

BESTÄNDIGKEIT VON NICKEL-CHROM-LEGIERUNGEN UND  
EISENALUMINIDSCHICHTEN IN SAUERSTOFFHALTIGEN FLÜSSIGEN BLEILEGIERUNGEN

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institute für Technologie (KIT)

vorgelegte

**Dissertation**

von

Dipl.Ing. Oxana Picho

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.14

Hauptreferent: Prof. Dr. O. Kraft

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. Haußelt

## Inhalt

Kurzzusammenfassung.....	4
Einleitung .....	6
1 Stand der Technik.....	8
1.1 Flüssigmetallkorrosion in Pb und Pb/Bi .....	8
1.2 Gegenmaßnahmen .....	9
1.3 Oxidations- und Auflösungsmechanismen von Kandidaten-Strukturmaterialien .....	13
1.4 Studie des Oxidations- und Auflösungsverhaltens von binären Ni-Cr-Modelllegierungen mit abgestuftem Cr-Gehalt .....	15
1.5 Verfahrenstechnische Realisierung der Herstellung und Optimierung von intermetallischen Fe <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> -Schichten .....	16
Teil 1: Korrosionsverhalten von Ni-Cr-Modelllegierungen mit und ohne Al-Gehalt in sauerstoffhaltigem flüssigen Blei bei 750 und 650°C .....	22
2 Experimentelles .....	22
2.1 Versuchsparameter .....	22
2.2 Versuchsaufbau .....	23
2.3 Probenhalterungsoptimierung.....	24
2.4 Elektrochemische Sauerstoffkontrolle.....	27
2.4.1 Sauerstoffsonden .....	27
2.4.2 Test von O <sub>2</sub> -Sonden.....	28
2.5 Durchführung der Experimente .....	30
2.6 Detaillierte Korrosionsexperimente.....	32
2.7 Präparation und Charakterisierung der Proben vor und nach dem Experiment .....	33
3 Ergebnisse .....	35
3.1 XPS-Analyse von binären Ni-Cr-Modelllegierungen mit 25 und 48 Masse% von Cr ..	35
3.2 Auflösungs- und Oxidationsprozesse von binären Ni-Cr-Modelllegierungen bei 750°C und 650°C .....	36
3.3 Materialverlust in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt.....	39
3.4 Analyse von Oxidations- und Auflösungsprozessen in der Abhängigkeit des Cr-Gehalts und der Auslagerungstemperatur .....	40
3.5 Interkristalline Korrosion binärer Ni-Cr-Modelllegierung bei 750°C und 650°C .....	45
Interkristalline Korrosion von Ni <sub>48</sub> Cr-Modelllegierung bei niedrigerer Sauerstoffkonzentration im flüssigen Blei .....	46
3.6 Einfluss von Al auf die Ni <sub>35</sub> Cr-Legierung .....	48
3.7 Materialverlust in der Abhängigkeit vom Al-Gehalt.....	50

3.8 Analyse von Oxidations- und Auflösungsprozessen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt und der Auslagerungstemperatur .....	52
3.9 Diskussion .....	56
3.10 Zusammenfassung .....	64
Teil 2: Optimierte Aluminidschichten auf ferritisch/martensitischem Stahl .....	66
4 Experimentelles .....	66
4.1 Material.....	66
4.2 Charakterisierung der Proben .....	68
4.2.1 Kontrolle der Qualität der aufgetragenen Al-Schicht.....	68
4.2.2 Durchmesserbestimmung im Laser-Mikrometer und im Lichtmikroskop .....	69
Analyse der Durchmesseränderungen bei den CORRIDA-Proben nach den verschiedenen Wärmebehandlungen .....	74
Porenanalyse.....	74
4.3 Beschreibung der durchgeführten Wärmebehandlungen .....	75
Beischiebung der Voruntersuchungen an T91-Stahlprobe ohne Al-Beschichtung.....	75
Beschreibung der Wärmebehandlungen und Untersuchungen an T91-Stahlprobe mit Al-Beschichtung .....	77
4.4 Beschreibung des durchgeführten Korrosionstests.....	79
4.5 Bestimmung der intermetallischen Phasen nach der Wärmebehandlung und dem CORRIDA-Test .....	81
5 Ergebnisse .....	83
5.1 Untersuchungen der Phasenumwandlung an T91-Stahlproben mit Aluminiumschicht nach verschiedenen Wärmebehandlungen.....	83
Isothermes Glühen/Einstufige Behandlung .....	83
Vergütung/zweistufige Behandlung .....	89
Vorglühen + Vergütung/dreistufige Behandlung .....	92
5.2 Diskussion der Ergebnisse der Phasenumwandlung nach allen Wärmebehandlungsarten. ....	95
5.3 Berechnung der Auswirkung von Phasenumwandlungen auf die Volumenänderung ...	97
Berechnung des Aluminiumverbrauchs während der Phasenumwandlung .....	97
Analyse von Durchmesseränderungen während der Wärmebehandlung.....	101
5.4 Modellierung des Porenausbildungsprozesses .....	102
5.5 Diskussionen der Ergebnisse der Optimierung der Wärmebehandlung.....	104
5.6 Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit der Eisenaluminide in sauerstoffhaltigen flüssigen Blei-Wismut-Eutektika .....	107

5.7 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der zweistufigen Behandlung .....	110
5.8 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der dreistufigen Behandlung .....	113
5.9 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der einstufigen Behandlung .....	115
5.10 Materialdegradation.....	118
5.11 Diskussion der Korrosionsbeständigkeit der optimierten Aluminidschichten .....	120
6. Schlussfolgerung und Ausblick.....	122
Literatur .....	125

## Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von flüssigem Blei (Pb) bzw. eutektischem Blei-Wismut (LBE) als Prozessmedien in zukünftigen nuklearen Reaktorsystemen wird durch die Korrosion der meist eisenbasierten Strukturwerkstoffe begrenzt. Die Zugabe von Sauerstoff in das Flüssigmetall kann aber durch Ausbildung von kontrolliert wachsenden Oxidschichten auf den Oberflächen der eingesetzten Werkstoffe den Korrosionsangriff eindämmen und somit Blei bzw. LBE für eine technische Anwendung nutzbar machen.

In der vorliegenden Arbeit werden binäre und ternäre Ni-Cr-Modellegierungen in sauerstoffhaltigem, stagnierendem flüssigem Blei (Pb) bei Temperaturen von 650 und 750°C untersucht. Ziel der Arbeit ist es, durch lokale Sauerstoffkontrolle und Übergang zu Modellegierungen anstelle von kommerziellen Werkstoffen, eine Trennung zwischen Auflösungs- und Oxidationsprozessen zu ermöglichen. Damit ist man in der Lage das Korrosionsverhalten z. B. in Abhängigkeit vom Cr- bzw. Al-Gehalt besser erklären zu können.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich im Rahmen der Optimierung von Eisenaluminidschichten auf 9% Chromstählen mit der Porenbildung während des Herstellungsprozesses. Die Eisenaluminidschichten sollen durch die Ausbildung von dünnen Aluminiumoxidschichten an ihrer Oberfläche die Bildung dicker Magnetit-Oxidschichten in sauerstoffhaltigem, fließendem Blei-Bismut-Eutektikum verhindern bzw. erschweren. Hierfür wurden die optimierten Fe-Al-Schichten bei verschiedenen Auslagerungszeiten hinsichtlich ihrer Veränderungen der Mikrostruktur- und der Porenverteilung durch den Flüssigmetallangriff untersucht.

Niedrigere Cr (bis zu 35 Masse%)- bzw. Al (bis zu 5 Masse%) - Gehalte neigen zur Ausbildung von Oxidschichten unterhalb der mit dem Flüssigmetall in Kontakt stehenden Materialoberfläche, wodurch sie den weiteren Ni-Auflösungsprozess unterstützen. Nur beim höchsten Cr-Gehalt (48 Masse%) bei gleichzeitiger Verringerung der Temperatur ist es möglich, eine Hemmung der Ni-Auflösung durch fortschreitende Cr-Oxidation gewährleisten zu können.

Die Porenbildung während der Optimierung der Aluminidschichten konnte mit Hilfe der Phasendiagramme sowie der Interdiffusionsprozesse (Kirkendall Effekt) erklärt werden. Es wurde sowohl mit Berechnungen von Stabilitätseigenschaften als auch mit Korrosionstests nachgewiesen, dass Fe-Aluminide keine Auflösung im Flüssigmetall zeigen. Ein Versagen

konnte nur im Falle von mechanischen Defekten in den Oberflächen der Aluminidschichten durch Eindringen des Flüssigmetalls in das Material beobachtet werden.

## Einleitung

Flüssiges Blei (Pb) bzw. das Blei-Wismut Eutektikum (LBE) sind als Prozessmedium für beschleunigergetriebene unterkritische Reaktorordnungen (ADS - Accelerator Driven System) und für bleigekühlte Reaktoren (LFR-Lead-Cooled Fast Reactor) vorgesehen, die zur Transmutation von radioaktiven Abfällen bzw. zur Energieerzeugung diskutiert werden (1).

Entsprechend den Einsatzbedingungen in den zukünftigen Reaktoren wurden die Anforderungen an die Strukturmaterialien anhand der Beständigkeit gegen Bestrahlung, niedriger Aktivierung (nach dem Kontakt mit der Strahlung), thermo-mechanischer Belastung und der Kompatibilität mit dem Arbeitsmedium (Korrosion in flüssigen Pb bzw. Blei-Wismut) gestellt (1). Bislang wurden noch keine Materialien gefunden oder entwickelt, die alle Anforderungen optimal erfüllen. Die Auswahl der zukünftigen Strukturmaterialien verengte sich auf ferritisch-martensitische T91- und austenitische 316L-Stähle, die gute thermo-mechanische Eigenschaften (Kriechen) aufweisen (1; 2). Auch leichte industrielle Herstellbarkeit und somit die Verfügbarkeit dieser Materialien, ihre industrielle Anpassung, und Entwicklung von Technologien (Walzen, Schweißen, Wärmebehandlung, das Aufbringen von Schutzschichten, etc.) ist hier von Bedeutung.

