspricht dem Startpotential und -stromdichte. Die Werte dafür liegen bei dieser Legierung bei $1,9 \cdot 10^{-2}$ V und $8,10 \cdot 10^{-7}$ Acm $^{-2}$.

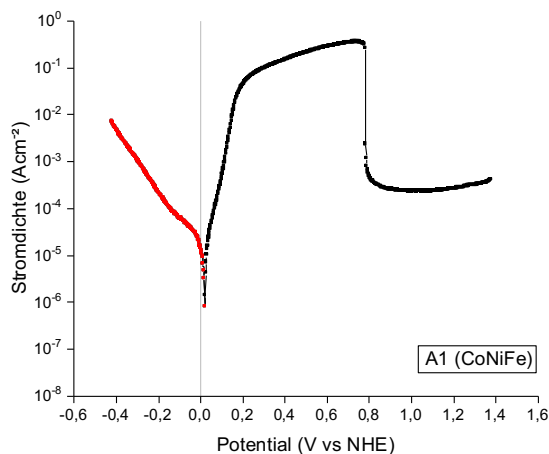


Abbildung 22: Stromdichte-Potential-Kurve von A1 (CoNiFe)

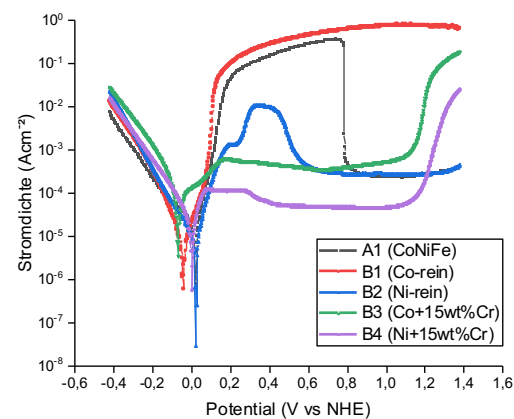


Abbildung 23: Vergleich A1 mit Referenzproben

Wie in Abbildung 22 zu sehen ist, erstreckt sich der aktive Bereich von etwa 0,02 V bis 0,77 V ehe die Passivierung einsetzt. Ab etwa 1,2 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, weswegen hier eine weitere Steigung ersichtlich ist.

Abbildung 23 zeigt A1 im direkten Vergleich mit Referenzproben. Hier sieht man, dass mit sinkendem Kobalt-Gehalt, die Stromdichten deutlich abnehmen. B1, also die reine Kobalt-Probe, hat einen ausgeprägten Aktivbereich und es kommt zu keiner Passivierung. Bei B2, der reinen Nickel-Probe, kommt es nach der Aktivierung zu einer Passivierung und ist auch neben niedrigeren Stromdichten zu positiveren, also edleren Potentialen verschoben. Verglichen mit A1 passiviert B2 bereits bei kleineren Potentialen. B3 und B4 entsprechen den reinen Referenzproben mit einem Zusatz an 15wt% Chrom. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild. Während B3 (Co+15wt%Cr) verglichen mit B4 (Ni+15wt%Cr) höhere Stromdichten liefert, liegen beide verglichen mit A1 bei wesentlich niedrigeren Stromdichten. Der Zusatz an Chrom macht sich bei diesen Proben sofort bemerkbar, da es unmittelbar zu einer Passivierung der Proben kommt, ehe es bei etwa 1,2 V in die Transpassive-Region geht.

4.3 A2 - CoNiFeCr

Auch der Herstellung des HEA A2 ist eine Berechnung mit Thermo-Calc vorangegangen. Im Vergleich zu A1 soll hier die Zugabe von Cr untersucht werden und wie es die Eigenschaften verändert. Auch in diesen Berechnungen wird von einer equiatomaren Mischung der Elemente ausgegangen. Tabelle 16 zeigt die realen Werte der hergestellten Legierung.

Tabelle 16: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten *HEA A2*

Element	Anteil _{soll} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	25,00	26,16 ± 0,199
Ni	25,00	22,69 ± 0,101
Fe	25,00	26,37 ± 0,026
Cr	25,00	27,78 ± 0,114

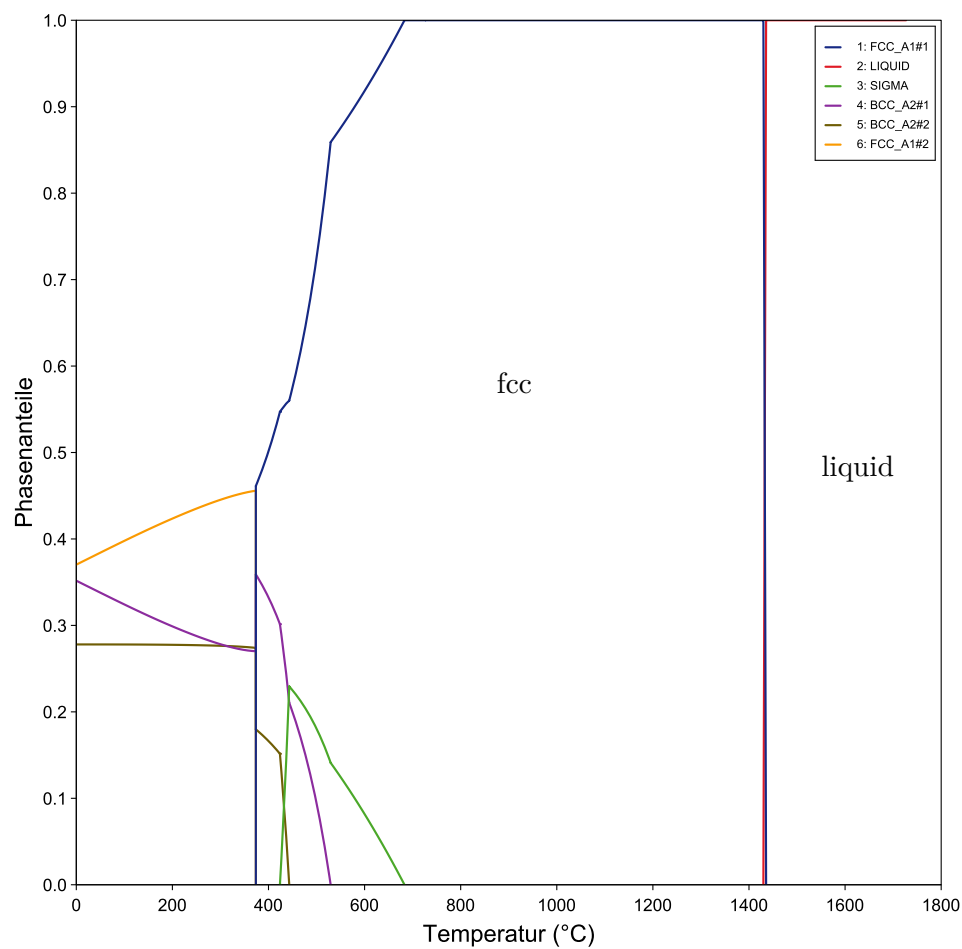


Abbildung 24: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A2

Verglichen mit A1 wurde bei A2 zusätzlich Chrom beigemischt, auch diese Legierung ist annähernd equiatom (Tabelle 16). Abbildung 24 zeigt das berechnete Thermo-Calc Diagramm. Zu sehen ist, dass unter rund 1400°C ein hauptsächlich einphasiges Gemisch mit einer kubisch flächenzentrierten Phase erwartet wird (blaue Linie). Unter 700°C kann es zur Ausbildung weiterer Phasen kommen.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass Thermo-Calc eine Sigma-Phase vorhersagt. Bei einer Sigma-Phase handelt es sich um eine spröde intermetallische Phase, die entstehen kann. Es zeigt sich, dass sich diese Phase bei erhöhten Chrom- und Eisen-Anteilen bilden kann, gleichzeitig wird gezeigt, dass die Zugabe von Nickel diese Sigma-Phasen unterdrücken kann [37].

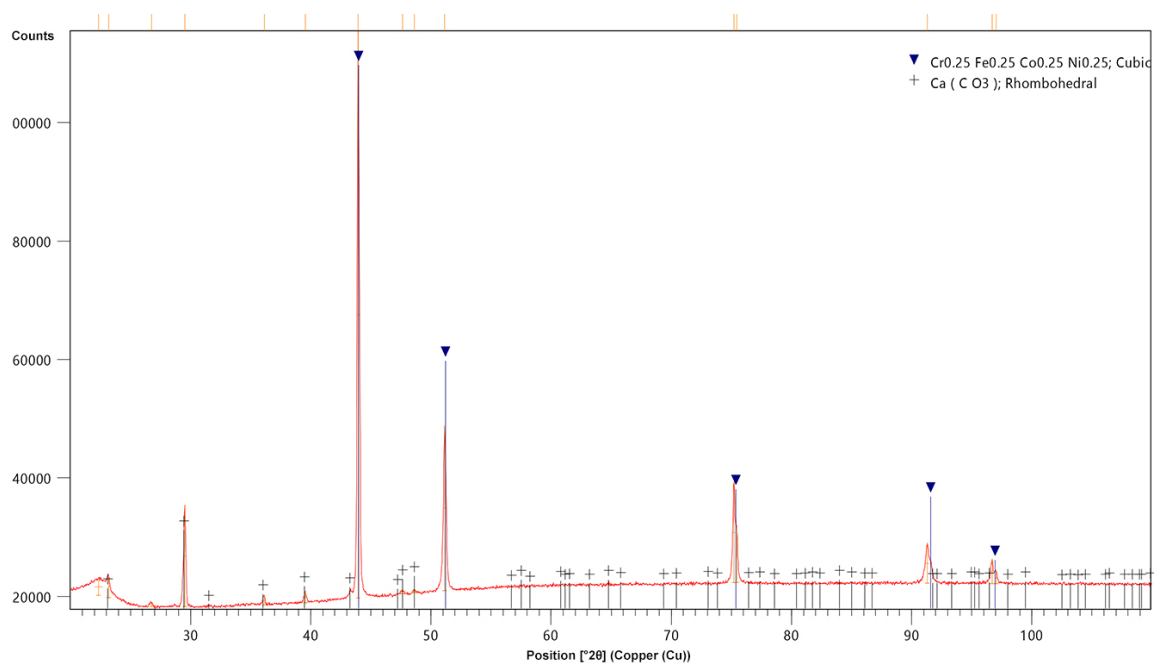


Abbildung 25: Diffraktogramm des HEA A2

Mit der Röntgendiffraktometrie-Messung (Abbildung 25) zeigt sich, dass sich die Reflexe einer fcc-Phase zuordnen lassen (blau). Es treten keine weiteren, vorhergesagten Phasen auf. Die schwarzen Reflexe ('+') werden hier wieder CaCO₃ zugeordnet, welches im Bakelit vorhanden ist.

Die von Thermo-Calc vorhergesagte Schmelztemperatur beträgt 1405,23°C. Zur Überprüfung dieses Wertes wurde eine Messung mit DTA durchgeführt. Das Ergebnis ist eine Schmelztemperatur von **1459,2°C** (Abbildung 26). Auch hier ist zu erkennen, dass die Probe einphasig ist und somit dem Ergebnis der XRD-Messung entspricht.

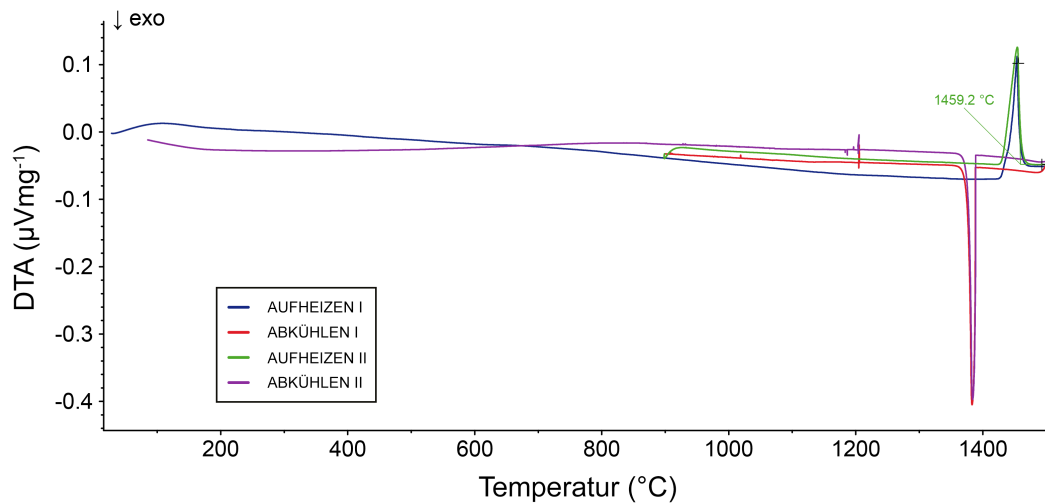


Abbildung 26: DTA-Messung für HEA A2

Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen LOM- und REM-Aufnahmen der Legierung HEA A2. Während die geätzte Probe nicht allzu viel erkennen lässt, kann man bei der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme die Mikrostruktur gut erkennen. Das Gefüge ist relativ einheitlich und weist eine Körnung von $\approx 160 \mu\text{m}$ auf. Auch hier sind keine weiteren Phasen erkennbar.

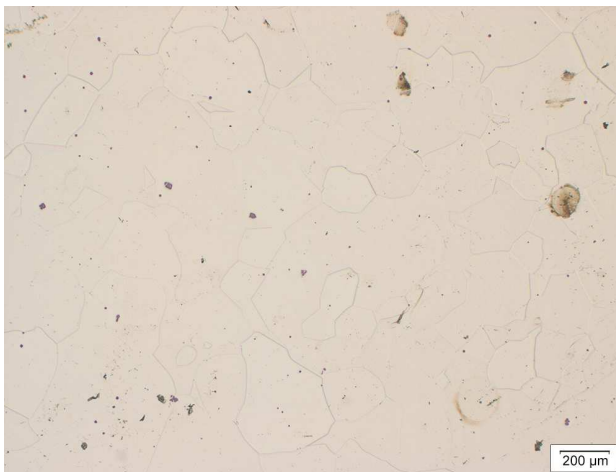


Abbildung 27: LOM Aufnahme A2, geätzt mit Ralph's Reagent

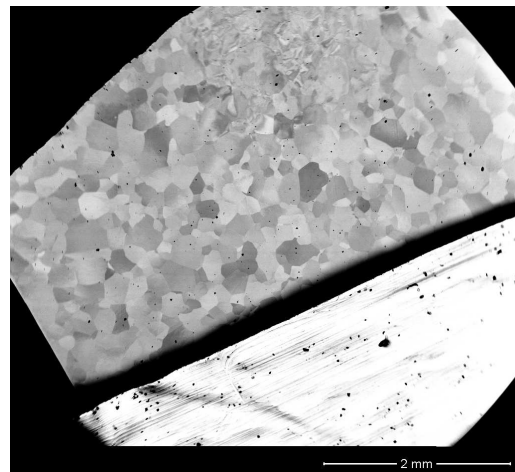


Abbildung 28: REM-Aufnahme A2 (BSE)

Vickers-Härte Bestimmung

Wie in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgelistet, wurde für die Legierung HEA A2 eine Härte von **121 HV5** bzw. **112 HV30** bestimmt. Verglichen mit HEA A1 (107 HV5 bzw. 101 HV30) hat der Zusatz von Chrom also eine minimale Härtung zur Folge.

Tabelle 17: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A2

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV5
1	293,97	289,11	291,54	111
2	281,44	282,14	281,79	119
3	276,07	272,76	274,415	126
4	278,14	279,22	278,68	122
5	273,35	275,03	274,19	126
Mittelwert				121
Standardabweichung				5,34

Tabelle 18: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A2

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	698,58	707,62	703,1	115
2	691,24	694,08	692,66	118
3	707,31	710,95	709,13	113
4	729,69	722	725,845	108
5	726,33	736,89	731,61	106
Mittelwert				112
Standardabweichung				4,52

Stromdichte-Potential-Kurve

Bei der Messung von A2 liegen das Startpotential und -stromdichte bei $-2,86 \cdot 10^{-2}$ V und $2,25 \cdot 10^{-6}$ Acm⁻² (Abbildung 29).

Durch den Zusatz an Chrom kommt es unmittelbar zu einem ausgeprägten Passivverhalten des Werkstoffes. Ab etwa 1,2 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, weswegen hier eine weitere Steigung ersichtlich ist.

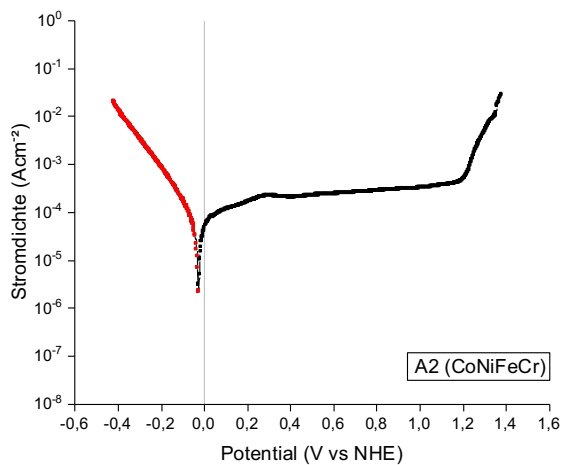


Abbildung 29: Stromdichte-Potential-Kurve von A2 (CoNiFeCr)

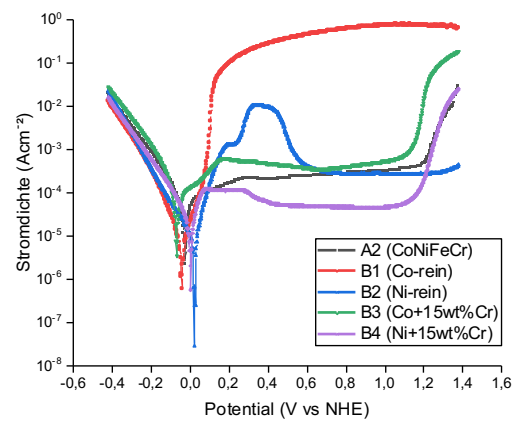


Abbildung 30: Vergleich A2 mit Referenzproben

Abbildung 30 zeigt den direkten Vergleich mit den Referenzproben. Hier zeigt sich deutlich, dass der Zusatz an Chrom bei allen drei (A2, B3 und B4) zu einem ähnlichen Kurvenverlauf führt und ein ausgeprägtes Passivverhalten an den Tag legt. Während B3 (Co+15wt%Cr, grüne Linie) bei etwas höheren Stromdichten als A2 (schwarze Linie) vorliegt, macht sich bemerkbar, dass B3 (Ni+15wt%Cr, violette Linie) bei niedrigeren Stromdichten liegt.

4.4 A3 - CoNiFeCrCu

Das HEA A3 besitzt ebenfalls eine annähernd equiatomare Zusammensetzung (Tabelle 19), die im Vergleich mit der vorherigen Legierung um ein weiteres Element – Kupfer – erweitert wurde.

Tabelle 19: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten *HEA A3*

Element	Anteil _{soll} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	20,00	19,20 ± 0,093
Ni	20,00	18,26 ± 0,115
Fe	20,00	21,64 ± 0,046
Cr	20,00	22,85 ± 0,160
Cu	20,00	18,11 ± 0,201

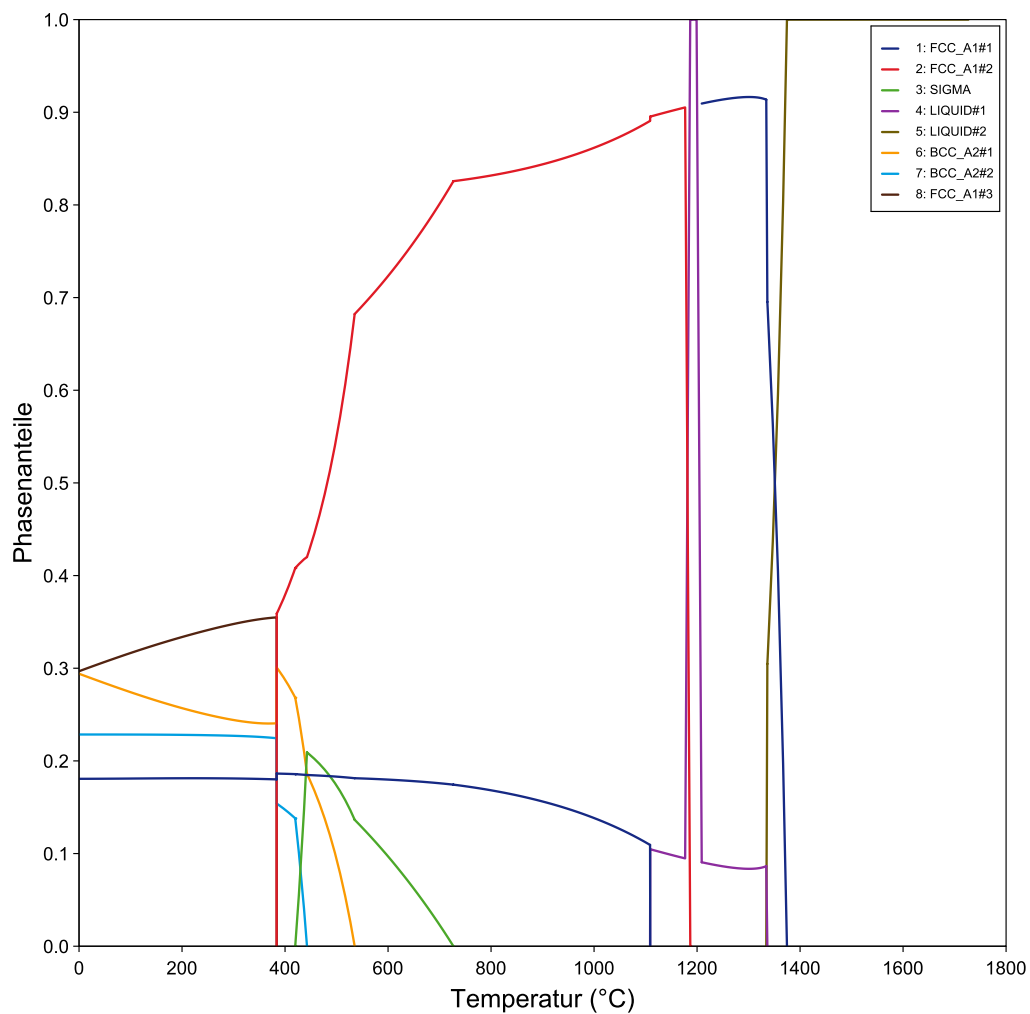


Abbildung 31: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A3

Aus Abbildung 31 lässt sich erkennen, dass HEA A3 mit 5 Elementen bereits deutlich komplizierter ist, als die vorher beschriebenen Diagramme.