Die Korrosion von Kandidaten-Stählen ist ein wesentliches Problem beim Einsatz von flüssigem Pb bzw. LBE, welche sich durch die Auflösung von metallischen Legierungskomponenten des Stahls wie Nickel (Ni), Chrom (Cr) und Eisen (Fe) in dem flüssigen Schwermetall ergibt. Der Korrosionsangriff kann durch die hohe Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Flüssigmetalls verschärft werden. Zur Minimierung der Auflösung der metallischen Strukturmaterialien in flüssigen Bleilegierungen wird dem flüssigen Metall gezielt Sauerstoff zugegeben, um so die Bildung von schützenden und selbstheilenden Oxidschichten auf den Materialoberflächen zu fördern (3). Die Passivierungsmethode basiert auf folgenden Voraussetzungen: Sauerstoff ist im Pb oder LBE ausreichend gut löslich und wird problemlos transportiert; die Sauerstoffaffinität von Stahlkomponenten wie Fe, Cr, Al und Si ist höher als die entsprechende von Pb oder LBE (4).

Beim Einsatz von höheren Betriebstemperaturen im Reaktor  $> 600^{\circ}\text{C}$  kommen Hochtemperatur-Legierungen mit hohem Nickelgehalt in Frage, dies könnte technisch durch z. B. austenitische Stähle realisiert werden. Aber austenitischer 316L-Stahl zeigte hohe Korrosionsanfälligkeit aufgrund selektiver Ni-Auflösung, verbunden mit weiterer Flüssigmetallpenet-

ration, besonders bei hohen Temperaturen (5). Eine Erhöhung des Cr-Gehalts ( $\text{Cr} > 20\%$ ) zur Ausbildung einer schützenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht direkt auf der Materialoberfläche war hier als möglicher Lösungsansatz zur Hemmung des Auflösungs Vorgang vorgesehen. Das Ziel dieser Arbeit war es festzustellen, inwieweit Chrom, bei gegebenem Zusatz von Sauerstoff zum flüssigen Blei, die Nickelauflösung durch kontrollierte Oxidbildung unterdrücken kann. Der Übergang von mehrkomponentigem Stahl zu binären Ni-Cr-Modelllegierungen ermöglicht eine detaillierte Abgrenzung zwischen den beiden Korrosionsprozessen. Der Grund dafür war, auch den Einfluss von Fe auszuschließen, der einen Beitrag sowohl zur Oxidation als auch zur Auflösung leistet (6; 7). Die erhaltenen Ergebnisse sollen in bestehende Korrosionsmodelle eingeordnet werden.

Ferritisch/martensitische Stähle erweisen sich als vielversprechende Materialien für den Einsatz in sauerstoffhaltigen Bleilegierungen bei Temperaturen von bis zu  $550^\circ\text{C}$ . Beim Übergang zu höheren Temperaturen bilden diese jedoch dicke Oxidschichten mit niedriger Wärmeleitfähigkeit aus (8), was zum Überhitzen eines Reaktors führen kann. Auf Aluminium basierende Beschichtungen können dagegen als mögliche Lösung angesehen werden, wobei reines Aluminium eine zu hohe Löslichkeit (z. B. in Pb bis 1,2 at% und in Bi 12,8 at%) in den flüssigen Bleilegierungen aufweist (9). Die Aluminide bilden in Gegenwart von Sauerstoff äußerst langsam wachsende Oxide (10). Das primäre Ziel dieses Aspektes ist die Optimierung dieser Aluminidschichten hinsichtlich ihrer Struktur. Die Aluminidschicht wird infolge von Wärmebehandlung der galvanisch abgeschiedenen Aluminium-Schicht auf dem Stahlsubstrat erzeugt. Dabei sollte sich die Aluminiumschicht vollständig in Eisenaluminid umwandeln. Die entstehende Aluminidschicht soll keine Defekte wie Risse oder Poren aufweisen. Die Wärmebehandlung zwecks Umwandlung der Al-Schicht in Aluminide sollte möglichst der Wärmebehandlung des Stahls gleichen bzw. in den Herstellungsprozess von Stahlrohren integrierbar sein. Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der erhaltenen Aluminide anhand ihrer Korrosionsbeständigkeit in strömendem flüssigen Pb-Bi-Eutektikum.

## 1 Stand der Technik

### 1.1 Flüssigmetallkorrosion in Pb und Pb/Bi

Die Flüssigmetallkorrosion basiert auf der Löslichkeit einzelner Legierungselemente der Strukturmaterialien im jeweiligen Flüssigmetall, ihrem Massetransfer entlang von Temperaturgradienten und dem Eindringen des Flüssigmetalls in das Material entlang von Rissen und Poren. Die Stärke des Flüssigmetallangriffes ist abhängig von der Löslichkeit der einzelnen Stahlkomponenten im Flüssigmetall (2; 11,12). Die einzelnen Stahlkomponenten weisen dabei sehr unterschiedliche temperaturabhängige Löslichkeiten im Flüssigmetall auf, die in der Literaturquelle (13) zusammengefasst sind. Die Sättigungskonzentration eines reinen festen Metalls in Abhängigkeit von der Temperatur folgt der allgemeinen Beziehung:

$$\text{Log}(C_{M;s} / \text{Masse}\%) = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

wobei  $C_{M;s}$  die Sättigungskonzentration des Metalls und A, B Konstanten sind, die experimentell bestimmt werden müssen (14). Die beiden Konstanten enthalten die Information über Entropie- bzw. Enthalpieänderungen ( $\Delta S^{\text{fest} \rightarrow \text{flüssig}}$  bzw.  $\Delta H^{\text{fest} \rightarrow \text{flüssig}}$ ) für den Übergang des gelösten Metalls vom festen in den flüssigen Zustand sowie in dem gelösten Zustand Gl.1-1:

$$A = (\Delta S^{\text{fest} \rightarrow \text{flüssig}} + S_0^{\text{flüssig}}) \cdot \frac{1}{R}, \quad (1-1)$$

$$B = -(\Delta H^{\text{fest} \rightarrow \text{flüssig}} + H_0^{\text{flüssig}}) \cdot \frac{1}{R}$$

$S_0^{\text{flüssig}}$  und  $H_0^{\text{flüssig}}$  sind die überschüssigen Mischungsentropie bzw. -enthalpie“ für eine Mischung aus geschmolzenem Metall (in (14) es war Cu) und Flüssigmetall (Pb)).

**Tab.1** Konstanten A und B in Gl.1 für die Blei-Wismut-Eutektikum

Material	Konstante A	Konstante B	Temperatur [°C]
in flüssigem Blei			
Ni	1,3	-1381	bis 800 <sup>(15)</sup>
Cr	3,88	-6949	900-1200 <sup>(15)</sup>
Fe	1,824	-4860	600-750 <sup>(16)</sup>
in flüssigem Blei-Wismut-Eutektikum			
Ni	1,7	-1000	480-550 <sup>(17)</sup>
Cr	-0,02	-2280	400-550 <sup>(17)</sup>
Fe	2,012	-4382	550-779 <sup>(16)</sup>

Wie aus der Gl.1 ersichtlich wird, ist die Löslichkeit der Legierungselemente von der Temperatur abhängig, was in nicht isothermem System zu einem Massentransport führen kann, d. h. Auflösung in heißen Bereichen und Abscheidung in kälteren Bereichen (3). Als Folge davon kann es zur Verstopfung eines nicht isothermen Flüssigmetall-Kreislaufes kommen (16).

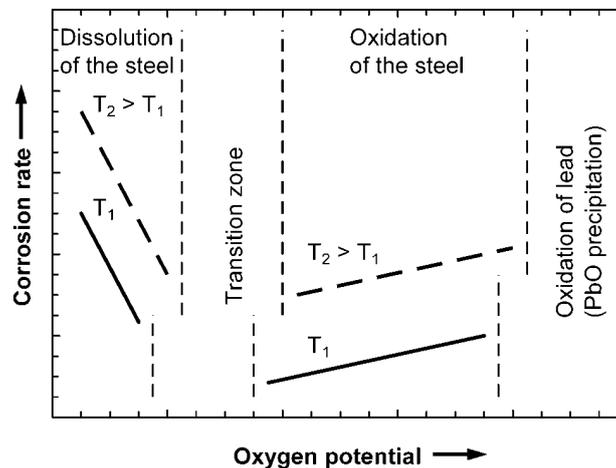
## 1.2 Gegenmaßnahmen

Die Flüssigmetallkorrosion kann durch geeignete Maßnahmen deutlich verringert werden. Die Zugabe von metallischen Inhibitoren zum Flüssigmetall, wie Zirkonium oder Titan, kann unter Ausbildung mit verteilten Stickstoff und Kohlenstoff im Stahl von (Ti, Zr)-Nitrid- oder (Ti, Zr)-Karbid-Schutzschichten auf der Stahloberfläche den korrosiven Angriff reduzieren, (18; 19). Diese Methode wird erst dann effizient, wenn der Selbstheilungseffekt dieser Schichten möglich ist und genügend Stickstoff und Kohlenstoff im Stahl vorhanden sind. Das Verfahren kann nur unter sehr geringerer Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall angewendet werden, da Ti und Zr eine hohe Affinität zum Sauerstoff besitzen. Kleine Sauerstoffmengen können durch Mg-Zugaben in die Schmelze gebunden werden. Es ist jedoch keine Anwendung dieses Verfahrens bekannt.

Auch um die Auflösung der metallischen Strukturmaterialien in flüssigen Bleilegierungen zu minimieren, wird gezielt Sauerstoff dem flüssigen Metall zugegeben, um so die Bildung von selbstheilenden und schützenden Oxidschichten auf der Materialoberfläche zu fördern. Obwohl die Oxidation auch eine Art von Korrosion des Strukturwerkstoffs ist, so lässt sie sich doch im Langzeitverhalten leichter beherrschen als der Auflösungsvorgang (3), die Bedin-

gung dafür ist die Ausbildung einer dünnen, dichten und gut haftenden Oxidschicht direkt auf der Materialoberfläche.