Mindestens zwei Phasen sind wohl zu erwarten. Zum einen ist es eine kubisch flächenzentrierte Phase FCC_A1#1 (blaue Linie) und zum anderen eine zweite FCC_A1#2 (rote Linie). Der Zusatz ‘_A1’ steht für den Kupfer-Strukturtyp, während ‘_A2’ für den Wolfram-Strukturtyp steht. ‘#1; #2; #3’ dienen der Unterscheidbarkeit der Phasen desselben Strukturtypes. Unter etwa 800 °C kann eine Sigma Phase auftreten, die im Punkt 4.3 näher erklärt wurde. Bei weiterer Abkühlung können sich BCC_A2#1, BCC_A2#2, sowie FCC_A1#3 Phasen ausbilden.

Da diese Zusammensetzung nicht in der High-Score Plus Datenbank der XRD-Auswertung vorhanden ist, wurden die Reflexe von reinem Kupfer (blaue Reflexe) und Nickel (grüne Reflexe) herangezogen und zugeordnet (Abbildung 32). Bei beiden handelt es sich um kubisch flächenzentrierte Phasen. Aufgrund des kleinen Probenquerschnitts im Vergleich zum Bakelit sind die rhomboedralen Reflexe des Ca(CO₃) (schwarze Reflexe ‘+’) überpräsent.

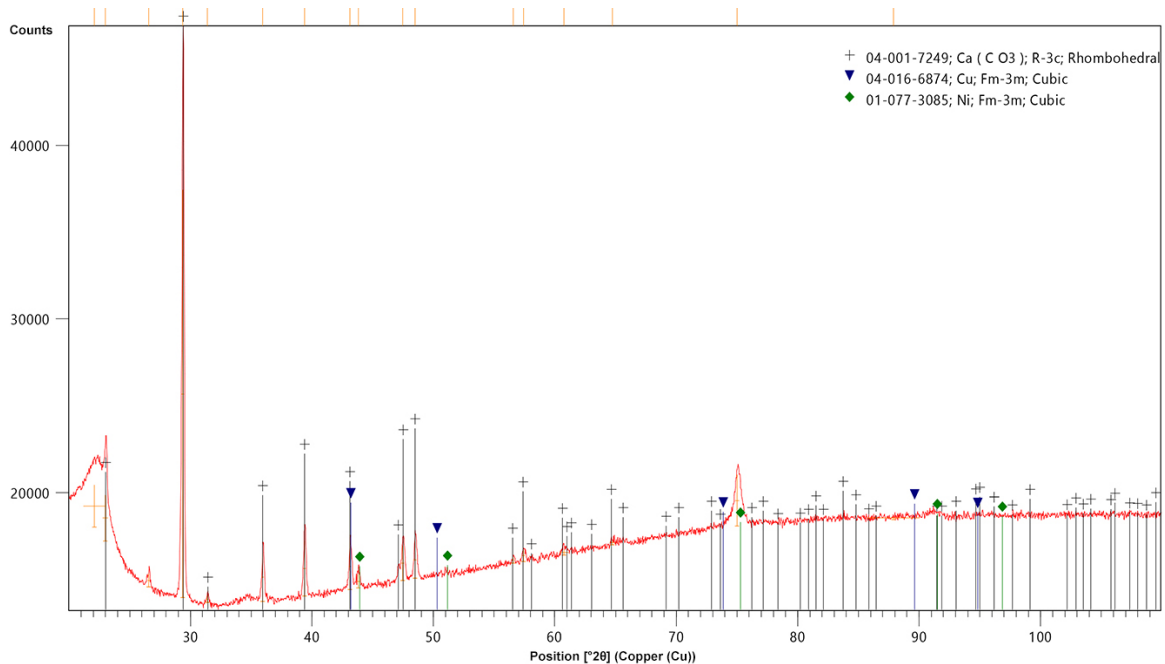


Abbildung 32: Diffraktogramm für HEA A3

Die theoretische Schmelztemperatur für A3 (CoNiFeCrCu) beträgt 1374,54°C. Diese wurde durch eine Messung mittels DTA überprüft. Die Messung ergibt eine tatsächliche Schmelztemperatur von **1388,1°C** (Abbildung 33). Erkennbar ist auch, dass bei knapp

über 1150°C bereits ein Teil zu schmelzen beginnt. Dies ist auch durch die Thermo-Calc Berechnung so vorausgesagt und erwartet worden.

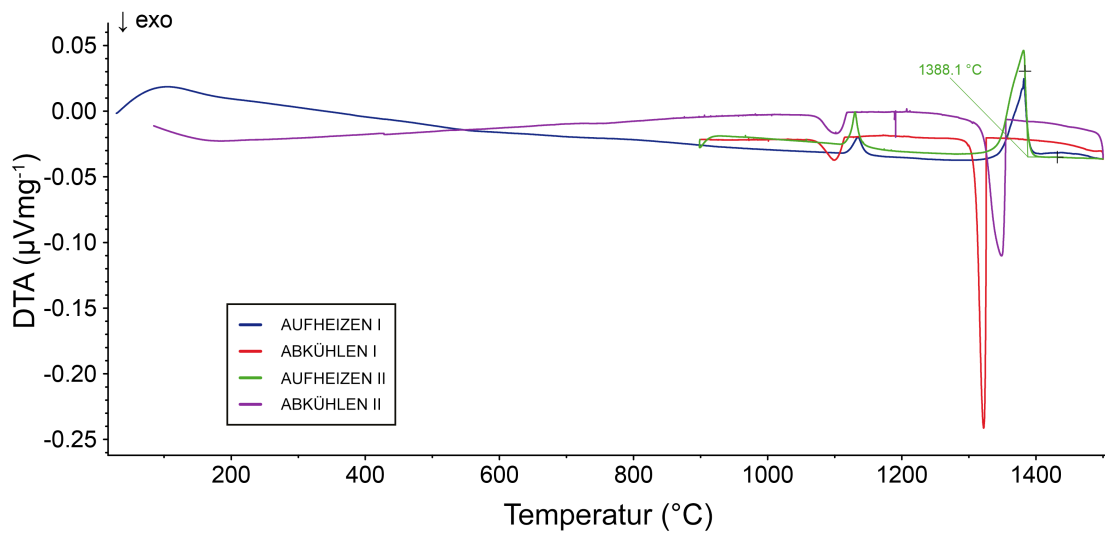


Abbildung 33: DTA-Messung für HEA A3

Wie in Abbildung 34 und Abbildung 35 gut zu erkennen ist, handelt es sich um ein zweiphasiges Gemisch. Die dunklen Flächen in der REM Aufnahme sind demnach an Kupfer verarmt, während die helle Phase, wie zu erwarten, fast gänzlich aus Kupfer besteht – dies wurde auch durch eine EDX Analyse bestätigt. Die Zusammensetzung einzelner Bereiche/Phasen ist in Tabelle 20 aufgelistet, die Messstellen sind in Abbildung 35 mit Zahlen markiert.

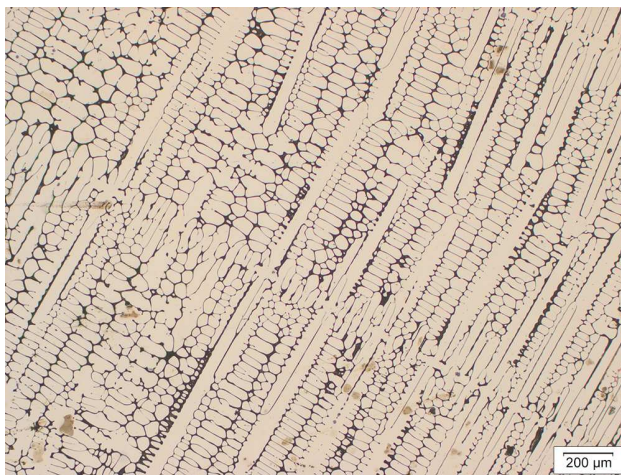


Abbildung 34: LOM Aufnahme A3, geätzt mit Ralph's Reagent

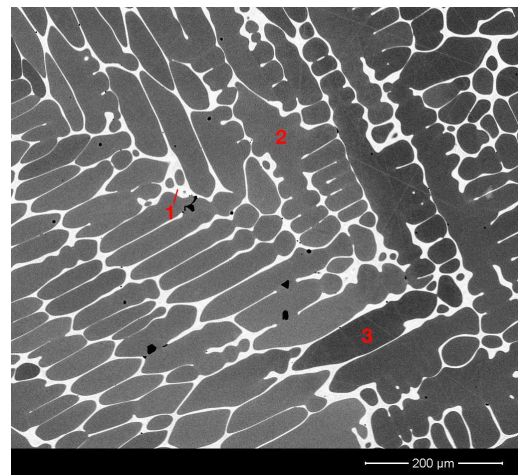


Abbildung 35: REM (BSE) Aufnahme A3

Tabelle 20: Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX Analyse an verschiedenen Stellen von HEA A3

Elemente	Punkt 1 (at%)	Punkt 2 (at%)	Punkt 3 (at%)
Co	3,19	23,04	22,75
Ni	7,17	18,22	18,13
Fe	3,57	24,58	25,17
Cr	/	25,45	25,36
Cu	87,07	8,70	8,58

Vickers-Härte Bestimmung

Wie in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgelistet, wurde für das HEA A3 eine Härte von **142 HV5** bzw. **119 HV30** bestimmt. Die Vermutung legt nahe, dass die HV30 Bestimmung hier bessere Resultate liefert, da der Härte-Eindruck eine größere Fläche in Anspruch nimmt und so vermieden werden kann, dass nur die Fläche der Kupfer-Phase oder der restlichen Phasen gemessen wird.

Tabelle 21: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A3

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV5
1	258,03	243,5	250,765	150
2	261,08	254,59	257,835	142
3	269,73	272,65	271,19	129
4	250,69	246,15	248,42	153
5	264,12	267,3	265,71	134
Mittelwert				142
Standardabweichung				9,39

Tabelle 22: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A3

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV30
1	686,28	692,41	689,345	119
2	708,39	717,04	712,715	112
3	647,90	673,3	660,6	130
4	704,05	705,35	704,7	114
5	689,19	699,28	694,235	118
Mittelwert				119
Standardabweichung				6,30

Stromdichte-Potential-Kurve

Das Startpotential und -stromdichte von A3 liegen bei $1,41 \cdot 10^{-3}$ V und $1,58 \cdot 10^{-7}$ Acm^{-2} (Abbildung 36).

Der aktive Bereich ist keine steile Kurve, aber es kommt zu keiner wirklichen Passivierung des Werkstoffs. Verglichen mit A2 vermindert die Zugabe von Kupfer die Passivierungsfähigkeit der Probe und macht diese anfälliger für Korrosion.

Abbildung 37 zeigt die Legierung A3 im direkten Vergleich mit den Referenzproben. Das High-Entropy-Alloy A3 schneidet im Vergleich schlechter ab als B2, B3 und B4. Lediglich verglichen mit reinem Kobalt ist A3 dennoch der bessere Werkstoff in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit.

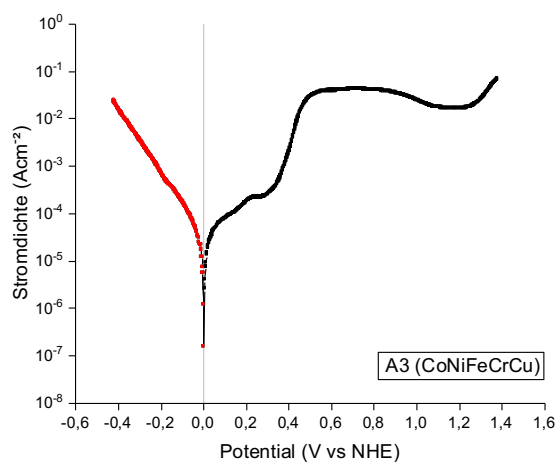


Abbildung 36: Stromdichte-Potential-Kurve von A3 (CoNiFeCrCu)

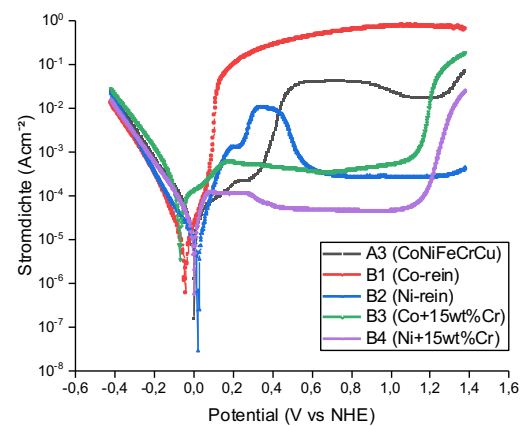


Abbildung 37: Vergleich A3 mit Referenzproben

4.5 A4 - CoNiFeCrCuAl

Tabelle 23: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten *HEA A4*

Element	Anteil _{soll} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	16,67	15,70 ± 0,176
Ni	16,67	15,43 ± 0,082
Fe	16,67	17,55 ± 0,075
Cr	16,67	18,10 ± 0,125
Cu	16,67	15,72 ± 0,137
Al	16,67	17,49 ± 0,101

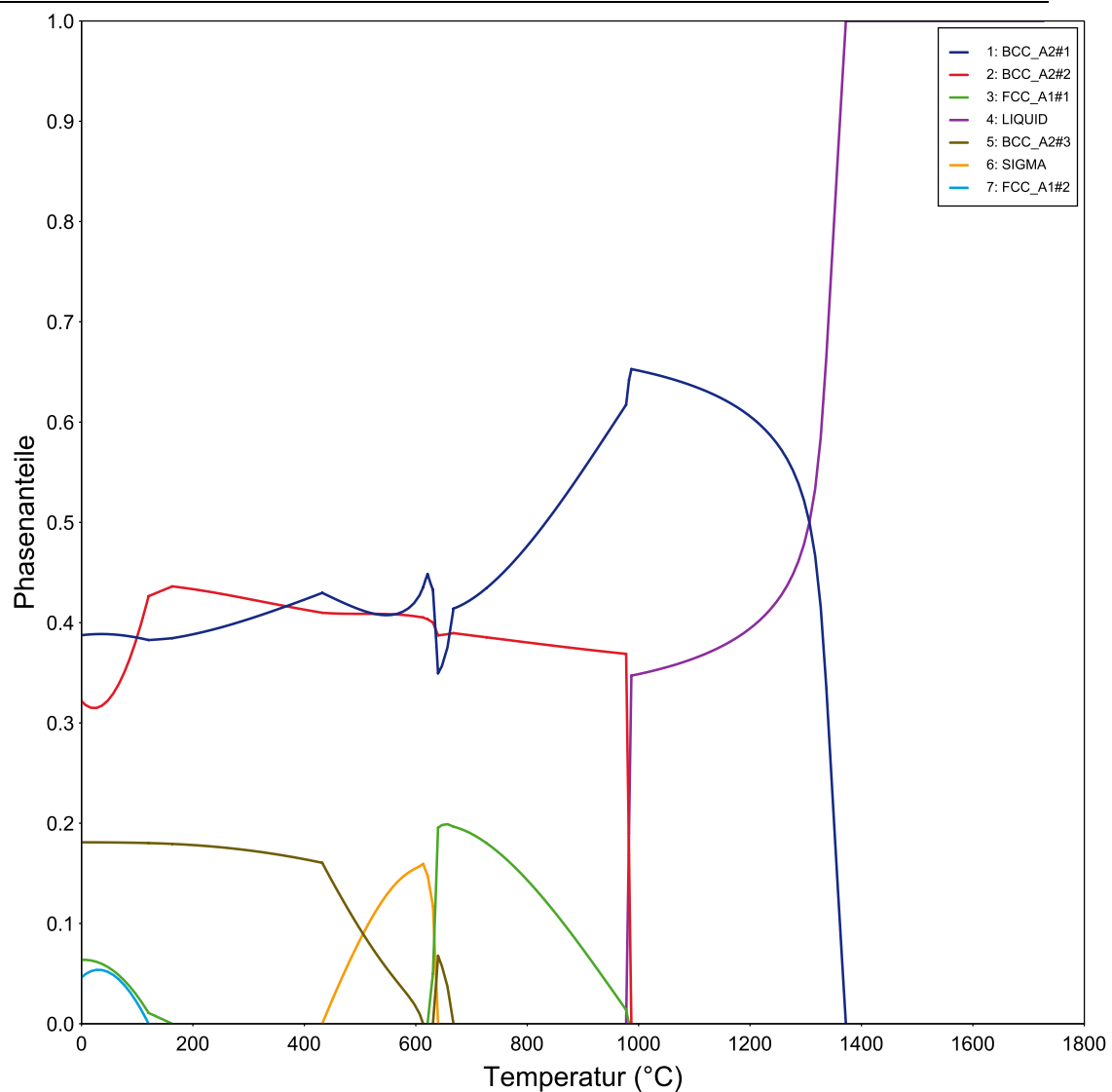


Abbildung 38: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A4

A4 beinhaltet sechs Elemente in annähernd equiatomarer Zusammensetzung: CoNiFeCrCuAl. Tabelle 23 listet die Soll- und tatsächlich ermittelten Ist-Anteile von HEA A4 in at% auf.

Das Thermo-Calc Diagramm (Abbildung 38) sagt ein mehrphasiges Gemisch voraus. Bei der Abkühlung bildet sich zunächst eine kubisch innenzentrierte Phase, BCC_A2#1 (blaue Linie). Bei weiterer Abkühlung können sich eine weitere BCC_A2#2 und ab etwa 1000°C eine kubisch flächenzentrierte Phase FCC_A1#1 (fcc, grüne Linie) ausbilden. Bei Temperaturen < 700°C könnten sich weiterhin eine BCC_A2#2, eine Sigma-Phase (wie auch bei den zuvor Besprochenen Diagrammen) sowie eine FCC_A1#2 Phase bilden.

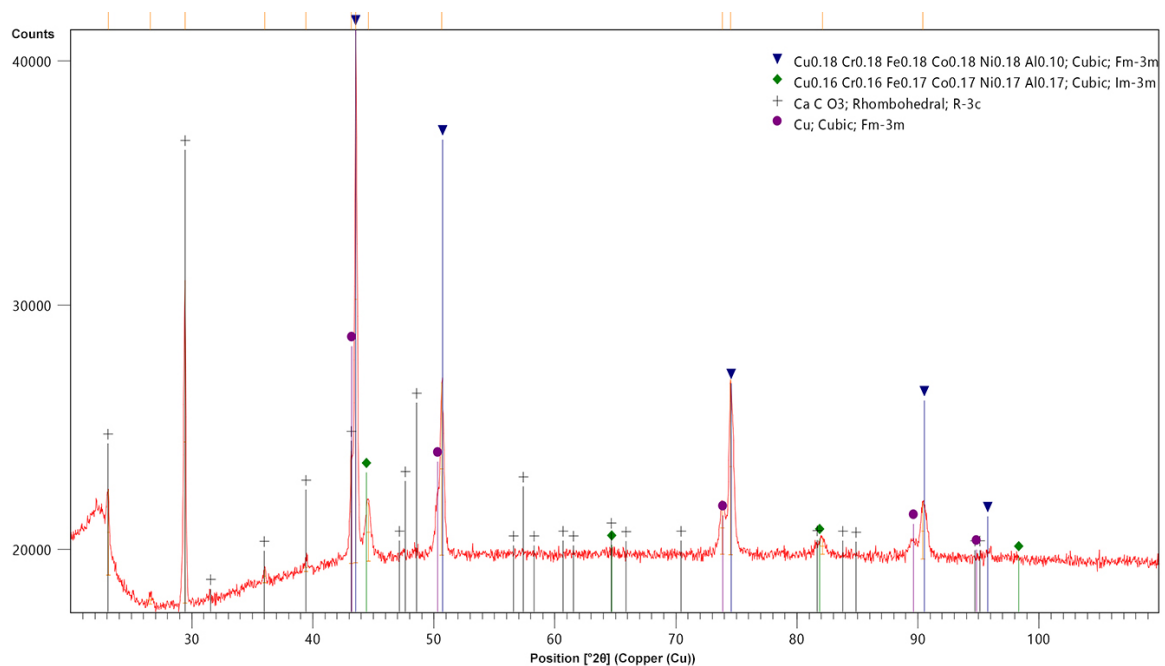


Abbildung 39: Diffraktogramm für HEA A4

Mit einer XRD-Messung wurde das überprüft (Abbildung 39). Gut zu erkennen ist, dass sich der Legierung drei Phasen zuordnen lassen. Zwei kubisch flächenzentrierte Phasen (gekennzeichnet durch das blaue Dreieck-Symbol, sowie den violetten Kreis) und eine kubisch innenzentrierte Phase (gekennzeichnet durch die grüne Pyramide). Auch hier sind die schwarzen Reflexe ('+') dem Bakelit zuzuordnen.

Die theoretisch vorausgesagte Schmelztemperatur von 1372,04°C wurde mittels einer DTA Messung überprüft und eine tatsächliche Schmelztemperatur von **1401,3°C** bestimmt (Abbildung 40).

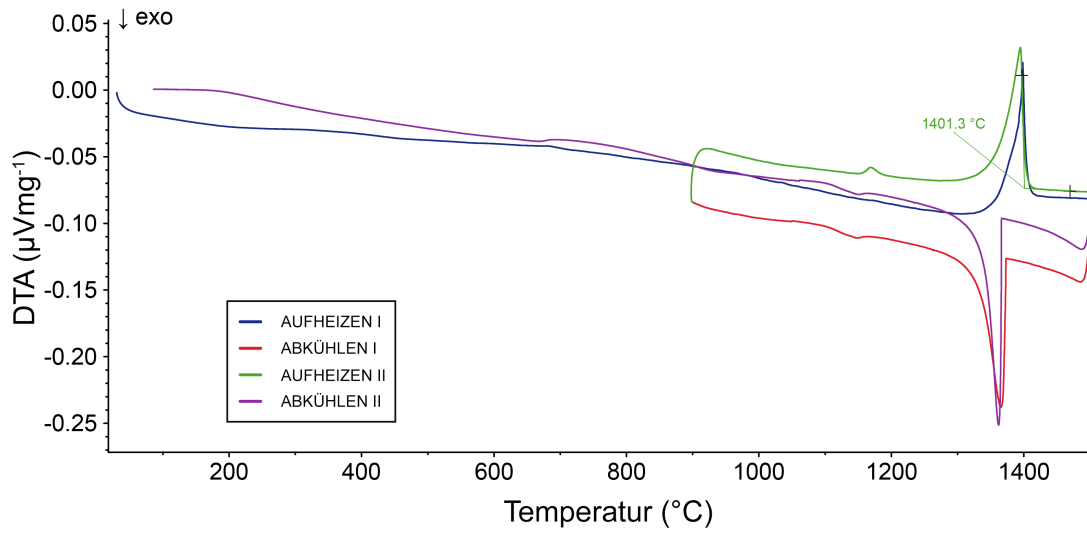


Abbildung 40: DTA-Messung für HEA A4

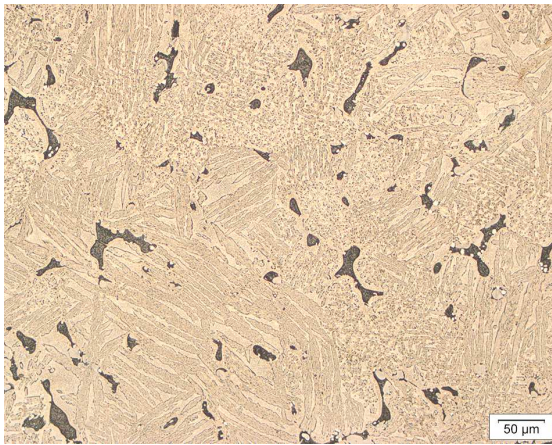


Abbildung 41: LOM Aufnahme A4, geätzt mit Ralph's Reagent

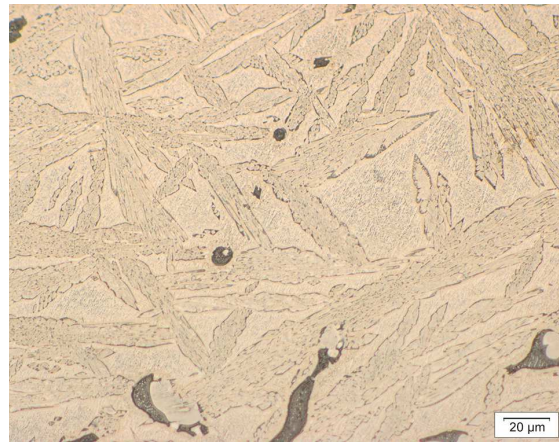


Abbildung 42: LOM Aufnahme A4, geätzt mit Ralph's Reagent

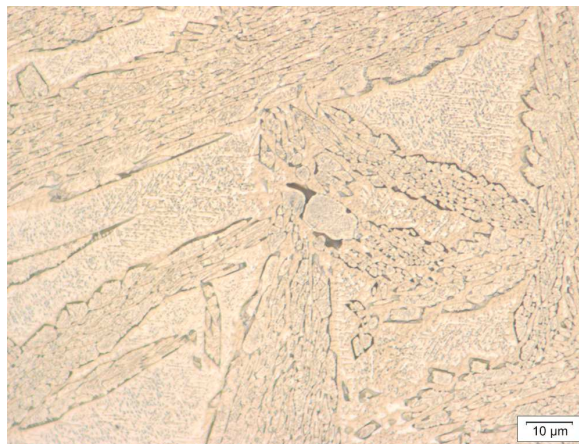


Abbildung 43: LOM Aufnahme A4, geätzt mit Ralph's Reagent

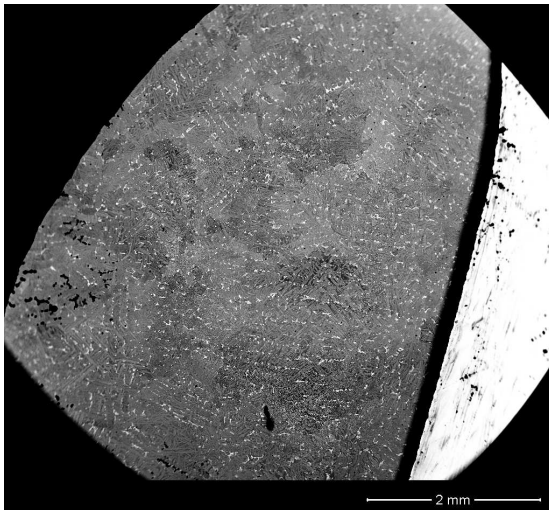


Abbildung 44: REM Aufnahme A4, BSD

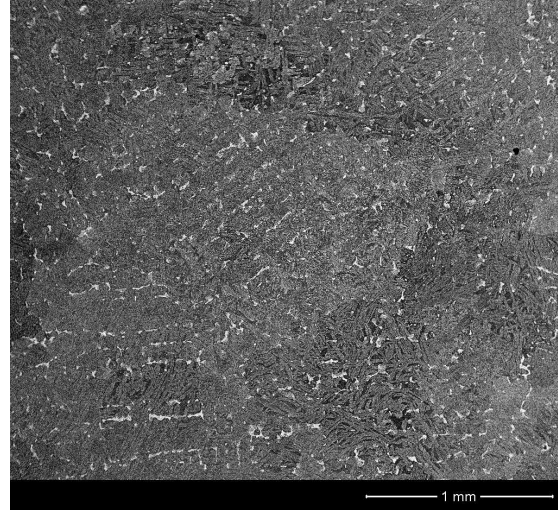


Abbildung 45: REM Aufnahme A4, BSD

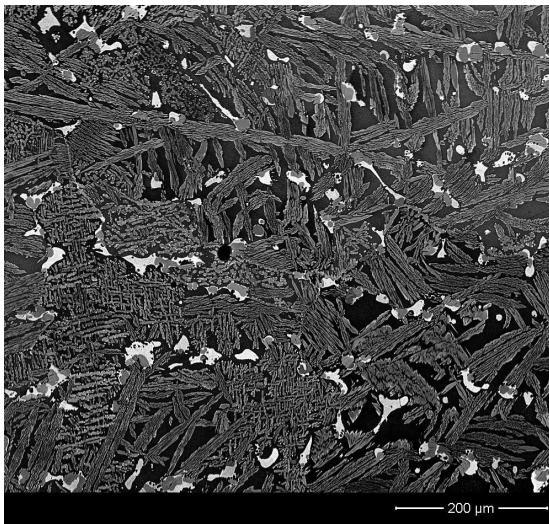


Abbildung 46: REM Aufnahme A4, BSD

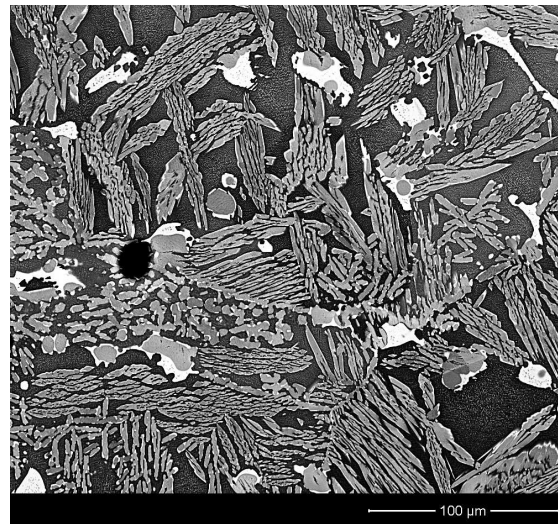


Abbildung 47: REM Aufnahme A4, BSD

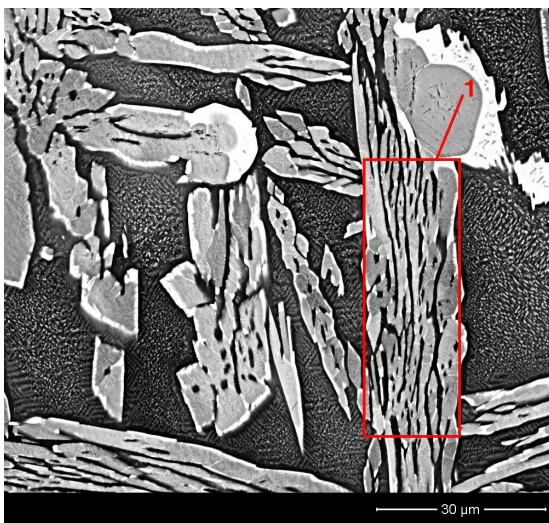


Abbildung 48: REM Aufnahme A4, BSD

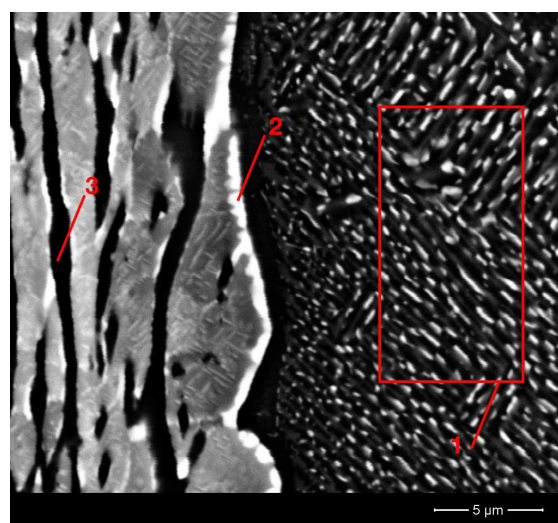


Abbildung 49: REM Aufnahme A4, BSD

Wie aus den Lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 41 - Abbildung 43) zu erkennen ist, handelt es sich um ein eindeutig mehrphasiges Gemisch mit teils dendritenartigen Strukturen.

Die REM Aufnahmen (Abbildung 44 - Abbildung 49) lassen eine außergewöhnliche Struktur des HEA A4 erkennen. Eine sehr fein strukturierte 'Matrix', die mit in alle Richtungen zeigenden 'Dendriten' (siehe Markierung, Abbildung 48) befüllt ist. Diese wiederum weisen auch feine, fast schon geometrische Strukturen auf.

Durch eine EDX Analyse (Tabelle 24) lässt sich feststellen, dass die fein strukturierte 'Matrix' (siehe Markierung 1, Abbildung 49) eine relativ gleichmäßige Zusammensetzung besitzt. Interessanter wird es in den 'Dendriten', wo die grauen Bereiche etwas an Kupfer und Aluminium verarmt sind. Kupfer sammelt sich hier mehr an den hellen, weißen Rändern dieser Strukturen (siehe Markierung 2, Abbildung 49), während etwas mehr Aluminium und eine Kupfer Verarmung in den schwarzen Zwischenräumen dieser Strukturen beobachtbar ist (siehe Markierung 3, Abbildung 49).

Tabelle 24: Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX Analyse an verschiedenen Stellen von HEA A4

Elemente	Markierung 1 (at%)	Markierung 2 (at%)	Markierung 3 (at%)
Co	15,31	7,86	15,95
Ni	14,77	11,86	20,10
Fe	18,41	6,58	15,35
Cr	21,57	4,68	14,94
Cu	11,30	51,87	11,60
Al	18,63	17,16	22,51

Vernachlässigen darf man bei der REM/EDX-Analyse aber nicht, dass bei diesen Vergrößerungen die EDX-Punktanalysen bedingt durch die Anregungsbirne nicht ganz akkurat sind und über den gesetzten Messpunkt hinausgehen können.

Vickers-Härte Bestimmung

Die HV5 Bestimmung (Tabelle 25) liefert eine recht hohe Standardabweichung, weswegen auch hier der Wert für HV30 (Tabelle 26) – im Hinblick auf die Mehrphasigkeit - ein realistischeres Ergebnis darstellt.

Tabelle 25: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A4

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV5
1	193,27	190,81	192,04	256
2	183,86	182,01	182,94	283
3	201,08	203,76	202,42	231
4	158,01	160,62	159,32	373
5	177,28	178,61	177,95	299
Mittelwert				288
Standardabweichung				48,09

Tabelle 26: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A4

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	391,13	393,96	392,55	368
2	399,46	391,33	395,40	363
3	401,11	395,54	398,33	358
4	403,51	400,01	401,76	351
5	397,62	398,69	398,16	358
Mittelwert				360
Standardabweichung				5,61

Da ein eindeutig mehrphasiges Gemisch vorliegt, war es interessant zusätzlich zur Makrohärte-Bestimmung eine Mikrohärt-Bestimmung durchzuführen. Dies wurde, wie im Punkt 3.5.7.2 Mikrohärt beschrieben durchgeführt. Dabei wurden mit einem Prüfdiamanten und eines Prüfungsgewichtes von HV 0,05 jeweils drei Eindrücke in die 'Matrix' (siehe Markierung 1, Abbildung 49) gemacht und drei in die 'Dendriten' (siehe Markierung, Abbildung 48). Wie man sieht, ist die feine Matrix wesentlich härter als die Dendriten. Im Großen und Ganzen bestätigt dieses Ergebnis aber auch das Resultat der Makrohärtemessung HV30.

Tabelle 27: Bestimmung der Mikrohärtigkeit nach Vickers (HV0,05) für A4

Eindrücke	Matrix	Dendriten
1	477	377
2	479	375
3	509	363
Mittelwert	488	372
Standardabweichung	17,93	7,57

Stromdichte-Potential-Kurve

Startpotential und -stromdichte von A4 liegen bei $-1,41 \cdot 10^{-1}$ V und $3,58 \cdot 10^{-6}$ Acm⁻² (Abbildung 50).

Es fällt auf, dass die Kurve zu negativeren, also unedleren Potentialen verschoben ist. Hier dürfte der Zusatz von Aluminium, welches ein ziemlich unedles Metall ist, eine Rolle spielen. Es kommt nahezu sofort zu einer Passivierung, die sich dann allerdings auflöst, ehe sie bei höheren Stromdichten wiedereinsetzt. Ab etwa 1,3 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, weswegen hier eine weitere Steigung ersichtlich ist.

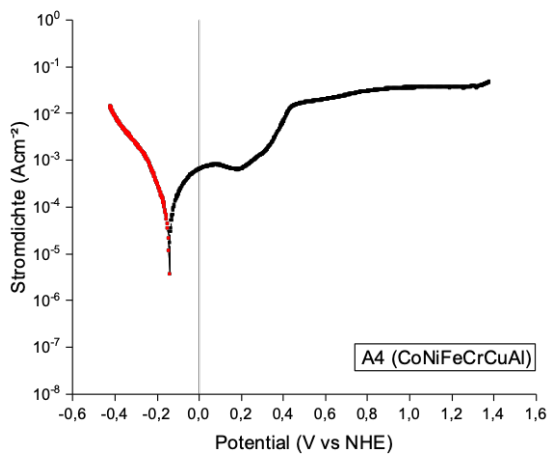


Abbildung 50: Stromdichte-Potential-Kurve von A4 (CoNiFeCrCuAl)

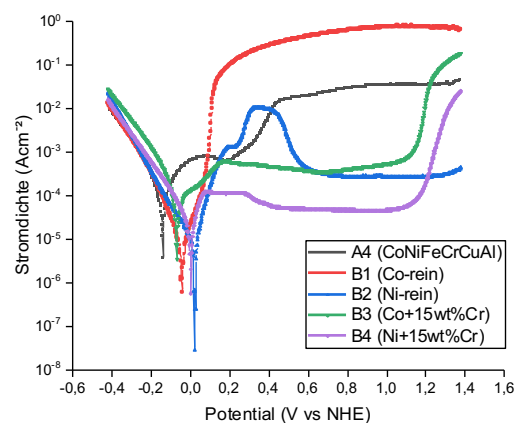


Abbildung 51: Vergleich A4 mit Referenzproben

Abbildung 51 vergleicht die Legierung HEA A4 mit den Referenzproben. Es wird deutlich, dass A4 trotz der Zugabe an Aluminium zusätzlich zum Chrom – in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit – nicht gut abschneidet. Lediglich reines Kobalt (B1) schneidet in diesem Zusammenhang schlechter ab.

4.6 A5 – CoNiFeCu

Bei HEA A5 handelt es sich ebenfalls um eine annähernd equiatomare Mischung der Elemente. Im Vergleich zu A2 wurde hier Chrom mit Kupfer ersetzt: CoNiFeCu

Tabelle 28: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten *HEA A5*

Element	Anteil _{soll} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	25,00	24,94 ± 0,261
Ni	25,00	23,92 ± 0,190
Fe	25,00	27,32 ± 0,260
Cu	25,00	23,82 ± 0,370

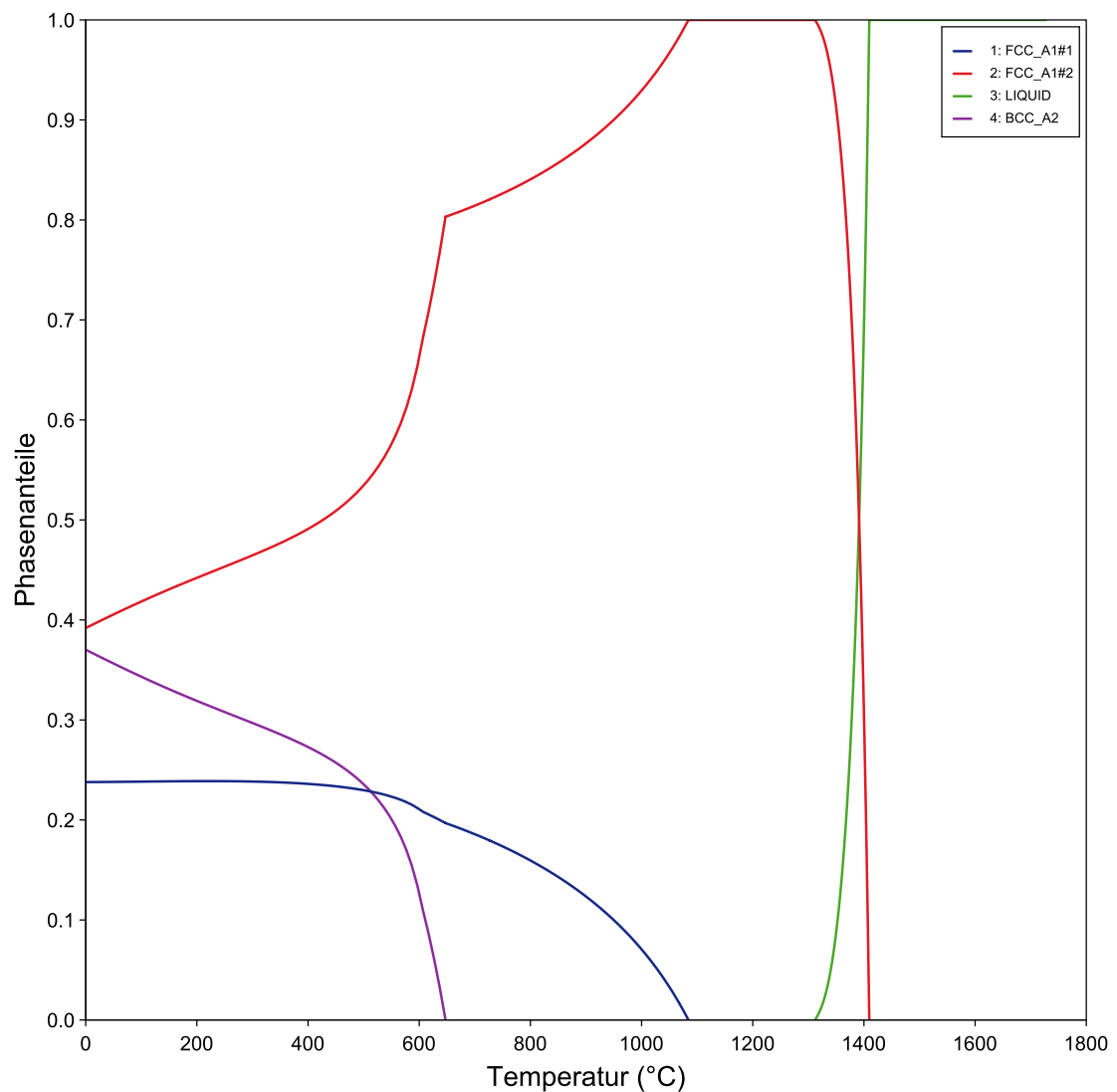


Abbildung 52: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A5

Das berechnete Thermo-Calc Diagramm (Abbildung 52) sagt voraus, dass sich nach dem Abkühlen eine kubisch flächenzentrierte Phase ausbildet (rote Linie, FCC_A1#1), die bei weiterem Abkühlen $< 1100^{\circ}\text{C}$ durch eine weitere FCC_A1#2 ergänzt werden könnte. Bei Temperaturen $< 700^{\circ}\text{C}$ könnte sich zudem eine BCC_A2 Phase ausbilden.