Die auftretenden Korrosionsmechanismen von Stählen in flüssigen, sauerstoffhaltigen Blei-Legierungen werden hauptsächlich durch den Sauerstoffgehalt (5, 20) definiert. Niedrigere Sauerstoffgehalte verschieben den Korrosionsprozess in Richtung der Materialauflösung im flüssigen Metall (Abb. 1). Im Bereich höherer Sauerstoffgehalte dominiert überwiegend der Oxidationsprozess. Obwohl Oxidation und Auflösung immer gleichzeitig stattfinden bzw. potentiell immer gleichzeitig ablaufen können, ändern sich im Bereich der „Transition zone“ die jeweiligen Gewichte von Oxidation und Auflösung. Eine Temperaturerhöhung beeinflusst die Stabilität der Oxide negativ, weswegen hier zu höheren Sauerstoffgehalten übergegangen werden muss.



**Abb. 1** Schematische Darstellung des Korrosionsverhaltens von Stahl in flüssigen Blei-Legierungen als Funktion des Sauerstoffpotentials (3).

Das Verfahren der Sauerstoffkontrolle beruht darauf, dass die Ausbildung von passivierenden Oxidschichten stattfindet, ohne dass Oxide von Pb und Bi ausgebildet werden (3).

Um die Bildung von PbO zu verhindern, aber die Bildung von z. B. Chromoxid zu ermöglichen, muss die folgende Bedingung eingehalten werden:

$$\Delta_f G^0_{PbO} > RT \ln P_{O_2} > \Delta_f G^0_{Cr/Cr_2 O_3} \quad (2)$$

Dabei sind R die Gaskonstante, T die Temperatur in K,  $P_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck und  $\Delta_f G^0$  die freie Bildungsenergie der Oxide (13). Da im thermodynamischen Gleichgewicht das chemische Potential  $\mu_{O_2}$  in der Gasatmosphäre und im Flüssigmetall gleich sind, kann die

Einstellung der Sauerstoffaktivität im Flüssigmetall durch den Sauerstoffpartialdruck in einer Gasatmosphäre über der flüssigen Legierung erfolgen (Gl.3):

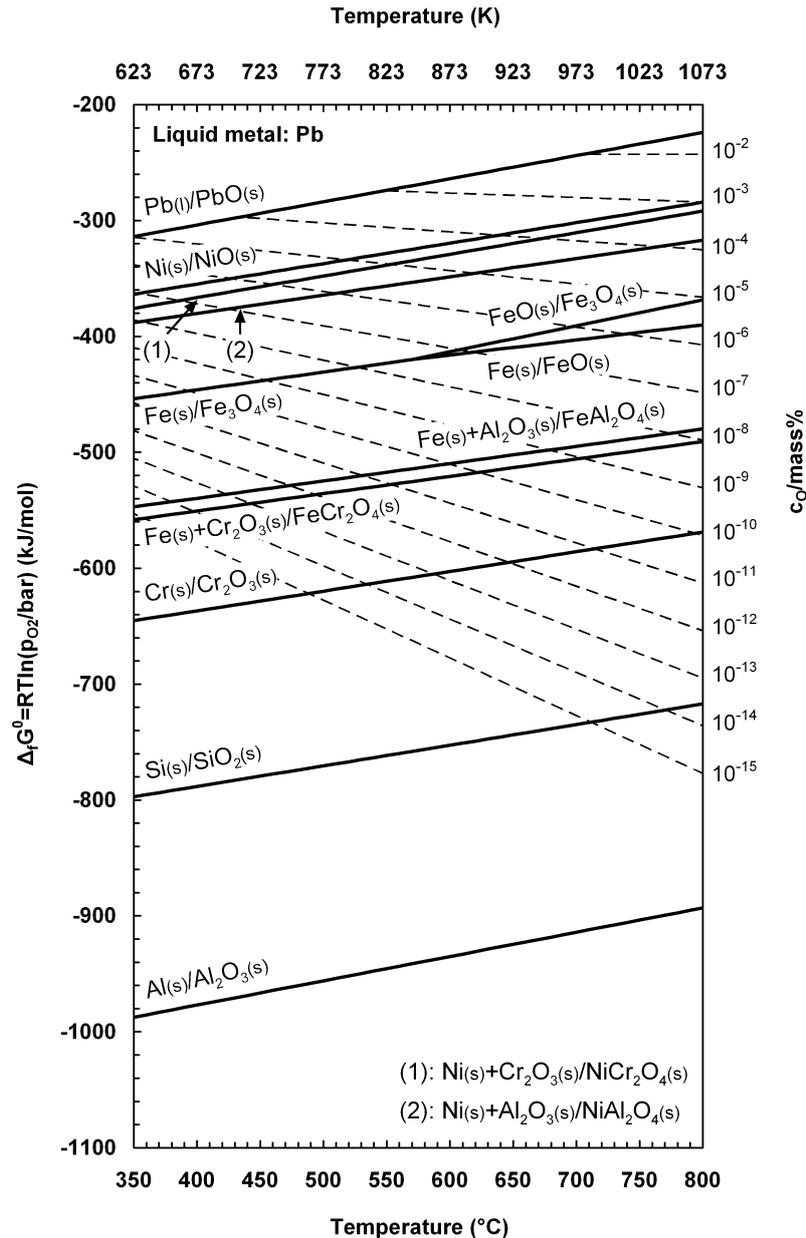
$$\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{O_2;s}}} = \frac{x_o}{x_{O;s}} \approx \frac{c_o}{c_{O,s}} \quad (3)$$

wobei  $x_o$  und  $x_{O;s}$  (gesättigt) Molbruch bzw.  $c_o$  und  $c_{O,s}$  (gesättigt) die Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs in der Schmelze sind.

Unter der Berücksichtigung der Daten für  $\Delta_f G^0_{PbO}$  und der experimentell bestimmten Abhängigkeit von  $c_{O,s}$  von der Temperatur (21), kann die Konzentration gelösten Sauerstoff im Blei nach der Gl.4 berechnet werden (13):

$$C_o / \text{Masse\%} = \sqrt{\frac{P_{O_2} / \text{bar}}{\exp(9,1827 - \frac{29188}{T / K})}} \quad (4)$$

Die gestrichelten Linien im Diagramm in der Abb. 2 folgen aus Gl. 4



**Abb. 2** Freie Bildungsenthalpie der Oxide in flüssigem Blei (13).

Wie in Abb. 2 zu erkennen, weisen die Elemente wie Cr, Si und Al den geringsten Sauerstoffpartialdruck für die stabile Oxidbildung auf. Deswegen ist die Ausbildung von Al-, Cr- oder Si-Oxidschichten hier von Bedeutung, weil durch die dichte und langsam wachsende Oxidschicht die Ausbildung von dickeren Oxidschichten vermieden wird, die zur schlechteren Wärmeleitfähigkeit bei den Stählen führt (22). Die Zugabe von Al oder Si als mögliche Oxidbildner sollte aber begrenzt bleiben, weil sich dies negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Strukturmaterialien (Versprödung) auswirken kann.

Legierungen auf W-Basis (W-26%Re vorgeschlagen als Fenstermaterial für ADS) sind, aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von W und durch hervorragende Korrosionsbeständigkeit gekennzeichnet (23), aber ihre schlechte Verarbeitbarkeit erschwert deren Anwendung (4). Beschichtungen auf WC- oder Mo-Basis sind als mögliche Schutzmethode bei sehr niedrigerem Sauerstoffpotential im Flüssigmetall (23) vorgesehen.

### 1.3 Oxidations- und Auflösungsmechanismen von Kandidaten-Strukturmaterialien

Die Korrosionsschicht von austenitischen Stählen nach der Auslagerung in flüssigen Bleilegierungen hängt stark von der Temperatur und Sauerstoffkonzentration ab (3; 5; 22). Die Ausbildung zweilagiger Oxidschichten (Magnetit + Spinell) wurde nach der Auslagerung bei Temperatur bis zu 500°C und hohem O<sub>2</sub>-Gehalt (Sättigung 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> Masse%) beobachtet (7). Dabei wurde Nickel zwischen der Oxidschicht und dem Stahl akkumuliert. Der Korrosionsprozess wird durch die dominante Oxidation bestimmt. Die Oxidation ist auch eine Art von Korrosion, weil hier Material durch die Ausbildung von dickerer Oxidschicht verloren geht (2).

Der Übergang zu höheren Temperaturen von bis zu 600°C und niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen (10<sup>-8</sup>-10<sup>-11</sup> Masse%) verursacht einen stärkeren Korrosionsangriff, der sich durch die Ni- und Cr-Auflösung und Ferritisierung der Korrosionsschicht mit weiterer Flüssigmetallpenetration in das Material auszeichnet (24; 25). Am Beispiel des Stahls 316L, der im Rahmen von Transmutationsreaktor (Accelerator Drive System) im Temperaturbereich von 350-600°C und niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen (weniger als 10<sup>-8</sup> Masse%) in flüssigen Bleilegierungen untersucht wurde, ist eine Auflösungsgeschwindigkeit zwischen 63 µm Jahr<sup>-1</sup> (26) und 362 µm Jahr<sup>-1</sup>, jeweils bei 500°C und 600°C gemessen worden (27). Für andere austenitische Stähle fehlen allerdings umfassende Ergebnisse.