Mit der Beobachtung der bisherigen HEAs wäre also naheliegend, dass auch hier eine Kupferabscheidung stattfinden könnte und somit eine zusätzliche kubisch flächenzentrierte Phase entsteht.

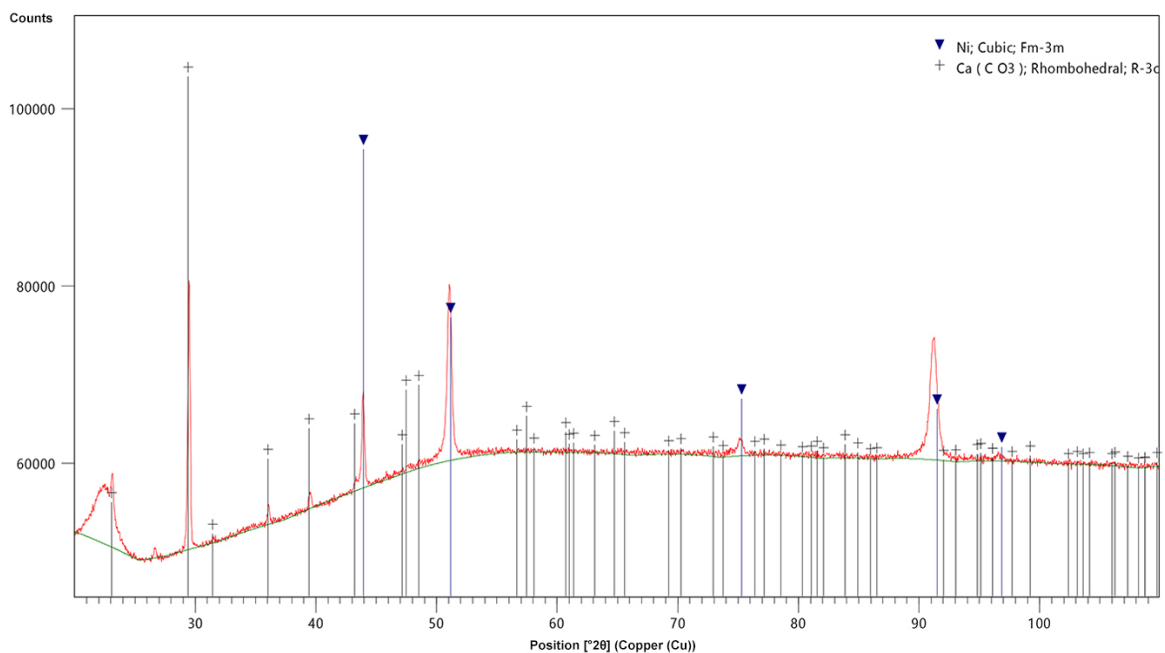


Abbildung 53: XRD-Messung für HEA A5

Bei der XRD-Messung (Abbildung 53) ist kein Datenbankeintrag der XRD-Messung für diese Zusammensetzung vorhanden, weswegen mit Nickel (fcc) die beste Übereinstimmung für die blau markierten Reflexe gewählt wurde. Da keine weiteren Reflexe erkennbar sind ist die Legierung HEA A5 einphasig.

Die schwarz zugeordneten Reflexe (gekennzeichnet durch '+') sind wieder dem CaCO_3 geschuldet, welches im Einbettmittel Bakelit vorhanden ist.

Die theoretisch berechnete Schmelztemperatur von $1409,62^{\circ}\text{C}$ konnte mittels einer DTA-Messung bei $1401,3^{\circ}\text{C}$ durchaus bestätigt werden (Abbildung 54). Weiters ist eine leichte Phasenbildung zu erkennen, die allerdings mit der XRD-Messung nicht nachgewiesen werden konnte.

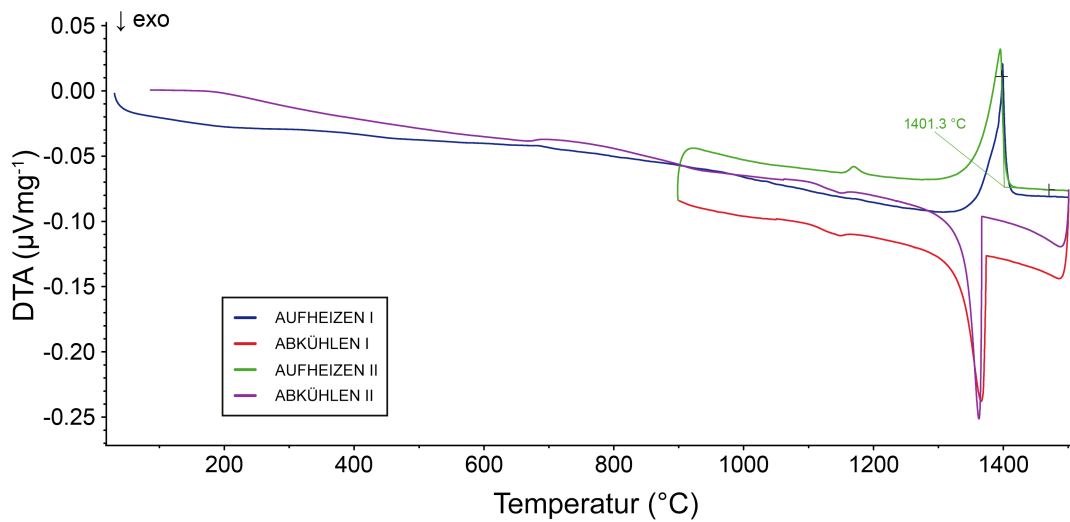


Abbildung 54: DTA-Messung für HEA A5

In der Lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 55) ist bei dieser Legierung nicht allzu viel zu erkennen, weswegen den REM-Aufnahmen (Abbildung 56 - Abbildung 58) mehr Bedeutung zukommt.

Auffällig ist hier, dass zumindest zwei Phasen erkennbar sind. Mithilfe einer EDX Analyse (Tabelle 29) wurde ermittelt, dass die dunklen Bereiche an Kupfer verarmt sind, während die hellen, weißen Punkte reich an Kupfer sind und sich wenig von den restlichen Elementen darin gelöst haben.



Abbildung 55: LOM Aufnahme A5, geätzt mit Ralph's Reagent

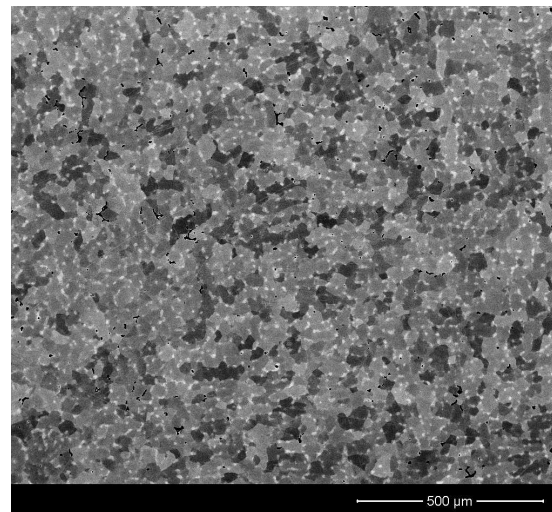


Abbildung 56: REM Aufnahme HEA A5, BSD

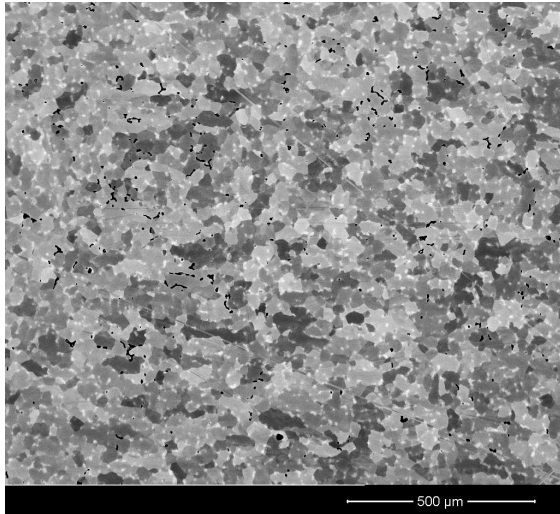


Abbildung 57: REM Aufnahme HEA A5, BSD

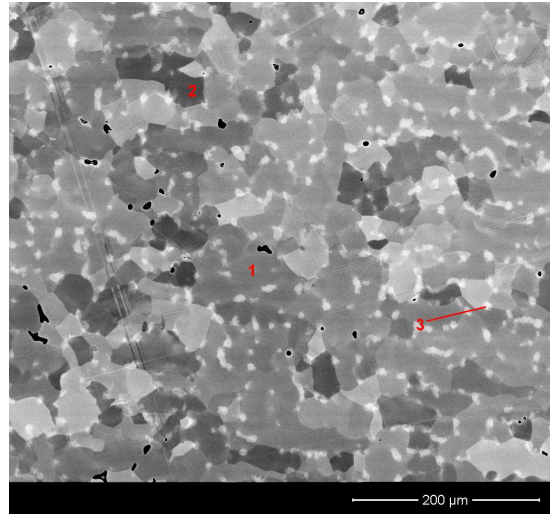


Abbildung 58: REM Aufnahme HEA A5, BSD

Tabelle 29: Bestimmung der Zusammensetzung der dunklen und hellen Bereiche mittels EDX
Analyse von HEA A5

Elemente	Markierung 1 (at%)	Markierung 2 (at%)	Markierung 3 (at%)
Co	27,67	27,51	10,33
Ni	26,17	26,19	11,14
Fe	29,24	30,29	10,75
Cu	16,92	16,01	67,79

Vickers-Härte Bestimmung

Da es sich hier – wie auf den LOM- und REM-Aufnahmen ersichtlich – um eine recht gleichmäßige Mischung handelt, liefern sowohl HV5 (Tabelle 30) als auch HV30 (Tabelle 31) gute Resultate. Dies macht sich auch an der geringen Standardabweichung bemerkbar.

Tabelle 30: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A5 - CoNiFeCu

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV5
1	227,45	235,16	231,305	177
2	237,89	228,97	233,43	174
3	236,83	227,13	231,98	176
4	238,36	228,54	233,45	173
5	233,81	226,33	230,07	179
Mittelwert				176
Standardabweichung				1,96

Tabelle 31: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A5 - CoNiFeCu

Eindrücke	d1 (μm)	d2 (μm)	d (μm)	HV30
1	575,98	573,71	574,845	172
2	563,74	572,89	568,315	176
3	565,09	573,12	569,105	175
4	574,88	579,36	577,12	170
5	566,11	571,78	568,945	175
Mittelwert				174
Standardabweichung				2,18

Stromdichte-Potential-Kurve

Das Startpotential und -stromdichte des High-Entropy-Alloy A5 liegen bei $-4,60 \cdot 10^{-2}$ V und $1,70 \cdot 10^{-6}$ Acm⁻² (Abbildung 59).

A5 weist einen äußerst ausgeprägten Aktivbereich aus. Die Passivierungsfähigkeit ist bei A5 fast gar nicht gegeben, lediglich ab etwa 0,9 V kommt es zu einer minimalen 'Pseudopassivierung'.

Es bleibt, dass der Werkstoff in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit wesentlich schlechter abschneidet wie die Referenzproben B2, B3 und B4. Lediglich im Vergleich zu reinem Kobalt (B1) ist es zu niedrigeren Stromdichten verschoben und somit der unwesentlich bessere Werkstoff.

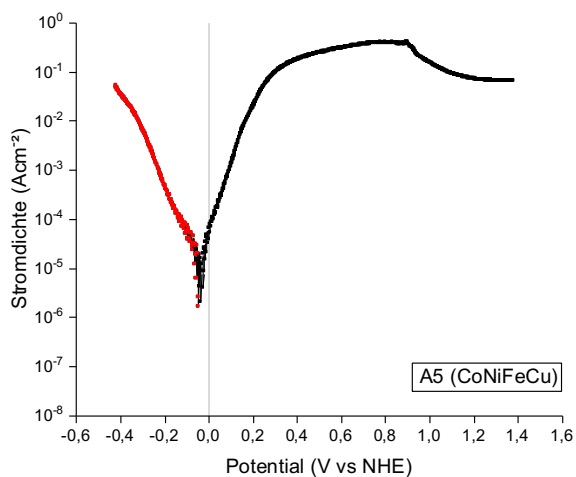


Abbildung 59: Stromdichte-Potential-Kurve von A5 (CoNiFeCu)

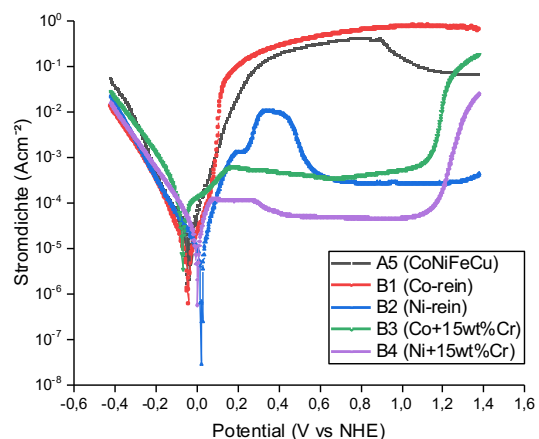


Abbildung 60: Vergleich A5 mit Referenzproben

4.7 A6 – CoNiFe10wt%Cr

HEA A6 ist als ein Vergleich zu A2 zu sehen. Während A2 in equiatomarer Zusammensetzung hergestellt wurde, wurde bei A6 10wt% Chrom eingewogen, während die restlichen drei Elemente (Kobalt, Nickel und Eisen) in equiatomarer Zusammensetzung eingewogen wurden. Das heißt im Umkehrschluss, dass im Vergleich zu A2 weniger Chrom in der Legierung ist. Tabelle 32 listet die Anteile in at% auf.

Tabelle 32: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten *HEA A6*

Element	Anteil _{soll}	Anteil _{ist} (at%)
Co	29,67 at%	27,81 ± 0,231
Ni	29,67 at%	27,46 ± 0,128
Fe	29,67 at%	31,47 ± 0,136
Cr	11,00 at%	13,26 ± 0,184

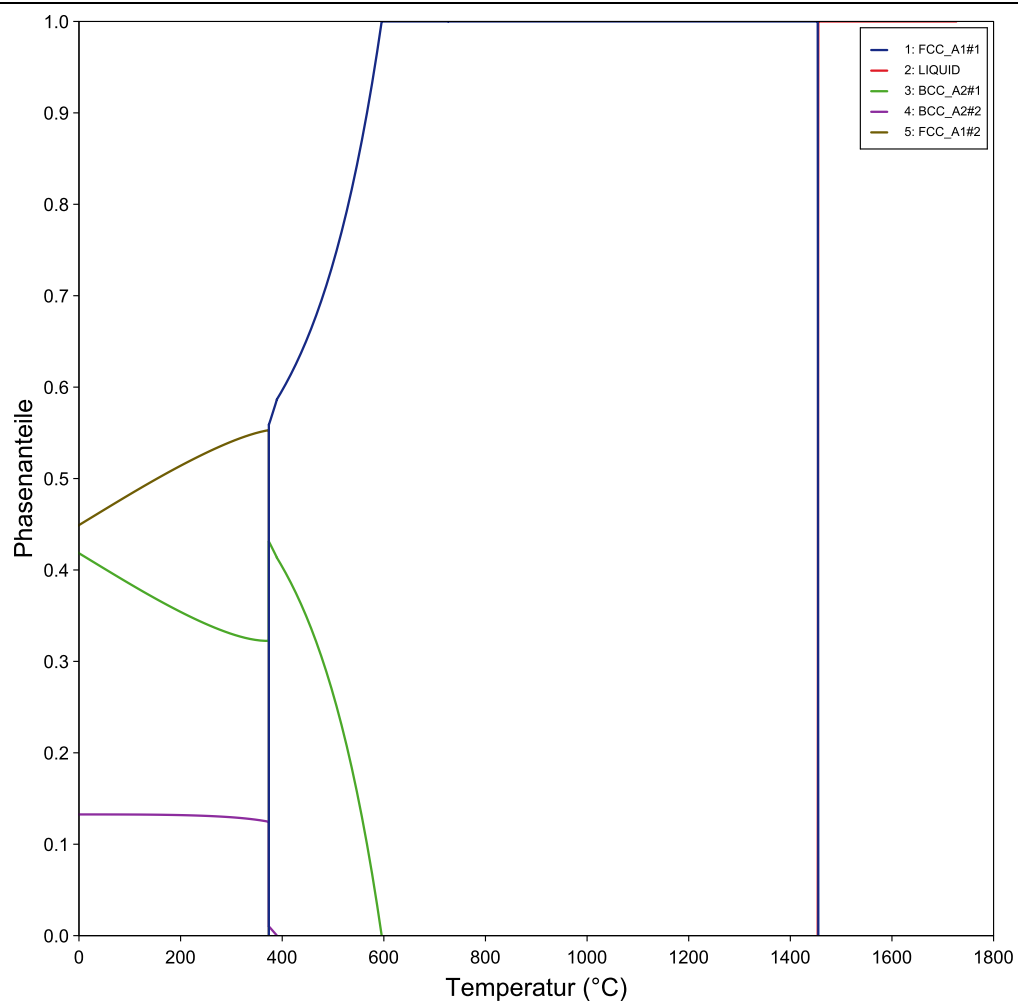


Abbildung 61: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A6

Das mittels Thermo-Calc berechnete Phasendiagramm des High-Entropy-Alloy A6 wird in Abbildung 61 gezeigt. Dieses ist dem Diagramm von A2 sehr ähnlich. Die rote Linie (überdeckt von der blauen Linie) stellt die Grenze dar, ab dem alles verflüssigt ist. Beim Abkühlen bildet sich eine kubisch flächenzentrierte Phase FCC_A1#1 (blaue Linie) aus. Bei weiterer Abkühlung ab etwa 600°C können sich kubisch innenzentrierte Phasen BCC_A2#1 und BCC_A2#2 und eine weitere FCC_A1#2 bilden.

Verglichen mit A2 fällt auf, dass Thermo-Calc hier keine Sigma Phase mehr vorhersagt. Dies könnte mit dem verringerten Chrom-Gehalt von A6 zusammenhängen. Dieser Zusammenhang wurde auch in [37] beschrieben.

Es ist davon auszugehen, dass A6 analog zu A2 ebenfalls nur aus einer kubisch flächenzentrierten Phase besteht. Um dies zu überprüfen wurde eine XRD-Messung durchgeführt (Abbildung 62).

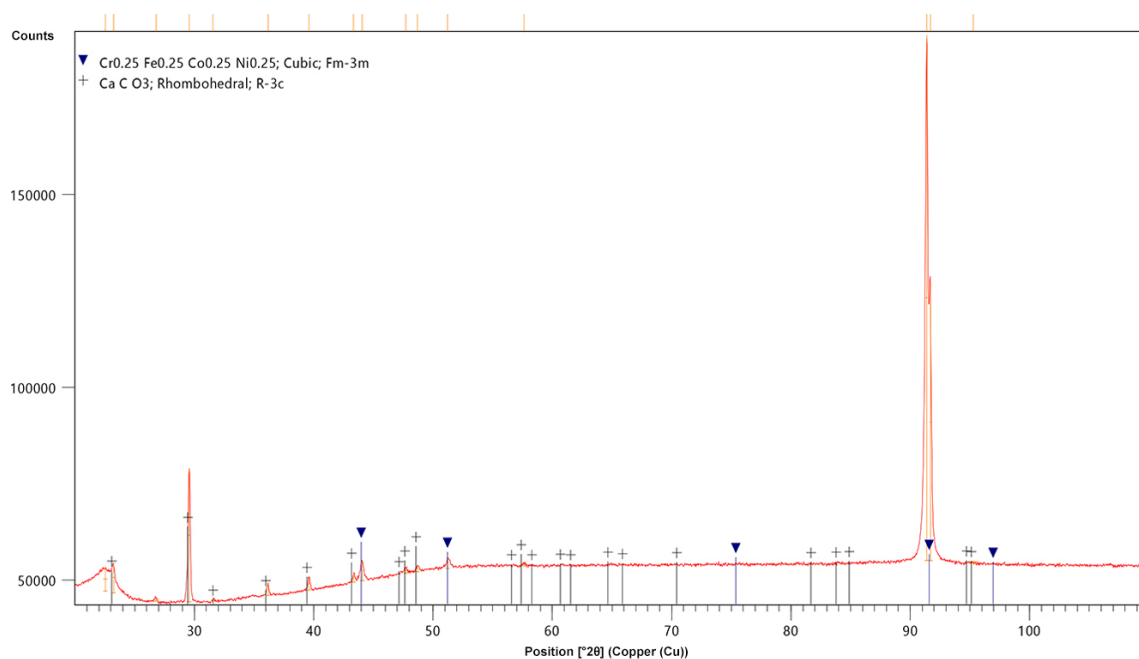


Abbildung 62: Diffraktogramm des HEA A6

Es kann eine kubisch flächenzentrierte Phase zugeordnet werden. Weil keine anderen Reflexe vorhanden sind, ist die Legierung HEA A6 einphasig. Die schwarzen mit '+' gekennzeichneten Reflexe sind abermals dem Bakelit zuzuordnen. Die kubisch flächenzentrierte Phase ist zwar vorhanden, auffällig ist aber, dass die Intensität der Reflexe sehr gering ist. Die Intensität ist von den Atomen auf der Gitterebene abhängig

und kann durch Vorzugsorientierungen innerhalb der Probe durchaus unterschiedlich ausfallen.

Aus dem berechneten Thermo-Calc Diagramm lässt sich eine theoretische Schmelztemperatur von $1455,05^{\circ}\text{C}$ herauslesen, welches mit einer DTA Bestimmung überprüft wurde (Abbildung 63). Die Schmelztemperatur für das hergestellte HEA A6 beträgt $1457,6^{\circ}\text{C}$, entspricht also fast genau dem theoretisch vorausgesagten Wert.