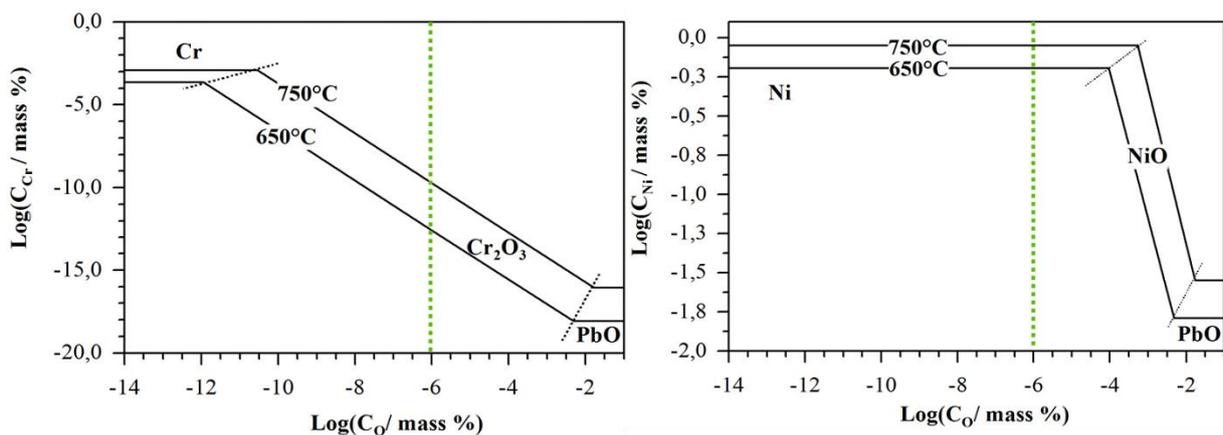
Im Vergleich zu austenitischen Stählen zeigen ferritisch/martensitische Stähle bei Temperaturen unter 500°C in gesättigten flüssigen Bleilegierungen die Ausbildung von zweilagigen Oxidschichten, die außen aus Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit säulenförmiger Morphologie) und darunter aus dem Spinell (Fe(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) bestehen (4). Bei 450°C und bei dem niedrigeren Sauerstoffgehalt von C<sub>0</sub> < 10<sup>-8</sup> Masse% im flüssigen Metall (Pb-Bi) wird nur Magnetit ausgebildet (25). Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts (bis zu 10<sup>-6</sup>) führt auch zur Ausbildung einer zweilagigen Oxidschicht (Magnetit+Spinell), die aber bei nur bei 450°C zum Korrosionsschutz im Vergleich zu 550°C beiträgt (25). Dabei sollte beachtet werden, dass der Aufbau der einzel-

nen Oxidschichtlagen eine Funktion des Cr-Gehaltes und der Temperatur ist (2; 10) Die Korrosion kann durch die dominante Oxidation charakterisiert werden. Auch die Qualität der Korrosionsbeständigkeit der Oxidschicht hängt stark von der Entwicklung der Spannungen in der Schicht und zwischen den einzelnen Lagen mit zunehmender Oxiddicke ab. Dies kann auch zum Verlust der Oxidschicht führen (25).

Beide Stähloberflächen bilden zweilagige Oxidschichten, die aus Magnetit (außen) und Spinell (im Material) bestehen. Mit Untersuchungen an reinem Eisen (6; 28) wurde gezeigt, dass Eisen zur zweilagigen Oxidschicht (aber nur aus Magnetit) neigt, wobei die äußere Schicht oft porös und säulenförmig ist, und die innere Schicht als homogen und dicht bezeichnet werden kann. Auch wichtig zu bemerken ist, dass die Oxidschichtdicke sowohl bei reinem Eisen als auch beim Stahl ähnlich ist (6). Eine Erhöhung des Cr-Gehalts im Stahl kann durch Ausbildung von Fe-Cr-Spinell die Eisendiffusion nach außen an die Materialoberfläche verzögern und zur Reduzierung der Schichtdicke insgesamt führen. Das Verhältnis von Magnetit und Fe-Cr-Spinell sollte immer etwa 1:1 sein, wenn keine Fe-Auflösung stattfindet. Eine Verzögerung der Diffusion von Metallkationen (Fe und Ni) durch den Spinell findet die Analogie bei der Gaskorrosion (7). Entsprechend der Literaturquelle (10) ist der Ablauf des Oxidationsprozesses sowohl im Gas als auch im Flüssigmetall ähnlich, nur ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschichten im Flüssigmetall langsamer (30). Nickel im Stahl verursacht wegen höherer Löslichkeit in den Blei-Legierungen die Flüssigmetallpenetration in die innere Spinellschicht.

#### 1.4 Studie des Oxidations- und Auflösungsverhaltens von binären Ni-Cr-Modellegierungen mit abgestuftem Cr-Gehalt

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde zum Modellieren des Korrosionsprozesses im Flüssigmetall hier die Trennung zwischen Oxidations- und Auflösungsprozesse anhand des Übergangs von mehrkomponentigem System (Stahl) auf binäre Ni-Cr-Modellegierungen gemacht. Dabei wurden die Untersuchungen in einem Sauerstoffkonzentrationsbereich durchgeführt, in dem gleichzeitig Ni-Auflösung (als Metall) und Cr-Oxidation stattfinden. In Abb. 3 ist die Löslichkeit von Chrom und Nickel bei zwei Isothermen (650°C/750°) und bei konstantem Druck dargestellt. Die Diagramme der Cr- und Ni-Sättigungslöslichkeit sind anhand der Gleichungen 5-6 (Konstanten A und B sind aus der Tabelle 1 anhand der Literaturquelle (15)) berechnet:



**Abb. 3** Löslichkeit von Ni und Cr in Pb-Schmelze als Funktion der O<sub>2</sub>-Konzentration (gelöst im flüssigen Blei) im Temperaturbereich von 650 - 750°C.

$$\text{Log}(C_{\text{Cr},s}/\text{Masse}\%) = 3,88 - \frac{6949}{T/\text{K}} \quad (5)$$

$$\text{Log}(C_{\text{Ni},s}/\text{Masse}\%) = 1,3 - \frac{1381}{T/\text{K}} \quad (6)$$

wobei die beiden Gleichungen Gl.1 entsprechen mit Werten aus Tab.1. In Abb. 3 erstrecken sich entsprechende Auflösungsbereiche für Cr und Ni bis zu den Isothermen für die Oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. NiO.

Falls die Sauerstoffkonzentration ausreichend ist, dass sich Oxid ausbildet, ist die Löslichkeit von Chrom und Nickel durch die Löslichkeitsprodukte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , bzw.  $\text{NiO}$  (Gl. 7-8) bestimmt (13).

$$(C_{\text{Cr}}/\text{Masse}\%)^2 (C_{\text{O}}/\text{Masse}\%)^3 = \exp\left(34,763 - \frac{123745}{T/\text{K}}\right) \quad (7)$$

$$(C_{\text{Ni}}/\text{Masse}\%)(C_{\text{O}}/\text{Masse}\%) = \exp\left(9,0280 - \frac{17075}{T/\text{K}}\right) \quad (8)$$

Entsprechend Gl. 7 ist das Konzentrationsmaximum von gelöstem Cr in sauerstoffhaltigem flüssigen Blei bei  $C_{\text{O}}=10^{-6}$  Masse% niedrig (etwa  $10^{-13}$  Masse% bei  $650^\circ\text{C}$  und  $10^{-10}$  Masse bei  $750^\circ\text{C}$ ), weil die Stabilität des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hoch ist (Abb. 3 links). Im Gegensatz dazu braucht Nickel eine höhere Sauerstoffkonzentration, um  $\text{NiO}$  auszubilden und trotz der Oxidation, ist die Nickelauflösung circa zehn Größenordnungen höher als für Chrom bei dieser Sauerstoffkonzentration (Abb. 3 rechts).

Die durchgeführte Studie sollte nicht nur reine Oxidations- und Auflösungsprozesse in Abhängigkeit der Ni/Cr-Proportionalität veranschaulichen, sondern auch die quantitative Beschreibung von den beiden Prozessen ermöglichen. Zudem steht der Einfluss von Al in Ni35Cr-Legierungen im Fokus. Damit wird noch ein zusätzlicher Schutzfaktor gegen der Materialauflösung vorgesehen. Aluminium, im Vergleich zu Chrom, braucht eine geringere Sauerstoffkonzentration (weniger als  $10^{-15}$  Masse%) im flüssigen Blei, um eine Oxidschicht auszubilden (Abb.2).

### **1.5 Verfahrenstechnische Realisierung der Herstellung und Optimierung von intermetallischen $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ -Schichten**

Das Interesse an Aluminidschichten auf ferritisch/martensitischem Stahl ist aufgrund der Notwendigkeit einer Beherrschung des Korrosionsproblems in sauerstoffhaltigen flüssigen Bleilegierungen entstanden.

Die Materialien auf Basis von Fe-Al-Legierungen finden ihre Anwendbarkeit als Substrate für Katalysatoren in Filtersystemen für die Automobilindustrie (29).

Die Herstellung von Aluminidschichten auf den Strukturmaterialien kann die Zugabe von Oxidbildner im ganzen Material überflüssig machen. Welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Strukturmaterialien (Versprödung) auswirken können (10).

Die Untersuchung der Bildung und des Wachstums der intermetallischen Verbindungen in dem Fe-Al-System ist ein wichtiger Aspekt für Beschichtungsprozesse wie Tauchaluminisierung und Galvanisierung mit folgender optimierter Wärmebehandlung (30).

Auch das Einlegieren von Al in die Materialoberfläche, z.B durch gepulste Elektronenstrahlen (GESA), ist ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung, bei der die Korrosionsbeständigkeit durch die Ausbildung stabiler Oberflächenoxidschichten unter kontrolliertem Sauerstoffpotential verbessert wurde (31; 32). Hier handelt es sich um das Aufschmelzen einer aufgelegten Al-Folie auf den Stahl und Einlegieren in die Materialoberfläche sowie das Umschmelzen von FeCrAlY-Schichten, (30).

Die Konkurrenz zwischen den einzelnen Behandlungen besteht dabei z. B. in der Anwendbarkeit für die Industrie. Neben der Umstrukturierung der Oberfläche (komplette Al-Umwandlung in  $Fe_xAl_y$ -Phasen), bestehen weitere Anforderungen an einen Behandlungsprozess, der passend für die komplexe Geometrie sein sollte und zu keinen signifikanten Materialstrukturänderungen des Stahls führt. Die Anwendbarkeit von Tauchaluminisierung und Galvanisierung entspricht den allgemeinen Beschichtungs- und Behandlungsanforderungen. Die beiden Verfahren können auch für komplizierte Materialgeometrie angewendet werden. Das GESA-Verfahren ist bei den inneren gekrümmten Oberflächen (z. B. bei Rohren) wegen des Elektronenstrahls nicht möglich. Auch ein falsches Anliegen der Al-Folie führte zur inhomogenen Al-Verteilung in der geschmolzenen Schicht, wo sich an den Stellen mit hohem Al-Gehalt beim Abkühlen Risse ausbilden. Obwohl sich bei dieser Behandlungsmethode im Vergleich zu Tauchaluminisierung und Galvanisierung, eine genauere Al-Konzentration innerhalb in einer bestimmten Schichtdicke einstellen lässt (30).