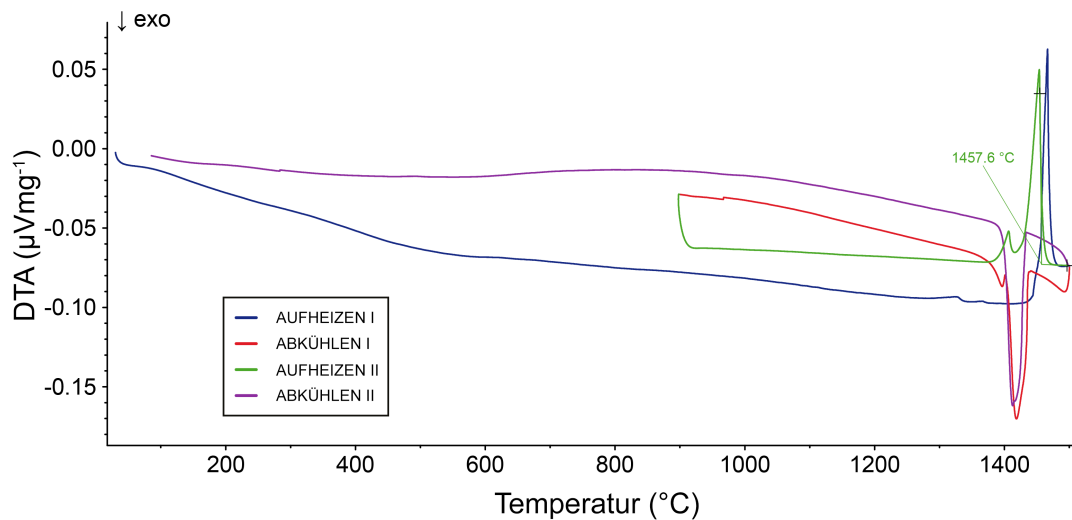


Abbildung 63: DTA-Messung des HEA A6

Die Lichtmikroskopische-Aufnahme (Abbildung 64) und die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (Abbildung 65) des HEA A6 entsprechen beide der verwandten Legierung A2. Die Mikrostruktur besteht aus polygonalen Strukturen und ist eindeutig einphasig.

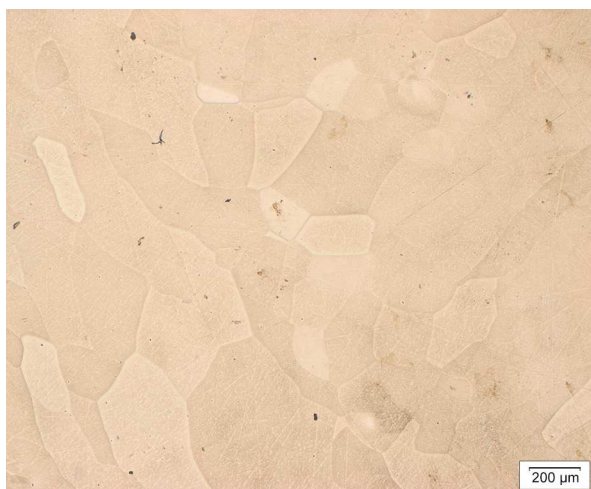


Abbildung 64: LOM Aufnahme A6, geätzt mit Ralph's Reagent

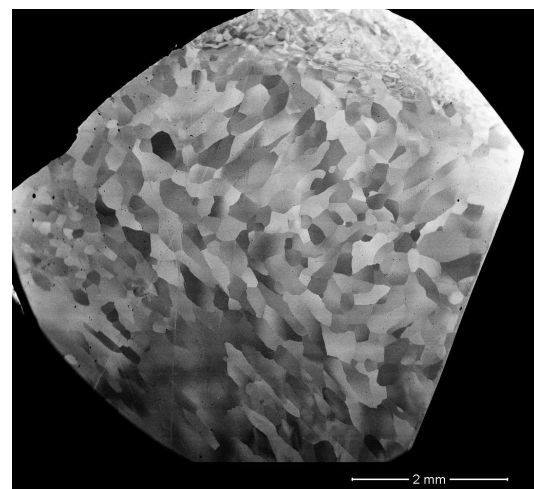


Abbildung 65: REM Aufnahme HEA A6, BSD

Vickers-Härte Bestimmung

Der geringere Chrom-Anteil von HEA A6 – im Vergleich zu A2 – hat zur Folge, dass die Härte von 121 HV5 auf 107 HV5 bzw. 112 HV30 auf 91 HV30 abnimmt.

Tabelle 33: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A6 - CoNiFe10wt%Cr

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV5
1	300,59	290,32	295,455	108
2	299,59	302,1	300,845	104
3	301,96	299,81	300,885	104
4	288,23	282,47	285,35	116
5	306,91	307,63	307,27	100
Mittelwert				107
Standardabweichung				5,37

Tabelle 34: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A6 - CoNiFe10wt%Cr

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV30
1	788,77	785,13	786,95	92
2	780,21	770,92	775,565	94
3	796,14	788,94	792,54	90
4	805,33	801,68	803,505	88
5	802,99	798,71	800,85	88
Mittelwert				91
Standardabweichung				2,32

Stromdichte-Potential-Kurve

Startpotential und -stromdichte von A4 liegen bei $-1,61 \cdot 10^{-2}$ V und $1,83 \cdot 10^{-6}$ Acm⁻² (Abbildung 66).

Wie zu erwarten, verhält sich A6, in Bezug auf die Passivierung, ähnlich wie A2. Gut zu sehen ist, dass bedingt durch den geringeren Anteil an Chrom zuerst ein Aktivbereich vorhanden ist, der dann aber sehr schnell in die Passivierung umschlägt. Ab etwa 1,2 V setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein, weswegen hier ein erneuter Anstieg der Kurve zu vermerken ist.

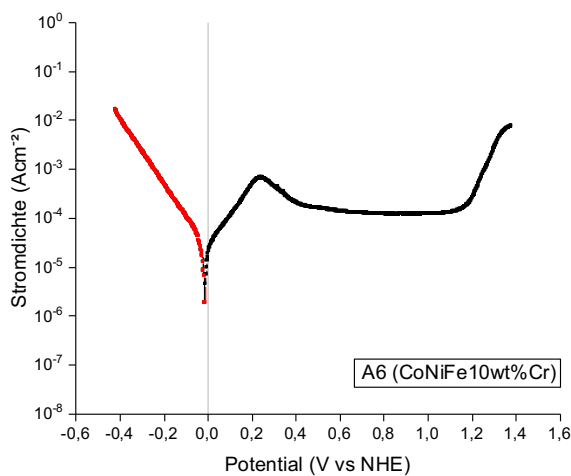


Abbildung 66: Stromdichte-Potential-Kurve von A6 (CoNiFe10wt%Cr)

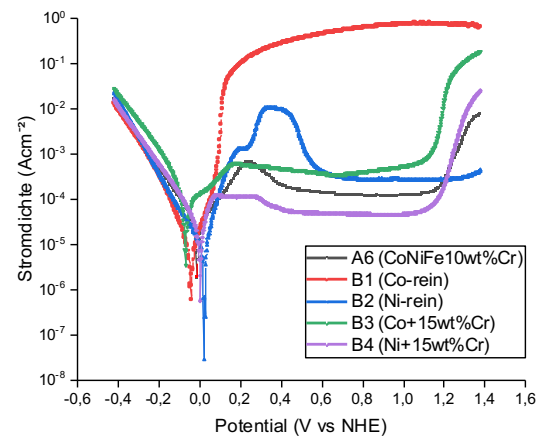


Abbildung 67: Vergleich A6 mit Referenzproben

Abbildung 67 zeigt den direkten Vergleich mit den Referenzproben. Der Zusatz an Chrom, zeigt auch hier, wie bei allen drei Chrom beinhaltenden Proben (A6, B3 und B4), einen ähnlichen Kurvenverlauf. Wie zuvor beschrieben, zeichnet sich der geringere Anteil an Chrom in einem Aktivbereich aus, ehe auch hier die Passivierung einsetzt. Auch hier liegt B3 (Co+15wt%Cr, grüne Linie) bei höheren Stromdichten als A6 und B4 (Ni+15wt%Cr, violette Linie) bei niedrigeren.

4.8 A7 – CoNiFe10wt%CrCu

Das HEA A7 ist als Vergleich zu A3 zu sehen und besteht auch aus fünf Elementen. Es wurden 10wt% Chrom eingewogen, während die restlichen Elemente – Kobalt, Nickel, Eisen und Kupfer – in equiatomarer Zusammensetzung beigemischt wurden.

Tabelle 35: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten **HEA A7**

Element	Anteil _{soll}	Anteil _{ist} (at%)
Co	22,19 at%	21,23 ± 0,309
Ni	22,19 at%	20,22 ± 0,364
Fe	22,19 at%	24,13 ± 0,407
Cr	11,24 at%	12,79 ± 0,157
Cu	22,19 at%	21,63 ± 0,375

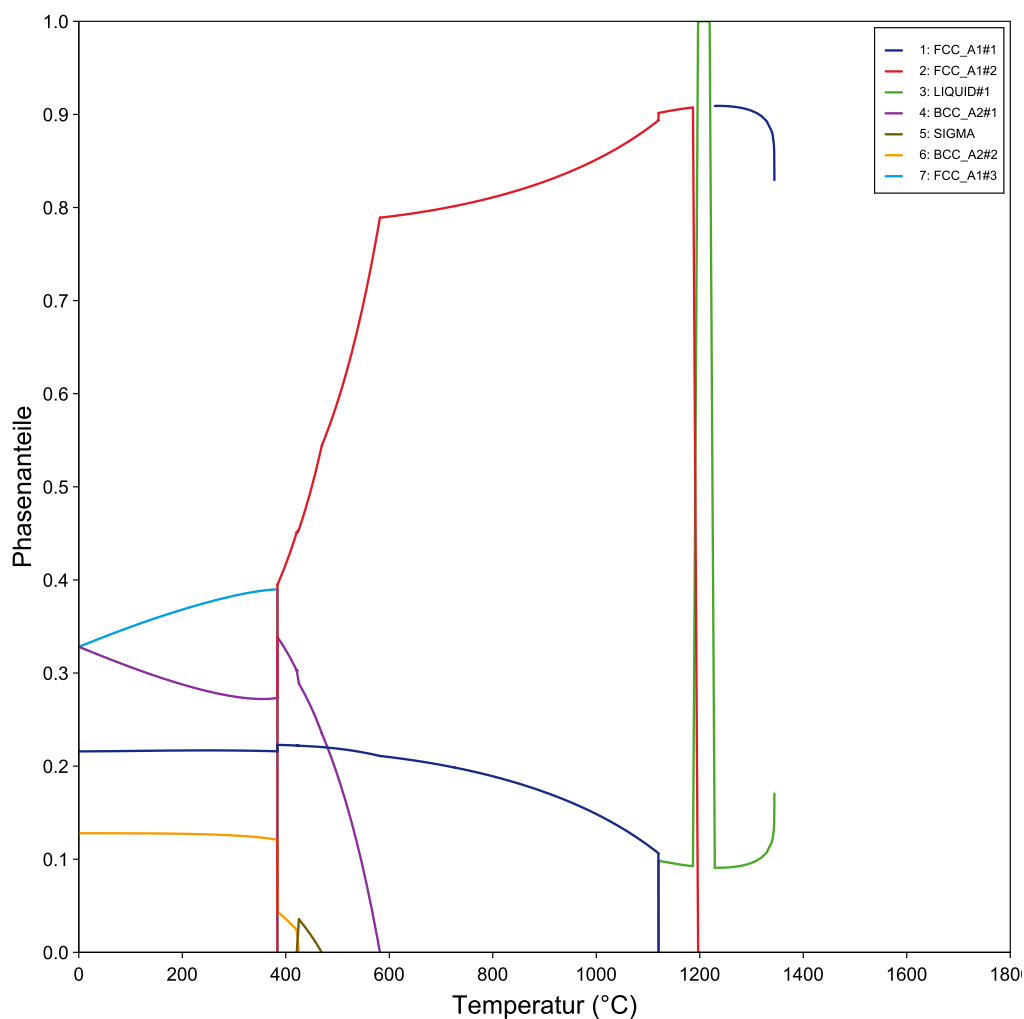


Abbildung 68: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A7

In Tabelle 35 sind die Anteile ausschließlich in at% umgerechnet aufgelistet. Das Thermo-Calc Diagramm (Abbildung 68) besitzt wieder Parallelen zur verwandten Legierung A3. Von der Legierung A3 ist bekannt, dass sich zwei kubisch flächenzentrierte Phasen bilden. Dies gilt auch für dieses Diagramm. Zunächst bildet sich bei der Abkühlung eine FCC_A1#1 Phase (blaue Linie), bei weiterer Abkühlung eine zweite FCC_A1#2 Phase (rote Linie). Unter 600°C können sich weitere Phasen BCC_A2#1, BCC_A2#2 bilden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die schon bei HEA A3 vorhergesagte Sigma Phase trotz geringeren Chrom-Anteils hier ebenfalls vorausgesagt wird. Allerdings ist klar ersichtlich, dass diese Phase verglichen mit A3 den wesentlich geringeren berechneten Phasenanteil aufweist (siehe Abbildung 68).

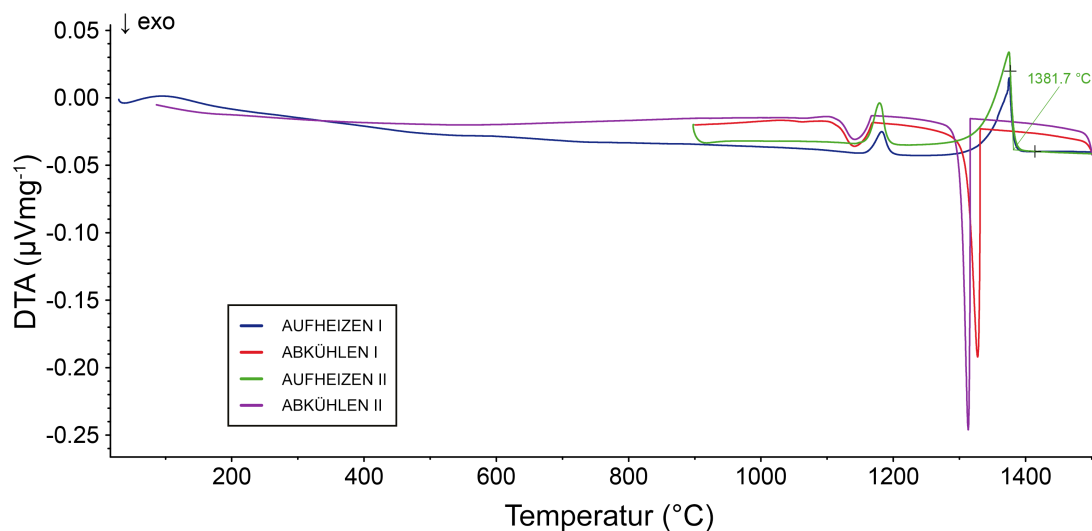


Abbildung 69: DTA-Messung HEA A7

Die Thermo-Calc Berechnung sagt für die Legierung eine theoretische Schmelztemperatur von 1340,83°C voraus. Diese wurde mit einer DTA-Messung überprüft und ergab eine tatsächliche Schmelztemperatur von **1381,7°C**. Gut erkennbar ist im Kurvenverlauf der DTA-Messung in Abbildung 69 eine zweite Phase zu erkennen. Dies weist eindeutige Parallelen zu dem HEA A3 auf.

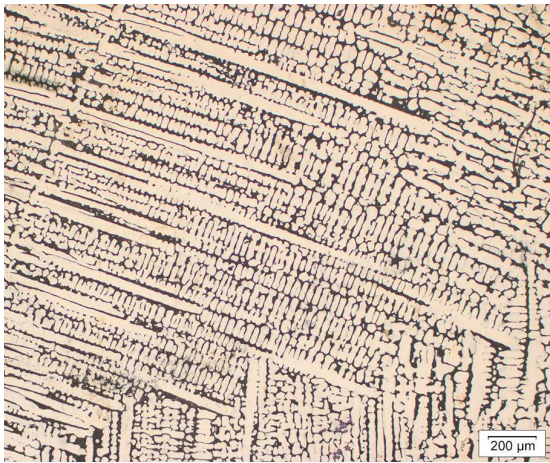


Abbildung 70: LOM Aufnahme A7, geätzt mit Ralph's Reagent

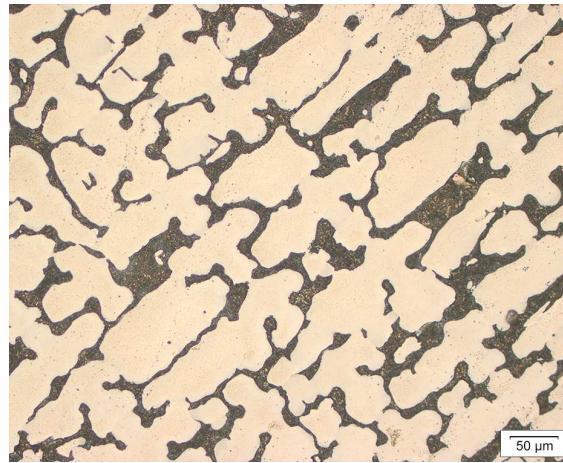


Abbildung 71: LOM Aufnahme A7, geätzt mit Ralph's Reagent

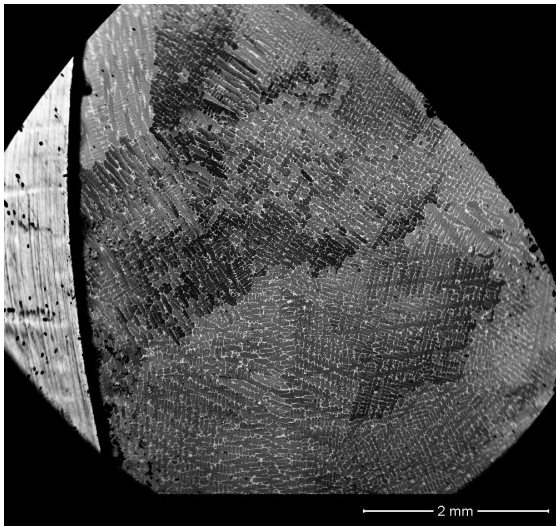


Abbildung 72: REM Aufnahme HEA A7, BSD

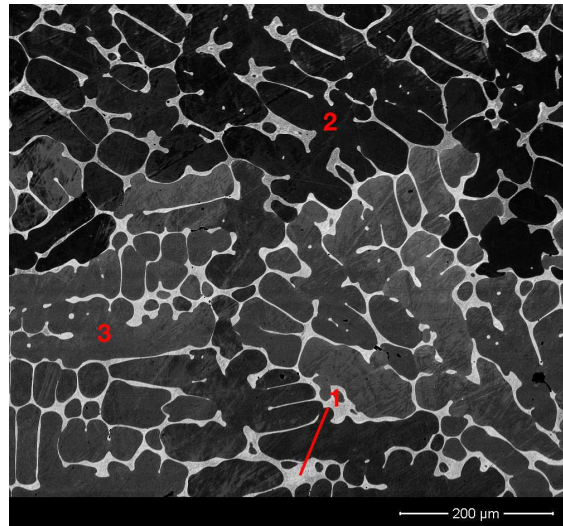


Abbildung 73: REM Aufnahme HEA A7, BSD

Tabelle 36: Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX Analyse an verschiedenen Stellen von HEA A7

Elemente	Punkt 1 (at%)	Punkt 2 (at%)	Punkt 3 (at%)
Co	/	25,45	25,19
Ni	8,64	20,35	21,00
Fe	3,92	28,43	27,77
Cr	/	15,22	15,77
Cu	87,44	10,56	10,79

Die LOM- und REM-Aufnahmen (Abbildung 70 - Abbildung 73) der Legierung A7 zeigen zwei Phasen. Dasselbe Bild ergab sich auch bei HEA A3.

Die Ähnlichkeit bestätigen auch EDX-Messungen (Tabelle 36). Die bestimmten Flächen sind in Abbildung 73 markiert. Während die grauen und dunkelgrauen Flächen (Punkt 2 und Punkt 3) an Kupfer verarmt sind, sind die weißen Flächen – wie zu erwarten war – Kupferreich.

Vickers-Härte Bestimmung

Bei HEA A7, welche keine einphasige Mischung mehr darstellt, ist – verglichen mit A6 – eine Erhöhung der Härte bemerkbar. Dies obwohl als weiteres Element Kupfer beigemischt wurde.

Interessant ist aber auch der direkte Vergleich mit HEA A3. Obwohl bei A3 ein höherer Anteil an Chrom vorliegt, ist die Härte mit 142 HV5 und 119 HV30 niedriger, als die für HEA A7 ermittelten Härten mit 167 HV5 und 150 HV30.

Tabelle 37: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A7 - CoNiFe10wt%CrCu

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV5
1	236,16	235,4	235,78	170
2	233,23	224,85	229,04	180
3	246,09	247,93	247,01	155
4	239,65	243,42	241,535	162
5	Ausreisser			
Mittelwert				167
Standardabweichung				9,40

Tabelle 38: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A7 - CoNiFe10wt%CrCu

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV30
1	625,17	609,55	617,36	149
2	610,82	619,78	615,3	150
3	614,88	622,01	618,445	148
4	603,46	620,61	612,035	151
5	624,16	606,7	615,43	150
Mittelwert				150
Standardabweichung				1,19

Stromdichte-Potential-Kurve

Startpotential und -stromdichte von A7 liegen bei $4,40 \cdot 10^{-2}$ V und $2,73 \cdot 10^{-8}$ Acm⁻² (Abbildung 74).