Bei der Tauchaluminisierung wird der zu beschichtende Stahl für wenige Sekunden oder Minuten in die Al-Schmelze bei Temperaturen von 700 - 800°C getaucht. Danach wird der ferritisch/martensitische Stahl einer Vergütungsbehandlung des Stahls (zuerst einer Austenitisierung bei 980 - 1050°C und dann Tempern bei 770 - 780°C) unterworfen, um die Umwandlung des Rests von Al in Aluminide komplett zu machen. Die Ergebnisse (34; 35) zeigten, dass ohne Vergütungsbehandlung (bei 950°C) die Al-Schicht sich nicht komplett in duktile Eisenaluminide umwandelt. Die Phasen  $Fe_2Al_5$  und  $FeAl_2$  (Tab. 2 (36)), die sich hier

nach der Tauchaluminisierung spontan bilden, sind spröde. Nach der Wärmebehandlung findet eine komplette Umwandlung in duktile Phase statt. Auch entstehen Poren (entweder singular oder in Form eines Porenbandes) an der Grenze zwischen den duktilen Phasen FeAl und Mischkristall ( $\alpha$ -Fe). Die Anwendung von HIP (Hot Isostatic Pressing) bei 1040°C (30 min) ermöglicht die Unterdrückung der Ausbildung von Poren (37).

Zum Vermeiden der Porenausbildung sowohl bei der Tauchaluminisierung als auch bei der kombinierten Galvanisierung und Wärmebehandlung wurde vor der eigentlichen Wärmebehandlung ein Vorglühen bei 640°C (unterhalb des Schmelzpunkts von Al) vorgeschlagen (38; 39). Die Idee dabei war, ein unkontrolliertes Aufschmelzen des Aluminiums zu verhindern und beim Vorglühen eine Vorreaktion des Aluminiums mit dem Eisen zu bewirken, so dass die Aluminide an der Stahloberfläche als Hemmung für eine schnelle Al-Diffusion wirken können. Die Al-Diffusion in den Aluminiden ist im Vergleich mit der Al-Schicht sehr viel geringer (40; 41). Bei weiterer Wärmebehandlung werden deshalb keine starken Gradienten in den Diffusionsströmen zwischen Al und Eisen (Kirkendall-Effekt), besonderes an der Phasengrenzen, stattfinden (22).

Die Auswahl der Wärmebehandlung (Optimierung) für die Galvanisierung sollte unter der Betrachtung der Temperatur geschehen. Die Wärmebehandlung unterhalb des Schmelzpunkts des Aluminiums (660°C) initiiert den Interdiffusionsprozess, der im Wesentlichen vom Al getragen wird (38). Festes Aluminium besitzt praktisch keine Löslichkeit für Eisen (42). Die Al-Schmelze kann ab 700°C zwei Atomprozent Eisen lösen. Das Wachstum der Zwischenphasen ( $\text{FeAl}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) folgt einer parabolischen Kinetik und die Ausbildung von anderen Aluminiden wird auf Kosten dieser beiden Phasen stattfinden (40; 43). Das Zustandsdiagramm Fe-Al (Abb.4) zeigt die Reihenfolge der ausgebildeten Phase: von Al bis zum Mischkristall ( $\alpha$ -Fe) und auch ein Randeutektikum bei 655 °C (44).

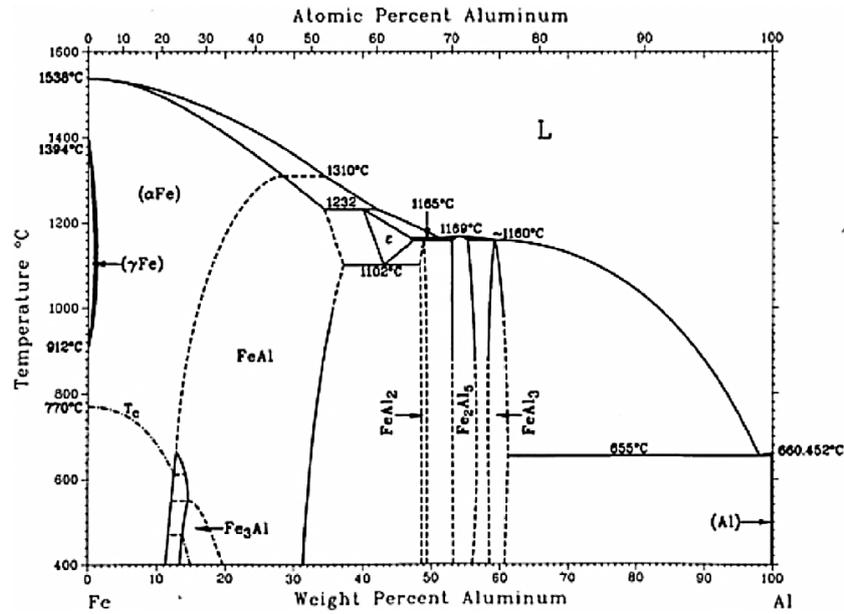


Abb. 4 Phasendiagramm Fe-Al (44).

Einzelne Aluminide unterscheiden sich dabei in der Dichte, Mikrohärtigkeit und Gitterstruktur (Tab. 2).

Beim Übergang zu höheren Temperaturen wurden Abweichungen vom parabolischen Wachstumsgesetz der intermetallischen Phasen beobachtet. Nach der detaillierten Analyse der Arbeitsgänge (43; 45) wurde festgestellt, dass die Kombination der Gesetze von chemischer Reaktion (überwiegend die Ausbildung von FeAl<sub>3</sub>-Phase) und Diffusionsprozessen, die Bildung und das Wachstum der intermetallischen Schicht an der Grenzfläche zwischen einem festen und einem flüssigen Metall regelt.

**Tab. 2** Physikalische Eigenschaften von Intermetallischen Phasen für das System Fe/Al (36)

Phase	Aufbau	Al-Gehalt/ at%	Härte/ HV	Dichte $\rho$ /g/cm <sup>3</sup>
$\alpha$ -Fe	krz	0-44,6	> 140	7,9
Fe <sub>3</sub> Al	Geordnet krz(DO <sub>3</sub> )	23,6-34,1	250-350	6,67
FeAl	Geordnet krz(B <sub>2</sub> )	23,3-54,9	400-520	5,37
FeAl <sub>2</sub>	Komplex rhombohedral	65,6-66,9	1000-1050	4,36
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Orthorhombisch (raum-zentriert)	70-73,3	1000-1050	4,11
FeAl <sub>3</sub>	Komplex monoklin krz	74,5-76,6	1000-1100	3,95
Al	kfz	100	> 40	2,7

**Tab. 3** Selbstdiffusionskoeffizient von Aluminium und Eisen (40)

<b>Aluminium Diffusionskoeffizient</b>			
Temperatur	FeAl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> , FeAl <sub>2</sub> cm <sup>2</sup> /s	Fe <sub>3</sub> Al, FeAl cm <sup>2</sup> /s	$\alpha$ -Fe(Al)- Mischphase cm <sup>2</sup> /s
550°C	1,2 x 10 <sup>-11</sup> /keine Daten /3,66 x 10 <sup>-11</sup>	8 x 10 <sup>-10</sup> /1,66 x 10 <sup>-11</sup>	keine Daten
630°C	keine Daten /keine Daten /1,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,02 x 10 <sup>-10</sup> /5,9 x 10 <sup>-11</sup>	keine Daten
<b>Eisen Diffusionskoeffizient</b>			
600°C	keine Daten/ 1,87 x 10 <sup>-11</sup> /keine Daten	2,06 x 10 <sup>-11</sup> /1,31 x 10 <sup>-12</sup>	keine Daten
700°C	keine Daten	4,65 x 10 <sup>-11</sup> /9,67 x 10 <sup>-11</sup>	keine Daten
800°C	keine Daten /keine Daten /5,11 x 10 <sup>-11</sup>	3,27 x 10 <sup>-10</sup> /4,42 x 10 <sup>-11</sup>	keine Daten
900°C	1,09 x 10 <sup>-10</sup> /2,24 x 10 <sup>-9</sup> /2,3 x 10 <sup>-10</sup>	2,3 x 10 <sup>-9</sup> /7,9 x 10 <sup>-10</sup>	keine Daten
1000°	2,08 x 10 <sup>-10</sup> /6,15 x 10 <sup>-9</sup> /4,48 x 10 <sup>-10</sup>	4 x 10 <sup>-9</sup> /1,49 x 10 <sup>-9</sup>	keine Daten
1100°C	5 x 10 <sup>-10</sup> /1,23 x 10 <sup>-8</sup> /1,62 x 10 <sup>-9</sup>	1,18 x 10 <sup>-8</sup> /1,58 x 10 <sup>-8</sup>	keine Daten

Die Prozesse unter diesen Gesetzen unterscheiden sich wesentlich im Diffusionskoeffizienten von Fe und Al in den verschiedenen Aluminiden (Tab. 3) und in der Art der Porenbildung, (46).

Verschiedene Autoren (36; 38; 40) interpretieren die Porenbildung an den Phasengrenzen in den Aluminidschichten unabhängig von der Behandlungstemperatur nur aufgrund des Kirkendall-Effekts.