Schon bei dem High-Entropy-Alloy A3 wurde die Erkenntnis gewonnen, dass die Zugabe an Kupfer die Passivierungsfähigkeit verminderte. Auch HEA A7 verhält sich gleich. Der geringere Anteil an zugesetztem Chrom mindert die Passivierungsfähigkeit noch weiter. Das hat zur Folge, dass der aktive Bereich in einer steilen Kurve resultiert, ehe sich der Verlauf bei relativ hohen Stromdichten einpendelt.

In Abbildung 75 ist HEA A7 im direkten Vergleich und schneidet ähnlich schlecht ab wie das Pendant A3. Lediglich die reine Kobalt-Referenz-Probe performt in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit schlechter.

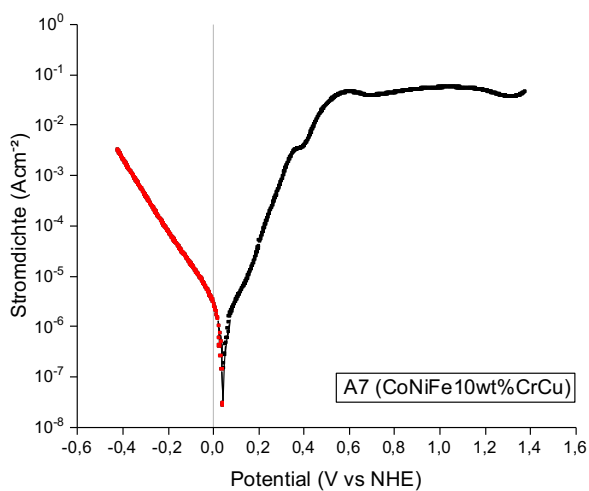


Abbildung 74: Stromdichte-Potential-Kurve von A7 (CoNiFe10wt%CrCu)

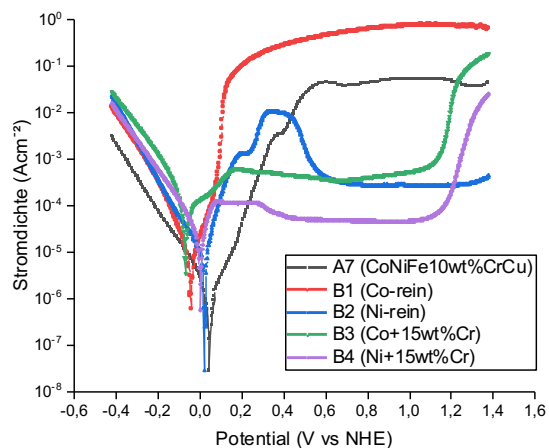


Abbildung 75: Vergleich A7 mit Referenzproben

4.9 A8 – CoNiFeCrCuAl_{0,5}

In Punkto Zusammensetzung (Tabelle 39) ist A8 mit der Legierung A4 zu vergleichen, nämlich equiatomare Zusammensetzung, außer dass der Al-Anteil halb-equiatomare ist.

Tabelle 39: Mittels REM/EDX bestimmte Ist-Anteile des hergestellten **HEA A8**

Element	Anteil _{soil} (at%)	Anteil _{ist} (at%)
Co	18,18	17,18 ± 0,206
Ni	18,18	17,08 ± 0,050
Fe	18,18	19,43 ± 0,078
Cr	18,18	20,98 ± 0,219
Cu	18,18	16,41 ± 0,258
Al	9,09	8,92 ± 0,221

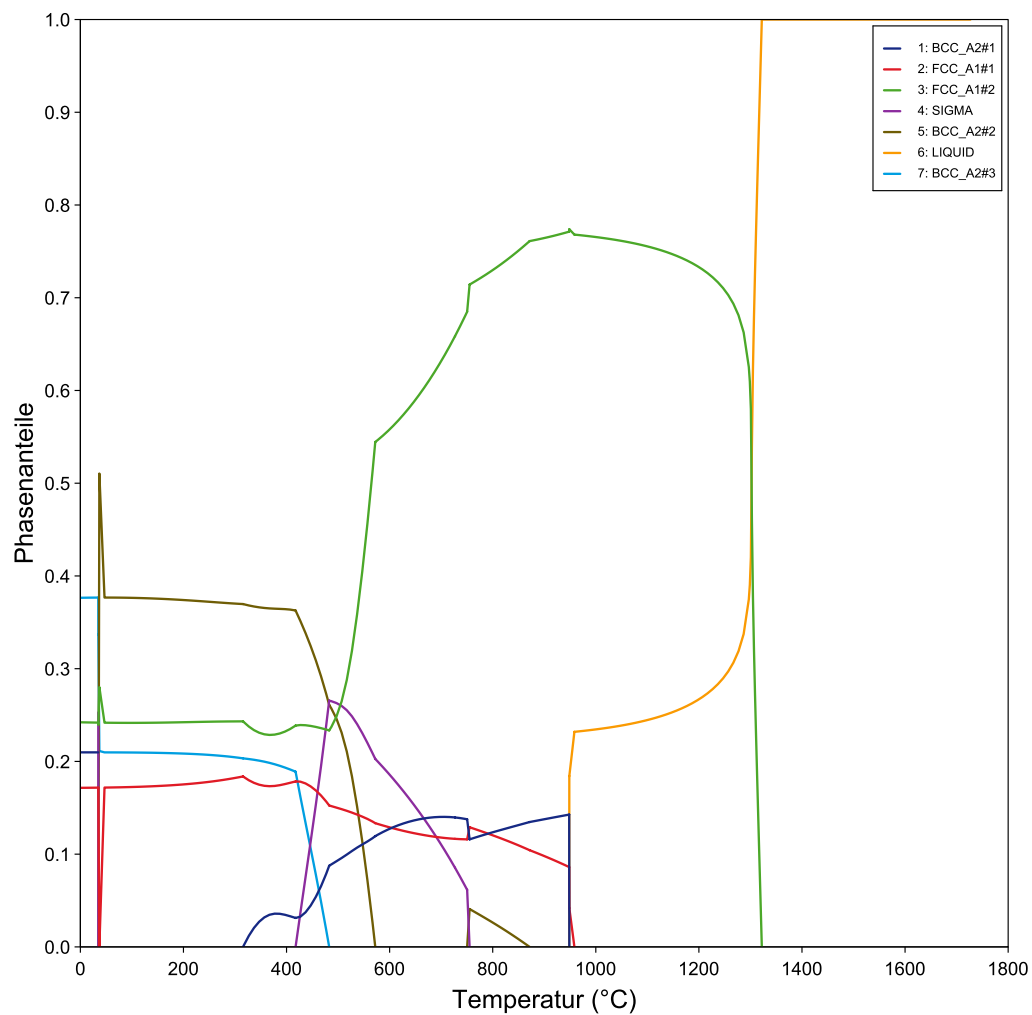


Abbildung 76: Phasenanteile aus Thermo-Calc Berechnungen mittels TCFE9 – Datenbank. Berechnung bezieht sich auf die gemessenen Ist-Anteile des hergestellten HEA A8

Wie schon bei HEA A4 sagt die Thermo-Calc Berechnung ein recht kompliziertes Diagramm voraus. Eine Abweichung von Legierung A4 gibt es in punkto Phasen. Der Anteil an BCC Phasen ist im Vergleich mit A4 reduziert. Dies wäre grundsätzlich auch so zu erwarten, da weniger Aluminium in der Zusammensetzung ist und dieses bekannt dafür ist die bcc-Struktur zu heben/ stabilisieren, wie schon im Punkt 2.2.2.4 beschrieben [16].

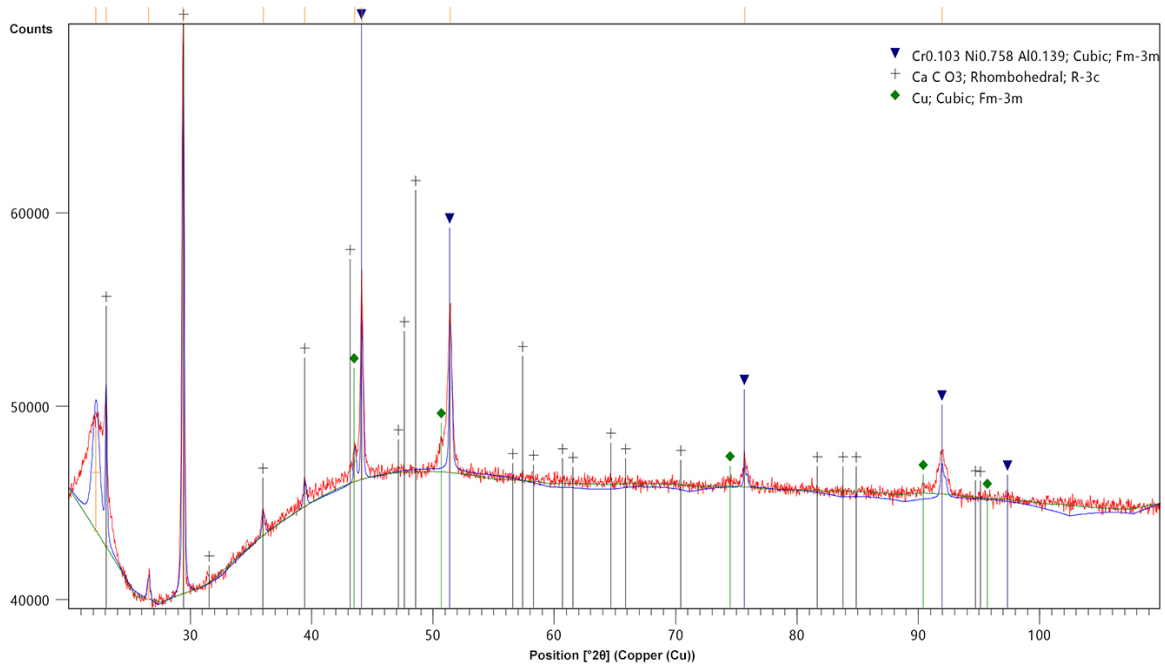


Abbildung 77: Diffraktogramm HEA A8 ($\text{CoNiFeCrCuAl}_{0,5}$)

Mit einer XRD-Bestimmung (Abbildung 77) können zumindest zwei fcc-Phasen (gekennzeichnet durch blaues Dreiecks-Symbol und einem grünen Pyramiden-Symbol) zugeordnet werden, wobei die bcc-Phase von A4 nicht mehr präsent ist. Mit '+' gekennzeichnet sind die Bakelit Reflexe zugehörig zum CaCO_3 .

Aus dem Thermo-Calc-Diagramm lässt sich eine Schmelztemperatur von $1322,10^\circ\text{C}$ ableiten. Mit der DTA Messung (Abbildung 78) wurde diese überprüft und eine Schmelztemperatur von **$1362,3^\circ\text{C}$** bestimmt.

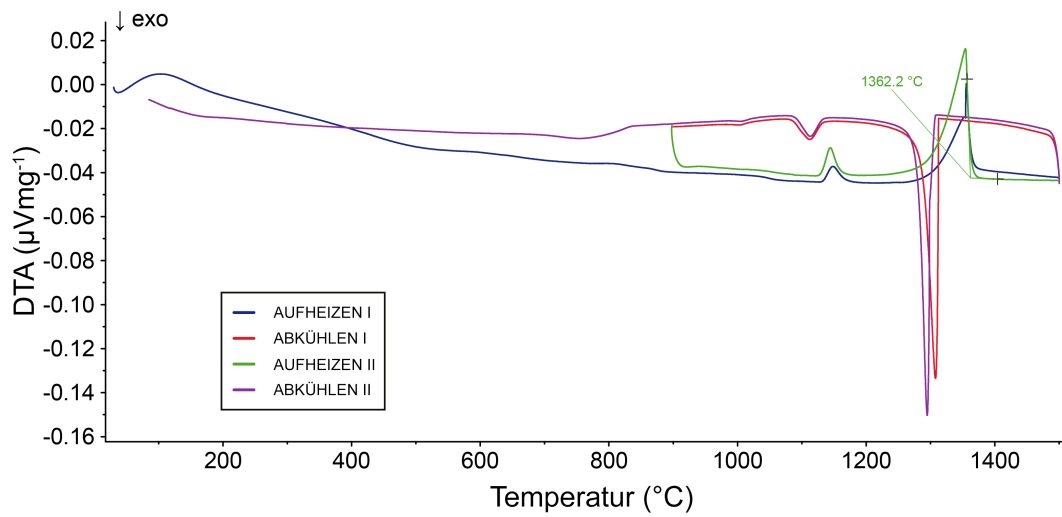


Abbildung 78: DTA-Messung für HEA A8

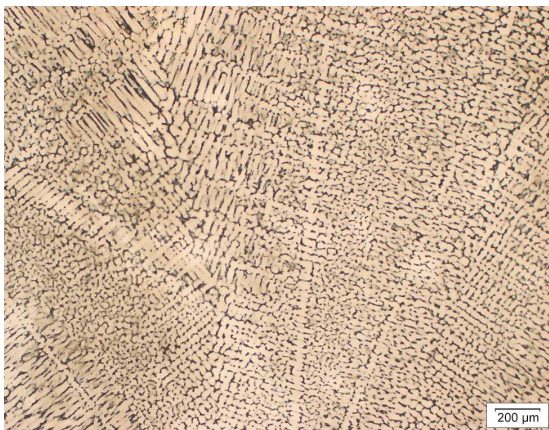


Abbildung 79: LOM Aufnahme A8, geätzt mit Ralph's Reagent

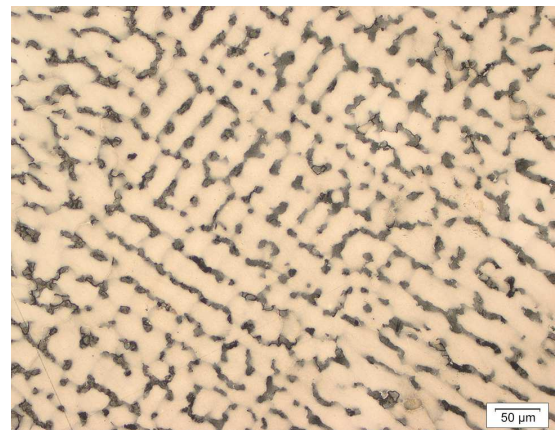


Abbildung 80: LOM Aufnahme A8, geätzt mit Ralph's Reagent

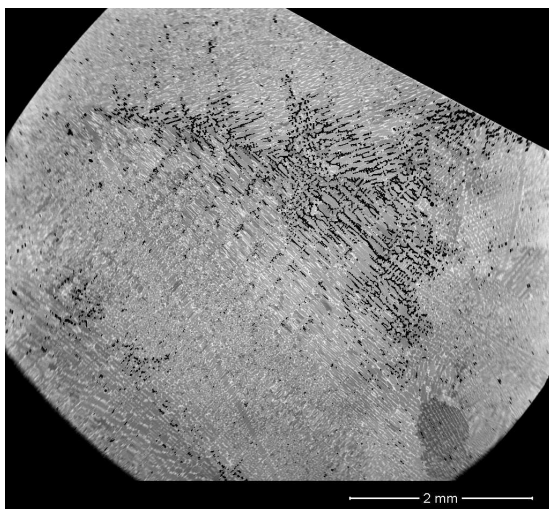


Abbildung 81: REM Aufnahme HEA A8

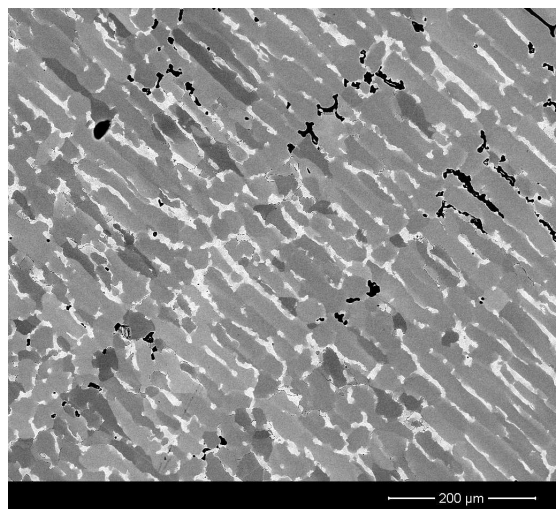


Abbildung 82: REM Aufnahme HEA A8

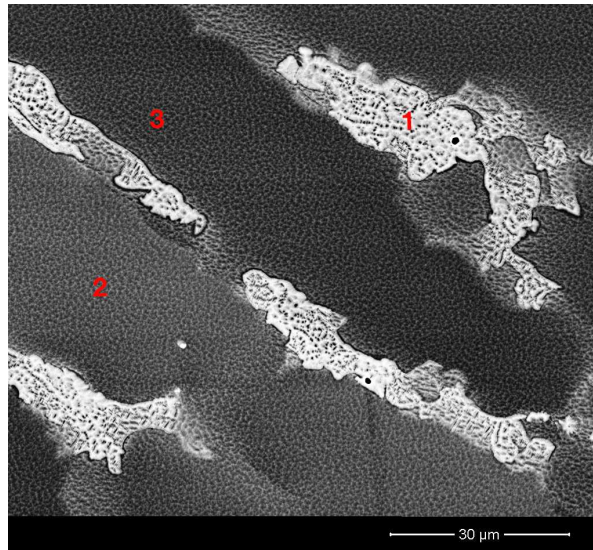


Abbildung 83: REM Aufnahme HEA A8

Wie aus Abbildung 79 - Abbildung 83 ersichtlich ist HEA A8 im Gefüge nicht so kompliziert wie die verwandte Legierung A4. Es sind helle und dunkle Flächen zu sehen. Grundsätzlich zieht sich eine fein verteilte gepunktete Struktur durch die Probe. So hat auch die helle Phase dunkle Punkte in sich verteilt. Diese wurden per EDX analysiert (Tabelle 40). Die hellen Flächen bestehen hauptsächlich aus Kupfer, haben aber auch erhöhte Anteile an Nickel und Aluminium, was die verteilten dunklen Punkte erklären könnte.

Tabelle 40: Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX Analyse an verschiedenen Stellen von HEA A8

Elemente	Punkt 1 (at%)	Punkt 2 (at%)	Punkt 3 (at%)
Co	5,21	21,97	20,26
Ni	13,36	16,46	18,15
Fe	4,64	23,17	21,23
Cr	3,27	24,28	22,47
Cu	60,63	8,12	10,19
Al	12,88	6,01	7,69

Vickers-Härte Bestimmung

Weniger Aluminium in der Zusammensetzung hat in diesem Fall – verglichen mit A4 – eine Reduktion der Vickers-Härte zur Folge. Obwohl dies im ersten Moment etwas abwegig klingen mag, hat die Reduktion von Aluminium zur Folge, dass sich keine bcc-Phase mehr bildet. Verglichen mit einer fcc-Phase hat die bcc-Phase eine höhere Festigkeit. Dies macht sich in den Härtebestimmungen für A8 (Tabelle 41 und Tabelle 42) mit 245 HV5 und 248 HV30 verglichen mit 288 HV5 und 360 HV30 für HEA A4 bemerkbar.

Tabelle 41: Vickers-Härte Bestimmung (HV5) für A8

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV5
1	192,71	193,51	193,11	254
2	196,49	194,77	195,63	247
3	193,50	197,17	195,335	248
3	Ausreißer			
5	201,59	203,73	202,66	230
Mittelwert				245
Standardabweichung				8,71

Tabelle 42: Vickers-Härte Bestimmung (HV30) für A8

Eindrücke	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV30
1	480,58	458,89	469,735	257
2	489,49	472,97	481,23	245
3	484,14	490,38	487,26	239
4	468,65	481,28	474,965	251
5	473,54	478,96	476,25	250
Mittelwert				248
Standardabweichung				6,68

Analog zu HEA A4 wurde auch bei HEA A8 eine Mikrohärt-Bestimmung durchgeführt. Auffällig ist hier, dass die 'Matrix' weniger hart ist als hellen Phasen. Tabelle 43 fasst die Ergebnisse dieser Bestimmung zusammen.

Tabelle 43: Mikrohärtigkeit nach Vickers Bestimmung (HV0,05) für A4

Eindrücke	Matrix	Segregationen
1	279	319
2	281	321
3	283	327
Mittelwert	281	322
Standardabweichung	2,00	4,16

Stromdichte-Potential-Kurve

Startpotential und -stromdichte von A4 liegen bei $3,93 \cdot 10^{-3}$ V und $3,15 \cdot 10^{-7}$ Acm⁻² (Abbildung 84).

Der Kurvenverlauf der Strom-Dichte-Potentialkurve zeigt, dass der aktive Bereich, in der die Metallauflösung stattfindet, sehr präsent ist und es zu keiner wirklichen Passivierung kommt.

Der Vergleich von A8 mit den Referenzproben (Abbildung 85) zeichnet ein ähnliches Bild wie schon bei A4. Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit in Schwefelsäure schneidet die Legierung schlechter ab als reines Nickel (B2), Kobalt mit Chrom-Zusatz (B3) und Nickel mit Chrom-Zusatz. Lediglich im Vergleich zu reinem Kobalt (B1) schneidet es besser ab.

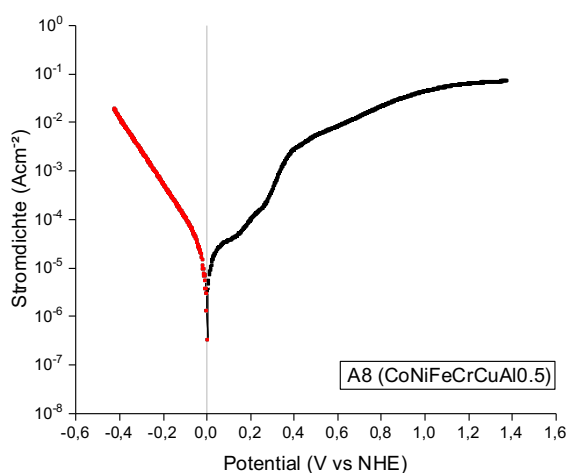


Abbildung 84: Stromdichte-Potential-Kurve von A8 (CoNiFeCrCuAl_{0,5})

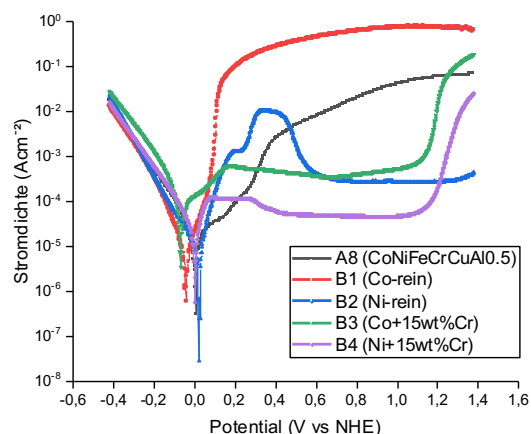


Abbildung 85: Vergleich A8 mit Referenzproben

5 DISKUSSION

5.1 Soll- / Ist-Vergleiche

Tabelle 44: Vergleich der Phasen-Vorhersagen mittels Thermo-Calc mit tatsächlich ermittelten Phasen, sowie Vergleich des vorhergesagten Schmelzpunktes und der tatsächlichen Schmelzpunktbestimmung mittels DTA

	Phasen		Schmelzpunkt (°C)	
	Soll	Ist	Soll	Ist
A1	fcc und bcc	fcc	1456,45	1483,3
A2	2 x fcc Sigma-Phase 2 x bcc	fcc	1405,23	1459,2
A3	3 x fcc Sigma-Phase 2 x bcc	2 x fcc	1374,54	1388,1
A4	3 x bcc Sigma-Phase 2 x fcc	1 x bcc 2 x fcc	1372,04	1401,3
A5	2 x fcc 1 x bcc	2 x fcc	1409,62	1401,3
A6	2 x fcc 2 x bcc	fcc	1455,05	1457,6
A7	3 x fcc Sigma-Phase 2 x bcc	2 x fcc	1340,83	1381,7
A8	2 x bcc Sigma-Phase 2 x fcc	2 x fcc	1322,10	1362,3

Mit Thermo-Calc können Phasen sehr gut vorhergesagt werden. Wie man in Tabelle 44 erkennen kann, sind die vorhergesagten Phasen stets in den tatsächlich hergestellten Legierungen vertreten. Allerdings sind wesentlich weniger Phasen nachweisbar als mit Thermo-Calc vorhergesagt. Der Schmelzpunkt konnte ebenfalls mittels Thermo-Calc Berechnung vorausgesagt werden. Auffällig ist, dass bis auf HEA A5 die vorausgesagten Soll-Werte für den Schmelzpunkt stets unter den tatsächlich ermittelten Soll-Werten liegen. Bei den Legierungen A3, A5 und A6 ist die Temperaturdifferenz zwischen Soll- und Ist-Werten sehr gering, während sie bei den restlichen zwischen 30°C und 50°C beträgt.

Tabelle 45: Vergleich der Zusammensetzung der HEAs: Mittels Thermo-Calc berechnete Soll-Anteile, verglichen mit den tatsächlich ermittelten Ist-Anteilen

Anteil (at%)	A1		A2		A3		A4		A5		A6		A7		A8	
	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
Co	33,33	31,96	25,00	26,16	20,00	19,20	16,67	15,70	25,00	24,94	29,67	27,81	22,19	21,23	18,18	17,18
Ni	33,33	31,27	25,00	22,69	20,00	18,26	16,67	15,43	25,00	23,92	29,67	27,46	22,19	20,22	18,18	17,08
Fe	33,33	36,76	25,00	26,37	20,00	21,64	16,67	17,55	25,00	27,32	29,67	31,47	22,19	24,13	18,18	19,43
Cr	/	/	25,00	27,78	20,00	22,85	16,67	18,10	/	/	11,00	13,26	11,24	12,79	18,18	20,98
Cu	/	/	/	/	20,00	18,11	16,67	15,72	25,00	23,82	/	/	22,19	21,63	18,18	16,41
Al	/	/	/	/	/	/	16,67	17,49	/	/	/	/	/	/	9,09	8,92

Tabelle 45 zeigt die mittels EDX bestimmten, tatsächlichen Anteile der HEAs verglichen mit den Soll-Anteilen der Thermo-Calc Berechnungen. Es ist erkennbar, dass die tatsächlich ermittelten Werte sehr nahe an den theoretischen Anteilen liegen. Auffallend ist jedoch, dass die Ist-Anteile von Eisen (Fe) und Chrom (Cr) stets etwas über den Soll-Anteilen liegen, während dies für die restlichen Elemente nicht gilt.

Es könnte sich hierbei um einen Einwägefehler handeln. Dieser potentielle Fehler müsste jedoch bei jeder Legierungsmischung wiederholt worden sein und könnte gleichwohl die anderen Elemente treffen. Es könnte auch sein, dass die verwendeten Ausgangspulver der Elemente Eisen und Chrom verunreinigt sind, allerdings müssten diese Verunreinigungen eklatant hoch sein, was als nicht sehr wahrscheinlich gilt.

Wahrscheinlicher in diesem Zusammenhang ist eine weitere mögliche Fehlerquelle: Die Quantifizierung der EDX-Spektren. Die mit FEI Quanta 200 (Thermo Fisher Scientific Inc.) und Edax Octane Pro (Edax, Ametek Inc.) gemessenen Spektren wurden mit der Software TeamTM EDS (Edax, Ametek Inc.) ausgewertet. Durch wiederholte Messungen und Vergleich der Quantifizierung mit den Ergebnissen von anderen Geräten und Analysemethoden konnte – durch den Kollegen Maximilian Wolf - insbesondere bei Wolfram eine große Abweichung vom wahren Wert festgestellt werden.

5.1.1 Vergleich A2 mit A6

Die beiden HEAs konnten sehr gut mit Thermo-Calc vorhergesagt werden und sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. Bei beiden handelt es sich um einphasige Legierungen mit einer Schmelztemperatur um 1460°C. Die Härte-Bestimmung nach Vickers bringt ebenfalls ähnliche Resultate (Tabelle 46).

Tabelle 46: Vergleich der HEAs A2 und A6

	A2 – CoNiFeCr	A6 – CoNiFe10wt%Cr
Phasen	einphasig fcc	einphasig fcc
Schmelztemperatur	1459,2°C	1457,6°C
Vickers-Härte (HV30)	112	91

5.1.2 Vergleich A3 mit A7

Bei beiden HEAs sind sich sehr ähnlich, bei beiden ist eine ausgeprägte, helle Kupfer-Phase vorhanden, die Schmelztemperatur ist bei beiden sehr ähnlich (Tabelle 47).

Tabelle 47: Vergleich der HEAs A3 und A7

	A3 – CoNiFeCrCu	A7 – CoNiFe10wt%CrCu
Phasen	zweiphasig fcc + fcc (Kupfer)	zweiphasig fcc + fcc (Kupfer)
Schmelztemperatur	1388,1°C	1381,7°C
Vickers-Härte (HV30)	119	150

5.1.3 Vergleich A4 mit A8

A4 besitzt eine außergewöhnliche Struktur. Die Thermo-Calc Berechnung sagt bei beiden Legierungen ein mehrphasiges Gemisch vorher, mit dem Unterschied, dass bei A4 die bcc-Phase prominent erkennbar ist, während diese bei A8 ausbleibt. Dies konnte experimentell auch so nachgewiesen werden und zeigt sich auch in LOM- und REM Aufnahmen in welchen A4 wesentlich kompliziertere Strukturen aufweist als A8 (Tabelle 48).

Tabelle 48: Vergleich der HEAs A4 und A8

	A4 – CoNiFeCrCuAl	A8 – CoNiFeCrCuAl_{0,5}
Phasen	mehrphasig fcc + bcc	mehrphasig, kein bcc-Anteil
Schmelztemperatur	1401,3°C	1362,2°C
Vickers-Härte (HV30)	360	248

5.2 Vergleich der Phasen, Mikrostruktur & Härte

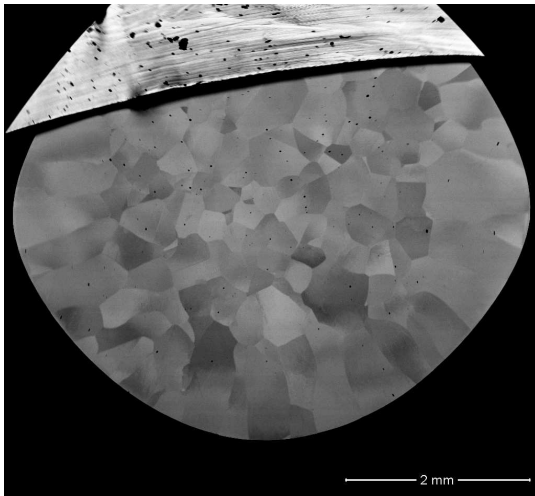


Abbildung 86: Mikrostruktur HEA A1 (REM/BSE)

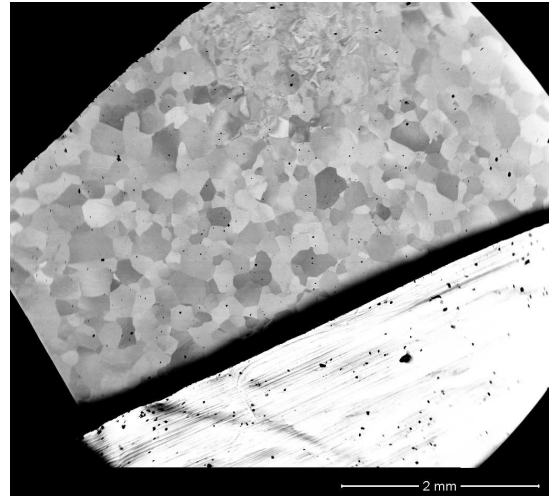


Abbildung 87: Mikrostruktur HEA A2 (REM/BSE)

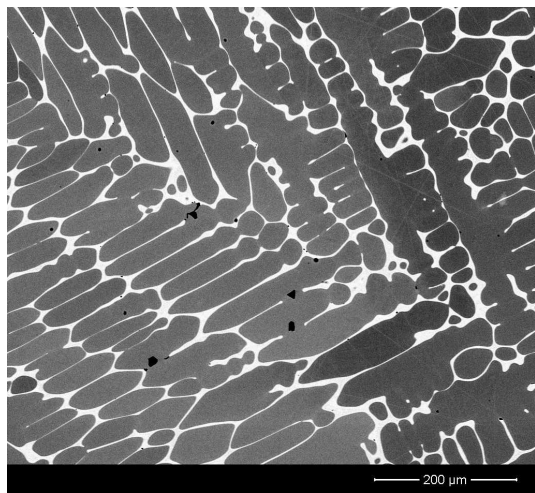


Abbildung 88: Mikrostruktur HEA A3 (REM/BSE)

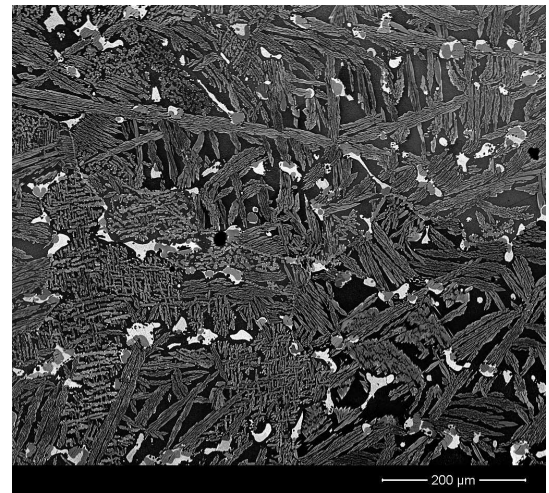


Abbildung 89: Mikrostruktur HEA A4 (REM/BSE)

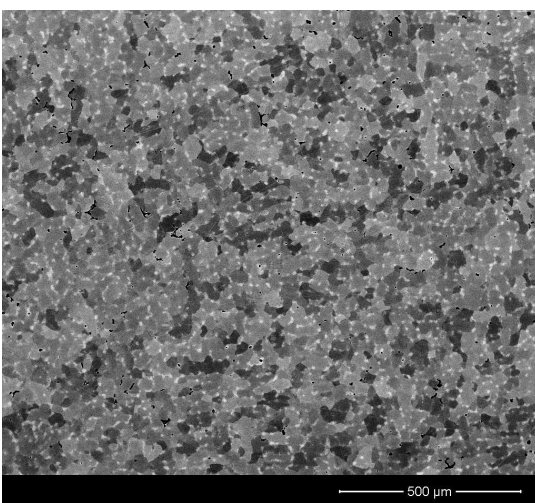


Abbildung 90: Mikrostruktur HEA A5 (REM/BSE)

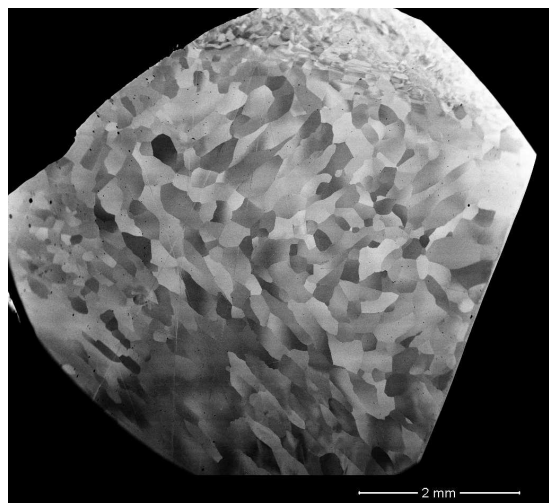


Abbildung 91: Mikrostruktur HEA A6 (REM/BSE)

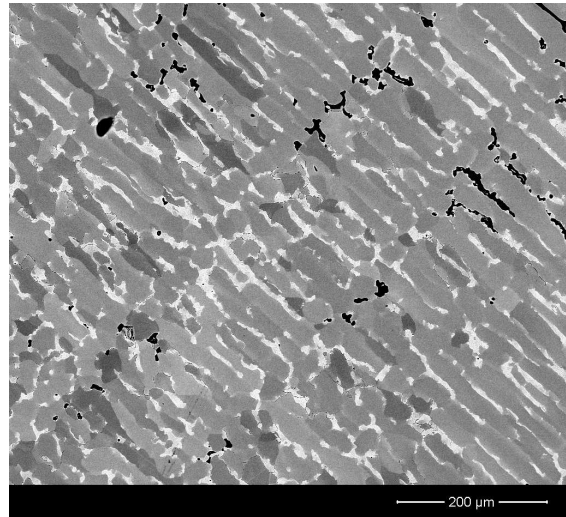
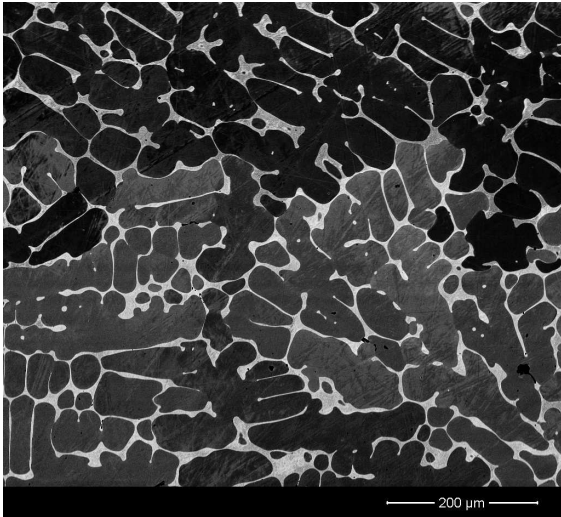


Abbildung 92: Mikrostruktur HEA A7 (REM/BSE)

Abbildung 93: Mikrostruktur HEA A8 (REM/BSE)

Abbildung 86 - Abbildung 93 sollen als Vergleich der Mikrostruktur dienen, wobei HEA A2 und A6, HEA A3 und A7, sowie HEA A4 und A8 gesondert betrachtet werden müssen, da diese in dieser Arbeit verwandte Legierungen mit variiertem Chromgehalt darstellen.

Vergleicht man die Mikrostrukturen fällt auf, dass jedes Kupfer beinhaltende HEA eine entsprechende helle Ausscheidung hervorbringt. Diese lassen sich mit den entsprechenden EDX-Messungen auch als Kupferausscheidungen festhalten.

5.2.1 HEA A1

Die einfachste Legierung dieser Reihe ist das A1 (CoNiFe). Dies gilt auch für das berechnete Thermo-Calc Diagramm. Die vorhergesagte kubisch flächenzentrierte Phase konnte experimentell bestätigt werden. Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms lassen sich eindeutig einer fcc-Phase zuordnen. Die durchgeführte Schmelzpunktsbestimmung mittels DTA zeigt keine weitere Phasenbildung, weswegen ebenfalls von einem einphasigen Gemisch ausgegangen werden kann.

5.2.2 HEA A5

Ein Blick auf die Mikrostruktur verrät, dass es sich bei A5 (CoNiFeCu) um ein nicht einphasiges Gemisch handelt. Während bei der XRD-Messung die Reflexe einer kubisch flächenzentrierten Phase zugeordnet werden konnten, ist es durchaus möglich, dass sich diese überlagern. Einerseits sagt das das Thermo-Calc Diagramm vorher und andererseits kann man in der DTA-Messung auch eine zweite Phasenbildung erkennen.

5.2.3 Vergleich A2 mit A6

Bei beiden Legierungen A2 (CoNiFeCr) und A6 (CoNiFe10wt%Cr) wurde eine einzelne kubisch flächenzentrierte Phase erzielt. Die berechnete Thermo-Calc Voraussage ist bei beiden sehr ähnlich und akkurat.

Mit den XRD-Messungen konnten die kubisch flächenzentrierten Phasen ebenfalls zugeordnet werden.

5.2.4 Vergleich A3 mit A7

Beide Legierungen A3 (CoNiFeCrCu) und A7 (CoNiFe10wt%CrCu) weisen eine sehr ähnliche Mikrostruktur auf. Bei beiden macht sich eine eindeutige helle Phase bemerkbar, die sich durch weitere Untersuchungen als Kupfer-Phase zeigen wird.

Dies ist ebenfalls im Einklang mit dem berechneten Thermo-Calc Diagramm, welches bei beiden zumindest zwei kubisch flächenzentrierte Phasen vorhersagt. Durch nachfolgende Untersuchungen kombiniert mit einer EDX-Analyse konnte dies auch bestätigt werden.

5.2.5 Vergleich A4 mit A8

A4 (CoNiFeCrCu) weist eine höchst interessante, mehrphasige Struktur auf. Mit der XRD-Bestimmung lassen sich bei A4 drei Phasen zuordnen. Zwei kubisch flächenzentrierte und eine kubisch raumzentrierte Phase. Bei A8 (CoNiFeCrCuAl_{0,5}) können zumindest zwei kubisch flächenzentrierte Phasen zugeordnet werden und auch die DTA Messung lässt eine zweite Phase erkennen.

5.2.6 Vergleich Härte nach Vickers

Abbildung 94 fasst die Härtewerte aller HEAs (A1 – A8) und der Referenzproben (B1 – B4) zusammen.

Von A1 – A4 ist ein gewisser Trend erkennbar, dass die Erhöhung der Zahl an Elementen zu einer etwas höheren Härte nach Vickers führen.

Bei A4 ist hier der Sprung sehr groß, was eindeutig mit der komplizierten Mikrostruktur und des Vorhandenseins der bcc-Phase zu erklären ist.

A5 (CoNiFeCu) hat im Vergleich zu A2 (CoNiFeCr) eine höhere Vickers-Härte, obwohl hier Chrom durch Kupfer ersetzt wurde. Sieht man sich REM Aufnahmen dazu an merkt man aber, dass A5 wesentlich 'feinkörniger' ist als A2.

A8 (CoNiFeCrCuAl_{0,5}) sticht hier wieder heraus, hat aber verglichen mit A4 (CoNiFeCrCuAl) eine wesentlich geringere Vickers-Härte. Dies ist einerseits der einfacheren Struktur geschuldet und andererseits dem Fehlen der bcc-Phase.

Analog zu den High-Entropy-Alloys wurden auch die für die Stromdichte-Potential-Kurven hergestellte Referenzproben auf ihre Vickers-Härte untersucht. Hier zeigt sich der Trend, dass die reinen Metalle, also Kobalt (B1) und Nickel (B2) durch die Zugabe von Chrom deutlich an Härte zugewinnen.