Es gibt wenige Untersuchungen an Aluminidschichten, die Porenbildung durch Phasentransformation erklären. Erst an den Untersuchungen von Fe-Al-Pulver-Synthese wurde versucht, die Porenbildung durch die Phasentransformationen mit entsprechender Volumenänderung in Einklang zu bringen (46). Die Idee beruht darauf, dass die Umwandlung von der Phase mit kleinerer Dichte in die Phase mit höherer Dichte zu einer Verringerung des Materialvolumens führen sollte. In der Arbeit (46) wurde rechnerisch dargestellt, dass die Al-Umwandlung in  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Umwandlung in FeAl zu einer Volumenverringerng des Materials um 3,02 bzw. 12,56% führte. Abhängig von der Sintertemperatur wurden verschiedene Korrelationen zwischen Porenfläche, Porengröße und Volumenänderung beobachtet. Die Temperaturen im Bereich von  $\pm 50^\circ\text{C}$  von Schmelzpunkt des Aluminiums weisen höhere Volumenkontraktion und geringere Porenfläche auf. Die Phasenstruktur besteht überwiegend aus spröderer Phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , aber auch aus der duktilen und dichteren Phase FeAl. Sinterung bei  $1000^\circ\text{C}$  zeigte die höchste Porosität mit geringster Volumenverringerng des Materials. Es bildet sich nur die dichtere Phase FeAl aus. Die Expansion des Porenraums (Vergrößerung der Porengröße) hat die Volumenverringerng während der Phasentransformation kompensiert. Aus diesem Grunde wurde Porenentstehung in diesem Temperaturbereich durch Phasentransformationen  $5\text{Al}+2\text{Fe}\rightarrow\text{Fe}_2\text{Al}_5+3\text{Fe}\rightarrow\text{FeAl}$  erklärt. Während Porenbildung bei niedrigeren Sintertemperaturen durch Druck beim Sintern, Flüssigreaktion (Al/Fe) und Kirkendall-Effekt interpretiert wurde.

Aus der vorliegenden Literaturanalyse, die einerseits schon viele Aspekte der Ausbildung von intermetallischen Phasen (z. B. Temperaturabhängigkeit der Phasenbildung, Kinetik der Phasenbildung) abdeckte, ergaben sich neue Fragestellungen, die nicht nur die Phasenbildung sondern auch die Modellierung der Porenbildung und deren Klassifizierung während der Optimierung der Wärmebehandlung betreffen.

## **Teil 1: Korrosionsverhalten von Ni-Cr-Modelllegierungen mit und ohne Al-Gehalt in sauerstoffhaltigem flüssigen Blei bei 750 und 650°C**

Die Kühlung von Kernreaktoren mit flüssigem, sauerstoffhaltigem Blei bei Temperaturen  $>750^{\circ}\text{C}$  (Konzept des bleigekühlten schnellen Reaktors (LFR)) wirft eine Reihe der Anforderungen in Bezug auf die Beständigkeit der Reaktorwerkstoffe in Kontakt mit der umlaufenden Metallschmelze auf. Als Kandidat-Materialien sind nickelhaltige Hochtemperaturlegierungen vorgesehen, wobei die hohe Nickellöslichkeit in flüssigem Blei ein wesentliches Problem beim Einsatz von diesen Materialien ist. In diesem Kapitel werden Korrosionsuntersuchungen an Ni-Cr-Modelllegierungen behandelt, die zur Klärung von Oxidation- und Auflösungsmechanismen in der Abhängigkeit von Cr- und Al-Gehalt durchgeführt wurden. Nach der Beschreibung der Optimierung von Korrosionsanlage, elektrochemischer Sauerstoffkontrolle und Untersuchungsmethode werden die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in flüssigem Blei quantitativ analysiert und in Form eines Korrosionsmechanismus vorgestellt.

## **2 Experimentelles**

### **2.1 Versuchsparameter**

Experimentelle Arbeiten sollten in flüssigem stehenden Blei bei einer Sauerstoffkonzentration von  $10^{-6}$  Masse% und zwei Temperaturen,  $650^{\circ}\text{C}$  und  $750^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt werden. In diesem Sauerstoffkonzentrationsbereich findet sowohl eine Nickelauflösung als auch eine Chromoxidausbildung statt (Kapitel 1.4 Abb. 3). Dabei wird auch die Oxidation des Bleis zu  $\text{PbO}$  verhindert.

Als Materialien stehen technisch reines Nickel und Ni-Cr-Modelllegierungen mit verschiedenen Chrom- und Al-Gehalten zur Verfügung (Tabelle 4). Die Proben sind als geschnittene Bleche (bei ThyssenKrupp hergestellt) mit Abmessungen  $15 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  vorhanden.

**Tab. 4** Material

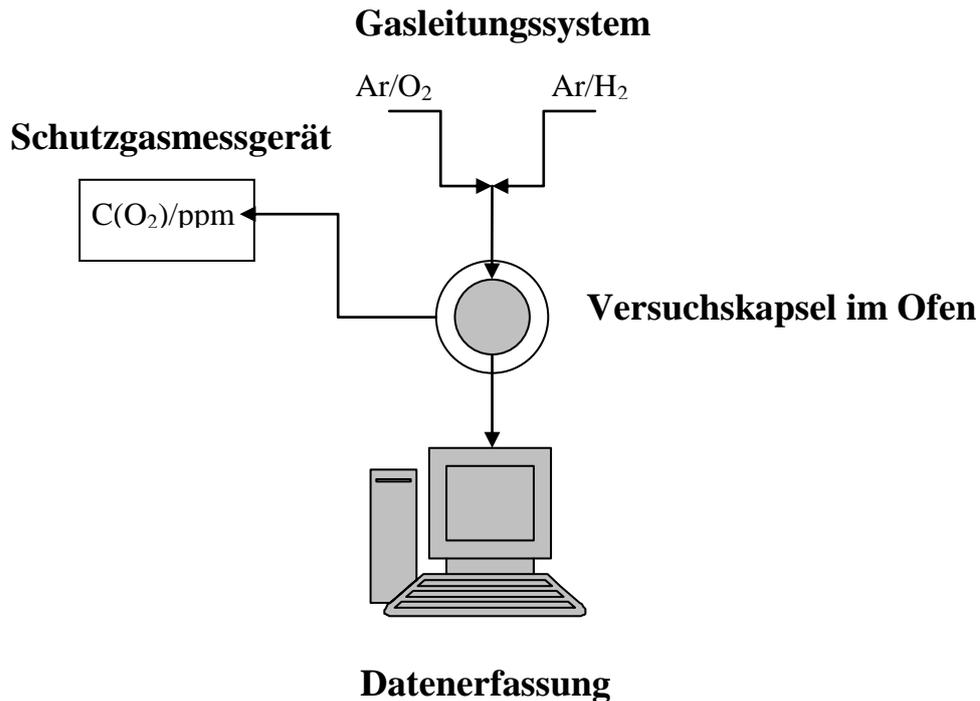
Bezeichnung	Ni	Ni25Cr	Ni30Cr	Ni35Cr	Ni48Cr	Ni35Cr1Al	Ni35Cr3Al	Ni35Cr5Al
Ni (Masse.-%)	<b>99,9</b>	<b>74,36</b>	<b>69,36</b>	<b>64,43</b>	<b>52,39</b>	<b>63,74</b>	<b>61,74</b>	<b>60,31</b>
Cr (Masse.-%)		<b>25,33</b>	<b>30,35</b>	<b>35,25</b>	<b>48,01</b>	<b>35,10</b>	<b>35,2</b>	<b>34,64</b>
Al (Masse.-%)		0,31	0,29	0,32	0,30	<b>1,1</b>	<b>3,05</b>	<b>5,04</b>
Ti (Massr.-%)	0,02				0,30			
W (Masse.-%)		< 0,01	< 0,01	< 0,01		0,06	0,01	0,01

## 2.2 Versuchsaufbau

Die experimentellen Arbeiten im stagnierenden flüssigen Blei wurden unter kontrollierten Bedingungen (Sauerstoff- und Temperaturkontrolle) durchgeführt.

Die Versuchsanlage besteht aus folgenden Komponenten (Abb. 5):

- Gasleitungssystem, das den Gastransport von zwei Gasen ermöglicht, nämlich: Synthetische Luft-20Vol.-% O<sub>2</sub> und Ar-5Vol.-% H<sub>2</sub> (Schweißargon).
- Ofen (Ø120 × 45 mm<sup>2</sup>); mit Stahlkapsel (Ø76 × 30 mm<sup>2</sup>), in dem die Blei-Schmelze in einem Aluminiumoxid-Tiegel (100x60x5 mm<sup>3</sup>) auf konstanter Temperatur (max. 750°C) gehalten wird.
- Kontrollrechner, der zur kontinuierlichen Datenerfassung zur Verfügung stand.
- Schutzgasmessgerät zur Sauerstoffkontrolle am Austritt (Stahlkapseldichtigkeitskontrolle).



- Sauerstoffpotential ( $E_{1,2}/V$ )
- Temperatur ( $T_{1,2}/^{\circ}C$ )

**Abb. 5** Schema des Versuchsaufbaus.

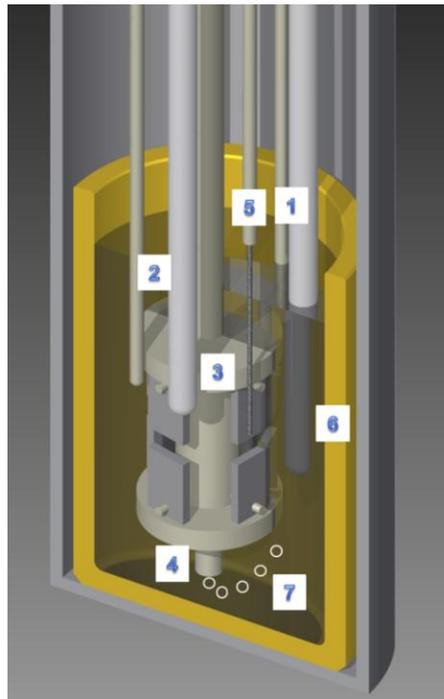
Die Gase wurden mit definierten Volumenströmen durch die Durchflussmessgeräte der Firma Bronkhorst mit maximalem Arbeitsbereich von 50 ml/min in die Kapsel eingeleitet. Zur Steuerung des Sauerstoffpotentials werden die Gase unterhalb der 1. Etage eingeführt (Abb. 6a). Auf diese Weise kann der Sauerstoffgehalt im Blei auf Höhe der 1. Etage im gewünschten Bereich eingestellt werden. Der Sauerstoffgehalt auf Höhe der 2. Etage ergibt sich durch den lokalen Sauerstoffverbrauch.