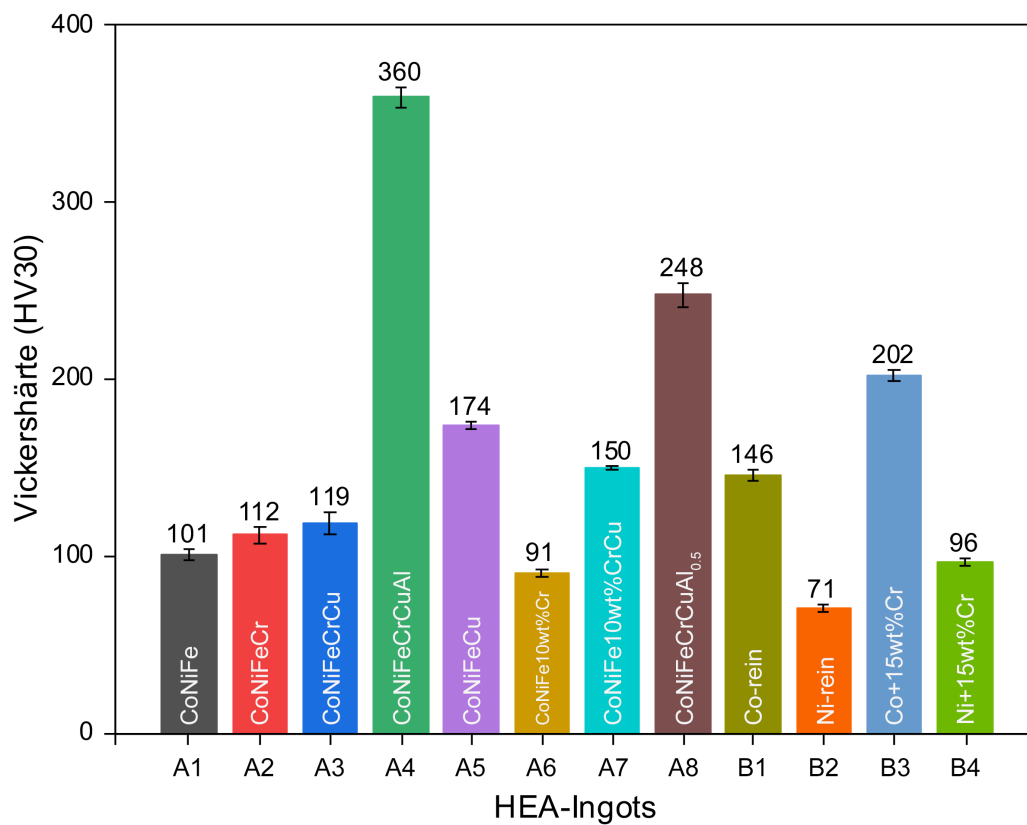


Abbildung 94: Zusammenfassung Härte nach Vickers für alle HEAs und Referenzproben

5.3 Korrosionsverhalten

5.3.1 Vergleich A2 mit A6

Das Korrosionsverhalten von A2 (CoNiFeCr) und A6 (CoNiFe10wt%) ähnelt sich sehr, was auch so erwartet wurde. Verglichen mit A6 ist die Erhöhung der Stromdichte im Passivbereich auffällig. Dies wirkt sich negativ auf die Kinetik des Korrosionsvorganges aus und beschleunigt diesen, weswegen in dieser Konstellation und diesem Medium (5wt% H₂SO₄) A6 der – im Hinblick auf die Passivität – bessere Werkstoff ist.

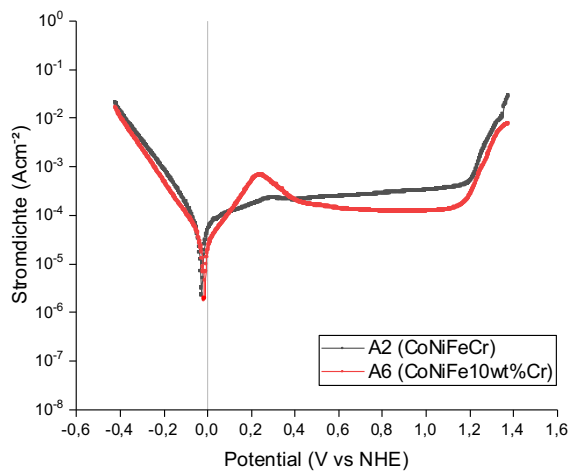


Abbildung 95: Stromdichte-Potential-Kurven A2 und A6 im Vergleich

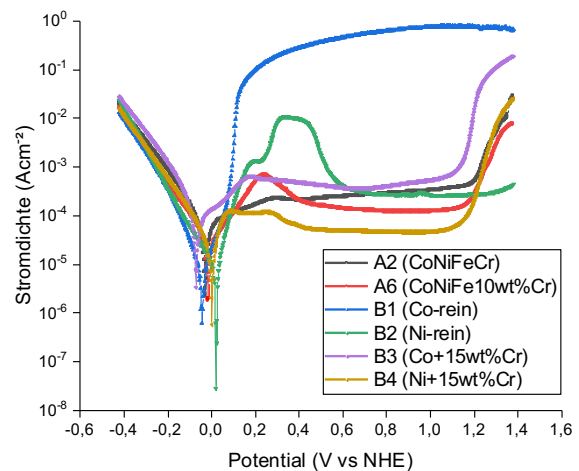


Abbildung 96: Stromdichte-Potential-Kurven A2 und A6 im Vergleich mit Referenzproben B1-B4

Die Zusammenfassung in Abbildung 96 zeigt, dass A2 und A6 mit Blick auf die Korrosionsbeständigkeit besser performt als reines Kobalt (B1), ebenso besser als reines Nickel (B2) und auch besser als Kobalt mit Chromzusatz (B3). Lediglich Nickel mit Chrom Zusatz (B4) erzielt im Vergleich eine bessere Korrosionsbeständigkeit.

5.3.2 Vergleich A7 mit A3

A7 (CoNiFe10wt%CrCu) ist im Vergleich zu A3 (CoNiFeCrCu) im Potential mehr ins Edle verschoben. Gleichzeitig merkt man, dass gerade zu Beginn die Stromdichte bei A3 wesentlich höher liegt, also schlechter auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt. Die Stromdichte beider HEAs gleicht sich bei etwa 0,5 V wieder an. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass sowohl A3 als auch A7 keinen ausgeprägten Passiv-Bereich haben.

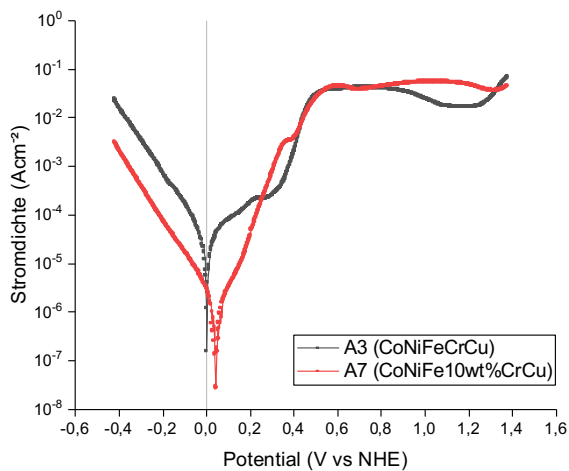


Abbildung 97: Stromdichte-Potential-Kurven A3 und A7 im Vergleich

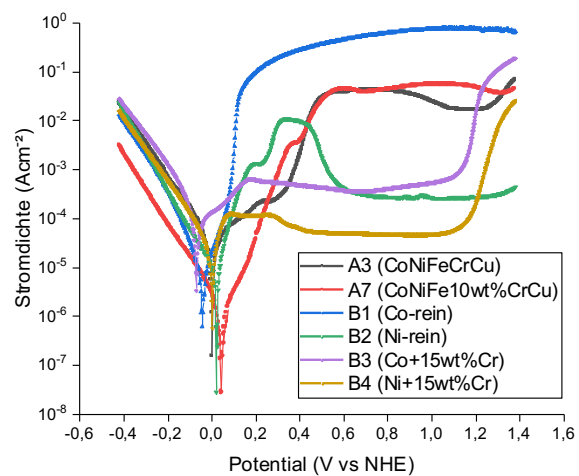


Abbildung 98: Stromdichte-Potential-Kurven A3 und A7 im Vergleich mit Referenzproben B1-B4

Abbildung 98 zeigt, dass die beiden High-Entropy-Alloys A3 und A7 in ihrer Korrosionsbeständigkeit den Referenzproben unterlegen sind. Eine Ausnahme bildet hier die Referenzprobe B1 – also reines Kobalt – welches bei höheren Stromdichten vorliegt.

5.3.3 Vergleich A4 mit A8

Der Vergleich zwischen HEA A4 und HEA A8 (Abbildung 99 und Abbildung 100) zeigt sehr deutlich, dass der Kurvenverlauf bei A4 (CoNiFeCrCuAl), verglichen mit A8 (CoNiFeCrCuAl_{0,5}) deutlich zu niedrigeren Potentialen verschoben ist. Weiterhin ist bei A4 auf eine Erhöhung der Stromdichte messbar, was sich beschleunigend auf die Kinetik des Korrosionsvorganges auswirkt.

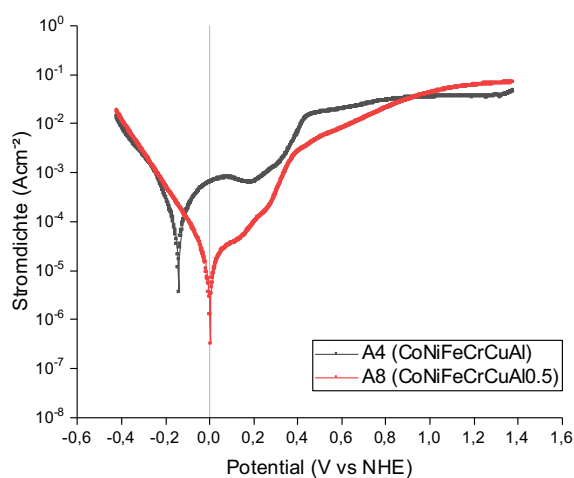


Abbildung 99: Stromdichte-Potential-Kurven A4 und A8 im Vergleich

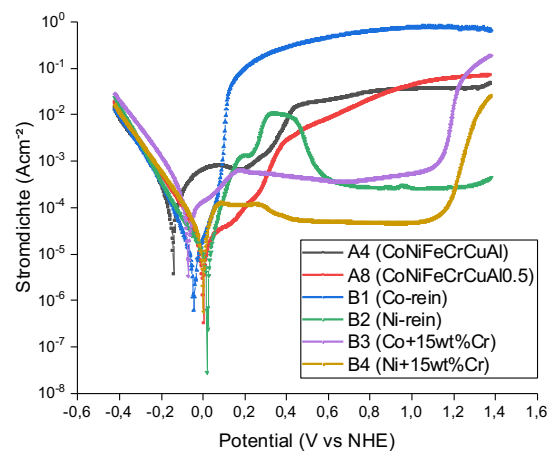


Abbildung 100: Stromdichte-Potential-Kurven A4 und A8 im Vergleich mit Referenzproben B1-B4

Ein Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von A4 und A8 mit den Referenzproben (Abbildung 100) zeigt ein ähnliches Bild wie schon der Vergleich zwischen den High-Entropy-Alloys A3 und A7. Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit performen die HEAs A4 und A8 schlechter als die Referenzproben B2 – B4, nur reines Kobalt performt in diesem Medium schlechter als die getesteten Legierungen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe der Arbeit wurde eine Serie von HEAs mithilfe von Berechnungen des Programmes Thermo-Calc erstellt. Diese HEAs wurden allesamt schmelzmetallurgisch, mittels Pulvermischungen, in einem Induktionsofen hergestellt. Als Tiegel wurde hier auf Korund zurückgegriffen, in welchem immer wieder – wenn auch geringe – Rückstände zurückblieben. Beispielsweise ist bekannt das Al_2O_3 mit Co eine Reaktion eingehen kann. Entsprechend konnte nie ausgeschlossen werden, inwiefern Verluste oder Interaktionen stattfinden.

Die Vergleiche der Soll- und Ist-Anteile finden sich in Tabelle 45. Während das Gros der quantitativen Analysen gute Werte liefern, gibt es vereinzelt Abweichungen. Dies könnte unter Umständen auf einen Einwägefehler oder auf unreine Pulvermischungen hindeuten. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die Quantifizierung der EDX-Spektren dar.

6.1 HEAs A1 – A8

Die Serie A1 (CoNiFe) – A4 (CoNiFeCrCuAl) sind Legierungen equiatomarer Zusammensetzung. Untersucht wurde der Effekt, den die Zugabe eines weiteren Elementes auf die Legierung hat. Hier hat sich die thermodynamische Berechnung mit Thermo-Calc bewährt, da dadurch die Phasenbildung sehr gut vorhergesagt werden konnte. Während bei A1 (CoNiFe) und A2 (CoNiFeCr) eine einphasige Legierung erzielt werden konnte, war bei A3 (CoNiFeCrCu) eine eindeutige Kupfer-Ausscheidung erkennbar, die mithilfe von EDX-Analysen bestätigt werden konnte. A4 (CoNiFeCrCuAl) ist mehrphasig und beinhaltet neben fcc-Phasen auch eine bcc-Phase. Diese hat zur Folge, dass die Härte nach Vickers, verglichen mit A3, um das fast Dreifache höher ist.

Die Serie A5 – A8 diente mehr als Vergleich mit A1 – A4. In der Legierung A5 (CoNiFeCu) wurde bei der Herstellung der Pulvermischung, verglichen mit A2 (CoNiFeCr), Chrom mit Kupfer substituiert. Dies hatte zur Folge, dass eine zweiphasige Legierung hergestellt wurde. Die HEAs A6 (CoNiFe10wt%Cr) und A7 (CoNiFe10wt%CrCu) wurden als direkte Vergleiche zu A2 (CoNiFeCr) und A3 (CoNiFeCrCu) hergestellt, mit dem wesentlichen Unterschied, dass der Chrom-Anteil geringer ist. Die Legierungen verhalten sich sehr ähnlich, so ist sowohl A2 als auch A6 einphasig, während A3 und A7 Kupfer-Ausscheidungen aufweisen.

Unterschiede machen sich auch in der Korrosionsstabilität bemerkbar (Abbildung 84). A8 (CoNiFeCrCuAl_{0,5}) ist als direkter Vergleich zu A4 (CoNiFeCrCuAl) zu sehen. Auch hier konnte Thermo-Calc die Eigenschaften sehr gut voraussagen, welche experimentell bestätigt werden konnten. Auffällig sind bei A4 und A8 die strukturellen Unterschiede und die daraus resultierenden Unterschiede beispielsweise in der Härte nach Vickers. A4 ist wesentlich härter als A8, was durch das Vorhandensein einer bcc-Phase erklärt werden kann, deren Vorhandensein wiederum mit dem höheren Aluminiumanteil in A4 erklärbar ist.

Unterschiede in der Korrosionsbeständigkeit lassen sich in Abbildung 101 und Abbildung 102 ablesen. Eine Erhöhung der Stromdichte wirkt auf die Kinetik des Korrosionsvorgangs beschleunigend. Eine aktive Passivschicht bilden A2 und A6 aus und zeichnen sich als Beste im Vergleich aus. Es kann aus den Messungen kein Schluss gezogen werden, dass eine Erhöhung der Elemente in der Legierung einen positiven oder negativen Effekt auf das Korrosionsverhalten hätte. Das Korrosionsverhalten wird stark von den einzelnen Elementen beeinflusst.

Allerdings gilt es hier zu beachten, dass die Resultate mit dieser Testmethode relativ stark schwanken und in Bezug auf den Elektrolyten (5wt% H₂SO₄) zu sehen sind. Mit einem anderen Elektrolyten – beispielsweise HCl – können die Ergebnisse stark variieren [38]. Zu beachten ist ebenfalls, dass die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und Änderungen der Temperatur ebenfalls in abweichenden Ergebnissen resultieren können.

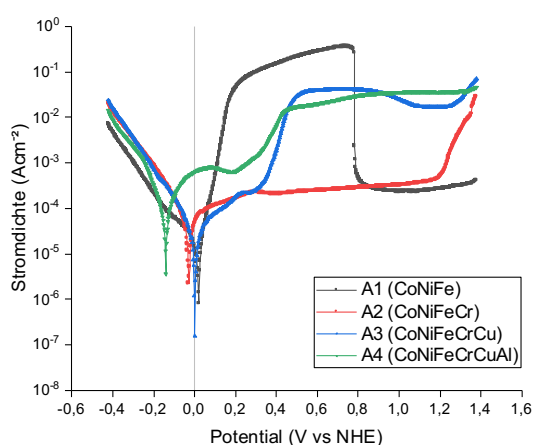


Abbildung 101: Zusammenfassung Stromdichte-Potential-Kurven A1 – A4

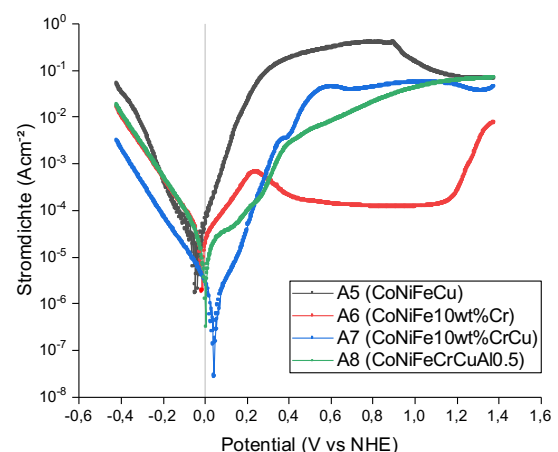


Abbildung 102: Zusammenfassung Stromdichte-Potential-Kurven A5 – A8

6.2 Ausblick

Auf dem Gebiet Multikomponenten-Legierungen gibt es noch einiges an Forschungsarbeit zu leisten. In künftigen Arbeiten zu diesem Themengebiet ist es ratsam, einen größeren Fokus auf die verschiedenen Teilgebiete zu legen.

- + Herstellung der High-Entropy-Alloys optimieren: potenzielle Fehlerquellen beim Induktionsschmelzen beachten und genauer untersuchen e.g. Interaktion Korund-Tiegel mit Probe, reduzieren der für das Schmelzen zu verwendenden Metallpulver;
- + Herstellung der Legierungen in Vakuum-Lichtbogenofen (Arc-melting)
- + Herstellung der Legierungen mittels Pulvermetallurgie (Sintern)
- + Intensivere Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit mit verschiedenen Elektrolyten, unterschiedlichen Temperaturen;
- + Im Rahmen der Korrosionsuntersuchungen reale Nutzungsszenarien simulieren e.g. Korrosionsbeständigkeit an der Luft, mit längerer mechanischer Belastung etc.

7 LITERATURVERZEICHNIS

1. Yeh, J.-W., et al., *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*. Advanced Engineering Materials, 2004. **6**(5): p. 299-303.
2. Cantor, B., et al., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **375-377**: p. 213-218.
3. Neukirchen, F., *Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden*. 2016: Springer Spektrum.
4. Bebbler, M.R., et al., *The exceptional abandonment of metal tools by North American hunter-gatherers, 3000 B.P.* Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 5756.
5. Kroupa, A., *Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases*. Computational Materials Science, 2013. **66**: p. 3-13.
6. Cantor, B., *Multicomponent and High Entropy Alloys*. Entropy, 2014. **16**(9): p. 4749-4768.
7. Ranganathan, S., *Alloyed pleasures: multimetallic cocktails*. Current science, 2003. **85**(5): p. 1404-1406.
8. B.S. Murty, J.W.Y., S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*. 2014: Butterworth-Heinemann. 218.
9. Yeh, J.-W.J.J., *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys*. 2013. **65**(12): p. 1759-1771.
10. Otto, F., et al., *Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2013. **61**(7): p. 2628-2638.
11. Tsai, K.Y., M.H. Tsai, and J.W. Yeh, *Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2013. **61**(13): p. 4887-4897.
12. Gao, M.C., et al., *High-Entropy Alloys - Fundamentals and Applications*. 1 ed. 2016: Springer International Publishing. XIII, 516.
13. Senkov, O.N., et al., *Refractory high-entropy alloys*. Intermetallics, 2010. **18**(9): p. 1758-1765.
14. Yeh, J.-W., et al., *Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **103**(1): p. 41-46.
15. Chang, S.-Y., et al., *Structural and Thermodynamic Factors of Suppressed Interdiffusion Kinetics in Multi-component High-entropy Materials*. Scientific Reports, 2014. **4**(1): p. 4162.

16. Zhang, Y., et al., *Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys*. Advanced Engineering Materials, 2008. 10(6): p. 534-538.
17. Survey, U.S.G., *Cobalt Statistics and Information*, U.S.G. Survey, Editor. 01/2020, National Minerals Information Center: Mineral Commodity Summaries.
18. Penrice, T.W., *Alternative binders for hard metals*. Journal of Materials Shaping Technology, 1987. 5(1): p. 35-39.
19. Deng, Y., et al., *Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy*. Acta Materialia, 2015. 94: p. 124-133.
20. Holmström, E., et al., *High entropy alloys: Substituting for cobalt in cutting edge technology*. Applied Materials Today, 2018. 12: p. 322-329.
21. Velo, I.L., et al., *Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 746: p. 1-8.
22. Huang, P.K., et al., *Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating*. Advanced Engineering Materials, 2004. 6(1-2): p. 74-78.
23. Zhang, Y., et al., *Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys*. MRS Communications, 2014. 4(2): p. 57-62.
24. Mizutani, U., *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*. 1st Edition ed. 2010.
25. Guo, S., et al., *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. Journal of Applied Physics, 2011. 109(10).
26. e.V., D.I.f.N., DIN EN ISO 8044:2015-12, *Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen, in DIN EN ISO 8044:2015-12, Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen*. 2015.
27. Jacobson, G.A., *NACE International's IMPACT International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. NACE International, 2016(2).
28. Tostmann, K.-H., *Korrosion*. 2001: John Wiley & Sons.
29. Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. 2011: Springer, Berlin, Heidelberg.
30. Roos, E., K. Maile, and M. Seidenfuß, *Werkstoffkunde für Ingenieure : Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. 6. Aufl. 2017 ed. SpringerLink : Bücher. 2017, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg.
31. Qiu, Y., et al., *Corrosion of high entropy alloys*. npj Materials Degradation, 2017. 1(1).

32. Hsu, Y.-J., W.-C. Chiang, and J.-K. Wu, *Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **92**(1): p. 112-117.
33. Human, A.M. and H. Exner. *The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides*. 1997.
34. Metals, A.S.f., *Metals Handbook. 9th Ed. Vol. 3. Properties and Selection Stainless Steels, Tool Materials & Special-purpose Metal*. 1980: ASM.
35. Petzow, G., *Metallographic Etching, 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography*. 1999: ASM International.
36. Gorsse, S., et al., *Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys*. Data in Brief, 2018. **21**: p. 2664-2678.
37. Christofidou, K.A., et al., *On the prediction and the formation of the sigma phase in CrMnCoFeNi_x high entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **770**: p. 285-293.
38. Weissensteiner, C., *Chemisches Recycling von Hartmetallen*, Institut für Chemische Technologien und Analytik (E164-CT). 2015, Technische Universität Wien.