Am Ausgang wurde die Sauerstoffkontrolle mit Hilfe des Schutzgasmessgerätes der Firma Zirox im Messbereich von 1 bar ( $10^6$  ppm) bis  $10^{-27}$  bar ( $10^{-21}$  ppm) durchgeführt. Der Sensor, der im Gerät eingebaut ist, besteht aus dotiertem Zirkoniumdioxid. Das Funktionsprinzip des Sensors beruht auf der Sauerstoffionenleitfähigkeit in der Keramik bei  $750^{\circ}C$ . Die Temperaturkontrolle wurde mit NiCr-Thermoelementen durchgeführt.

### 2.3 Probenhalterungsoptimierung

Bei früheren Arbeiten im stagnierenden Flüssigmetall (22; 25) wurde die Sauerstoffkontrolle nicht im Inneren der Schmelze sondern außerhalb des Flüssigmetalls im Gasraum durchge-

führt. Ein wichtiger Punkt der Optimierung war, möglichst viele Proben im untersuchten Medium auslagern zu können. Auch die Platzierung von O<sub>2</sub>- Sensoren und Thermoelementen in der Nähe von Proben (für die lokale Sauerstoffkontrolle) war hier von Bedeutung. Daraus folgte der Aufbau der Versuchskapsel (Abb. 6) mit zwei Etagen, wo jeweils 4 Proben ausgelagert werden können. Zur Vermeidung von Kontaminationen durch die Stahlkapsel, befand sich aufgeschmolzenes Blei in einem Aluminiumoxid-Tiegel. Auch die Thermoelemente wurden in ein keramisches Schutzrohr gesetzt und die Probenhalterung bestand aus Keramik. Für jedes Experiment wurde 1,5 kg technisches Pb benötigt, um das Gesamtvolumen von 170 ml aufzufüllen. Beim Experiment wurden 8 Proben mit den Abmessungen 15 x 10 x 2 mm<sup>3</sup> in der Blei-Schmelze (Abb. 6 b) ausgelagert.

**a****b**

- 1 - Sauerstoff- und Temperaturmessung auf der ersten Etage
- 2 - Sauerstoff- und Temperaturmessung auf der zweiten Etage
- 3 - Probenhalterung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit den Proben (15 x 10 x 2 mm<sup>3</sup>)
- 4 - Gaseinlassrohr (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

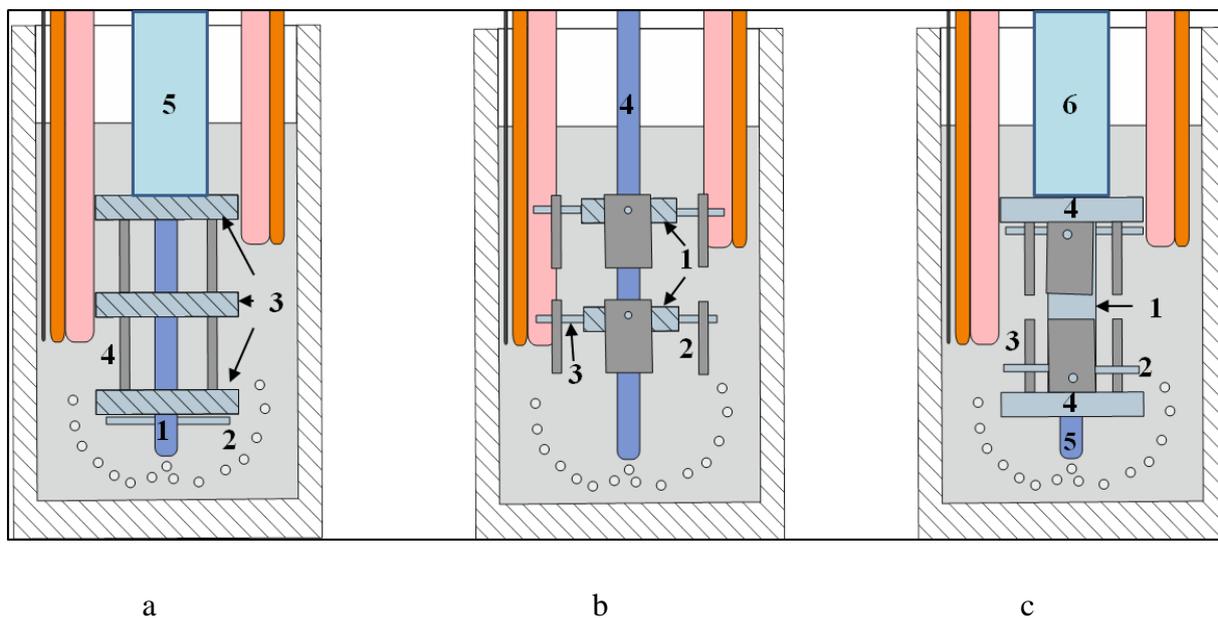
5 - Gegenelektrode (Mo-Draht)

6 - Keramischer Tiegel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

7 - sauerstoffhaltiges Pb

**Abb. 6 a)** Stahlkapsel mit dem keramischen Tiegel und **b)** 3D-Schnitt von der Stahlkapsel mit der Anordnung der Proben, Sauerstoffsonden und Thermoelemente.

Das Hauptproblem bei der Optimierung entstand in der Entwicklung der neuen Probenhalterung (Abb.7). Zuerst wurde die Probenhalterung (Abb.7a) an dem Gaseinlassrohr (1) mittels eines Stifts (2) fixiert, indem im Rohr unten eine kleine Bohrung ( $\text{Ø} 2 \text{ mm}$ ) angebracht wurde, in die der Stift eingeschoben wurde. Drei gebohrte Platten  $\text{Ø} 30 \times 5 \text{ mm}^2$  (3) dienen als Halterungen für die Proben (4) (Abb. 7a). Der Abstand zwischen den Proben in den beiden Etagen beträgt etwa 5 mm. Die keramischen Platten sind von oben durch das keramische Rohr  $\text{Ø} 14 \text{ mm}$  (5) befestigt, um das Aufschwimmen im Flüssigmetall zu verhindern. Die Proben wurden in den Platten (3) in den Schlitzen fixiert. Aber nach der Auslagerung dringt in die Schlitze Blei ein und verhinderte eine problemlose Probenentnahme. Deswegen wurde die Probenhalterung weiter optimiert.



**Abb. 7** Probenhalterungsoptimierung des experimentellen keramischen Tiegels mit flüssigen Blei und mit angeordneten Sensoren (von links nach rechts: Mo-Draht, Thermoelement (orange) und  $\text{O}_2$ -Sensor (rosa)).

Die Probenhalterung in Abb. 7b wurde durch 2 Platten  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  optimiert, die mit keramischen Kleber an die Gaseinlassrohr (4) fixiert wurden. Die Proben (2) wurden oben in der Mitte angebohrt ( $\text{Ø} 2 \text{ mm}$ ), an den Stift (3) aufgehängt und dann mit keramischem Kle-

ber fixiert. Die Stifte sind durch Bohrungen (etwa 2 mm tief) in den Platten (1) auch mit keramischem Kleber fixiert. Nach dem Experiment war es schwierig die Reste von abgebrochenen Stiften aus den Bohrungen, in den Platten (1), zu lösen. Die letzte Probenhalterung (Abb. 7c) besteht aus dem Rohr  $\varnothing 14 \times 45 \text{ mm}^2$  (1), in dem 8 Bohrungen für die Stifte (2) angebracht wurden. Die Proben (3) sind von unten und oben wegen der Antriebskraft mittels Platten  $\varnothing 30 \times 5 \text{ mm}^2$  (4) festgehalten, die mittels des o. g. Rohrs (1) auf einen bestimmten Abstand (45 mm) gehalten werden. Dies ist notwendig, um die Proben auf zwei Etagen in einer Entfernung (ca. 10 mm) festzuhalten. Die untere Platte (4) ist durch den keramischen Kleber an dem Gaseinlassrohr (5) fixiert. Die obere Platte (4) wurde gemäß der Probenhalterung von Version 1, mit den keramischen Rohren (6) gegen das Aufschwimmen festgehalten. Nach dem Experiment lassen sich die abgebrochenen Reste von den Stiften leichter entfernen.

## 2.4 Elektrochemische Sauerstoffkontrolle

### 2.4.1 Sauerstoffsonden

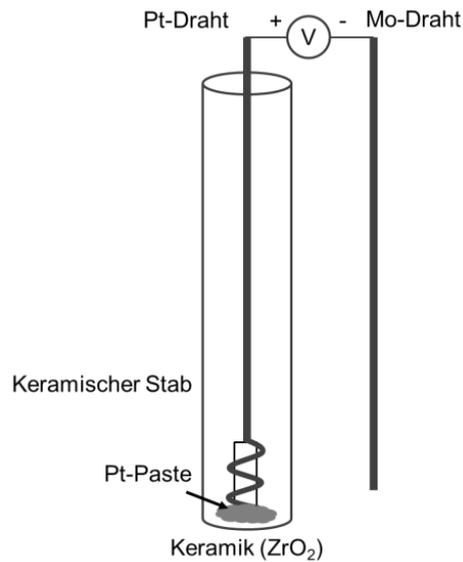
Zur Messung des Sauerstoffgehaltes auf Höhe der beiden Etagen kommen elektrochemische Sauerstoffsensoren mit Platin (Pt)/Luft als Referenzsystem zum Einsatz. Das Sauerstoffpotential als elektromotorische Kraft wird durch den Unterschied zwischen Sauerstoff im Referenzgas (Luft) und Sauerstoff in Flüssigmetall definiert. Die wesentlichen Komponenten zeigt Abb. 8. Als Referenzgas dient Luft mit 21 Vol.-% Sauerstoff. Die Auswertung der SONDENSIGNALE erfolgt entsprechend Gl. 9 (13):

$$\text{Log}(c_o / \text{Masse}\%) = -2,3335 + \frac{6338,1}{T/K} - 10080 \frac{E/V}{T/K} \quad (9)$$

$C_o$ -Sauerstoffkonzentration

$E$ -Zellspannung bei stromloser Messung

Gleichung 9 beschreibt die Sauerstoffkonzentration von gelöstem Sauerstoff im Bereich bis zur Ausscheidung festen  $\text{PbO}$ , hergeleitet aus der Nernst-Gleichung, durch Substitution des entsprechenden Partialdrucks des gelösten Sauerstoffs im flüssigen Blei und dem Partialdruck  $P_{\text{O}_2\text{ref}}$  des Sauerstoffs an der Referenzelektrode (Luft) (13).



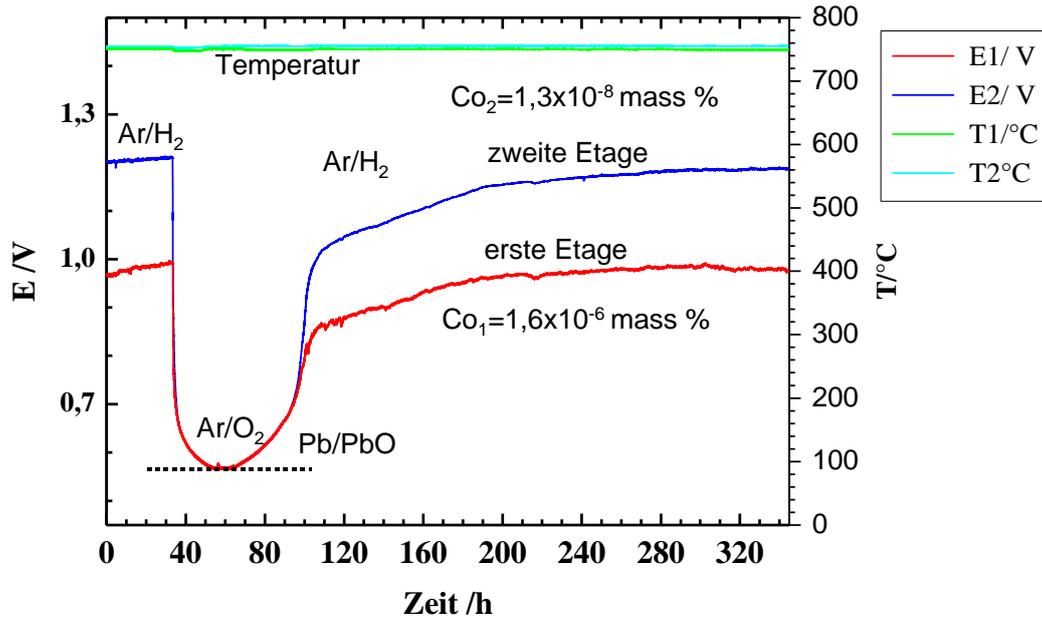
**Abb. 8** Pt/Luft – Sauerstoffsonde im flüssigen sauerstoffhaltigen Blei mit Platindraht im keramischen Rohr und Arbeitselektrode (Mo-Draht). Pt-Draht ist um keramische Stäbchen gewickelt und mittels Pt-Paste an dem keramischen Rohr stabilisiert. Als Messgerät wird ein hoch-ohmiges ( $>1\text{G}\Omega$ ) Multi-meter verwendet.

#### 2.4.2 Test von $\text{O}_2$ -Sonden

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Sauerstoffsonden wurde ein Experiment ohne Proben in flüssigem Pb bei  $750^\circ\text{C}/650^\circ\text{C}$  durchgeführt (Abb. 9). Das Prinzip beruht auf dem Vergleich der Werte im Sättigungszustand des Bleis ( $\text{Pb}/\text{PbO}$ ), die entsprechend der Gl. 10 berechnet werden können und für die die Zellspannung  $E$  bekannt ist, (13).

$$E / V = 1,1347 - 5,4995 \cdot 10^{-4} T / K \quad (10)$$

Zuerst wurde mit  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gespült, um einen stationären Zustand zu erreichen. Anschließend wird mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  bis zur Sättigung gespült. Danach wieder auf  $\text{Ar}/\text{H}_2$  umgestellt (Abb. 9).



**Abb. 9** Zellspannung  $E$  als Funktion der Zeit bei  $750^{\circ}\text{C}$  ( $T_1$  und  $T_2$  sind Temperaturen auf zwei Etagen).  $E_{\text{Pb/PbO}}=0,572$  V.

Die Auswertung erfolgt unter Berücksichtigung von Thermospannungen, d. h.

$$U = E + U_{th} \quad (11)$$

$U$  Output Signal der Sauerstoffsonde und  $U_{th} = -0,014$  V (bei  $750^{\circ}\text{C}$ ) für die Kombination Pt(+)/Mo(-), wie folgt berechnet, Gl.12 (48):

$$U_{th} = \int_{T_0}^T (S_{Pt} - S_{Mo}) \times T dT \quad (12)$$

wobei  $S_{Pt}$  und  $S_{Mo}$  die Seebeck-Koeffizienten sind, die den extrapolierten Werten der Tabelle in der Literaturquelle (48) entsprechen und  $T$  ist die Temperatur des warmen Endes der Pt- und Mo-Drähte und  $T_0$  von kaltem Ende (bei Raumtemperatur  $25^{\circ}\text{C}$ ). Das gemessene Sättigungspotential ist  $0,567$  V (bei  $750^{\circ}\text{C}$ ), das um  $5$  mV vom theoretischen Wert ( $0,572$  V) abweicht. Bei  $650^{\circ}\text{C}$  beträgt  $U_{th} = -0,012$  V, (48). Das gemessene Sättigungspotential war  $0,622$  ( $0,627$ -theoretischer Wert) und die resultierende Abweichung war auch  $5$  mV. Die Umrechnung des Sauerstoffpotentials in die Sauerstoffkonzentration wird mit einem relativen Fehler begleitet, Gl. 13 (49):

$$\Delta_{rel}(c_o / \%) = (10^{-10080 \frac{\Delta_{abs} E/V}{T/K}} - 1) \cdot 100 \quad (13)$$

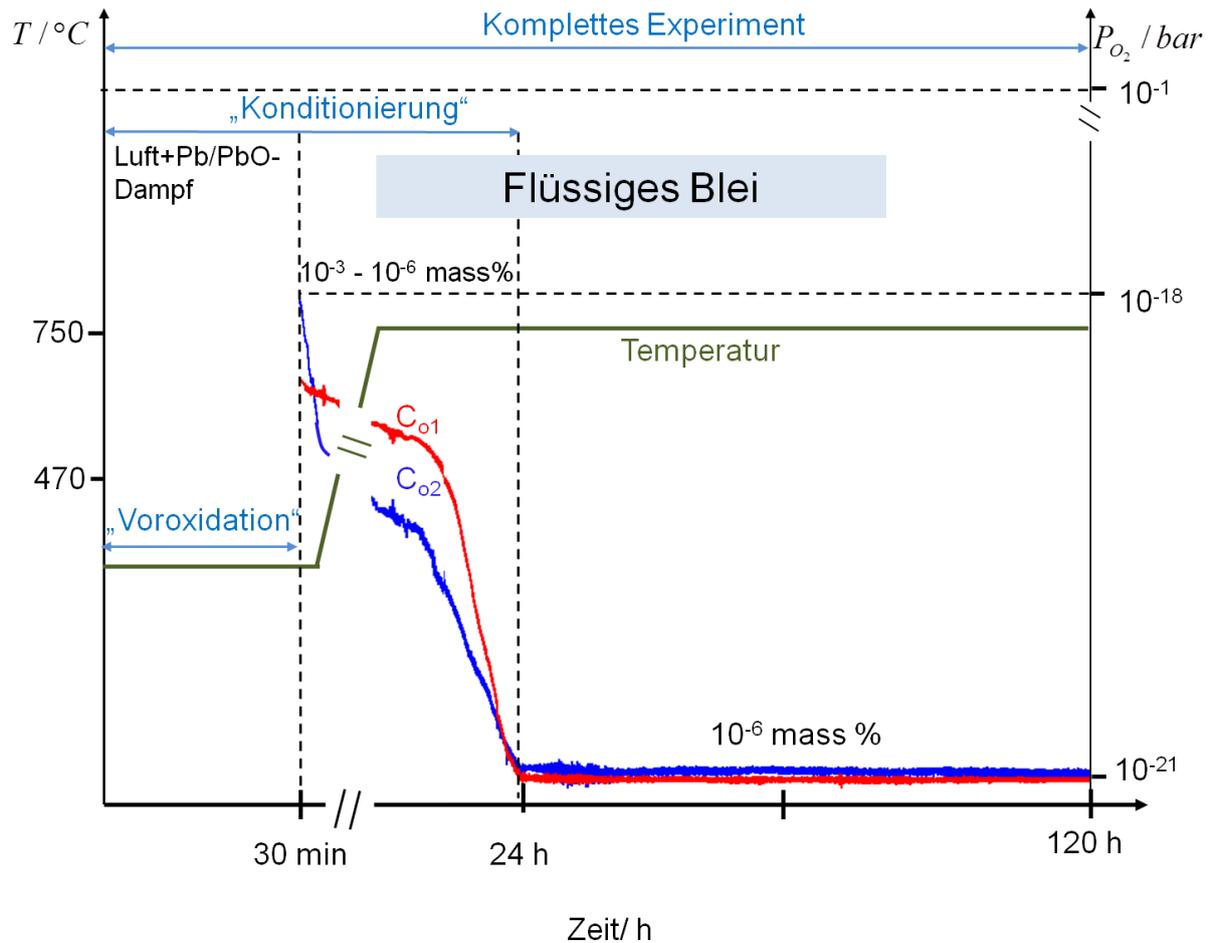
Die Unsicherheit des Vergleichswerts des Sauerstoffpotentials der Bleioxidation von 5 mV führte zu relativen Fehlern bei der Sauerstoffkonzentrationsberechnung von  $\pm 10\%$  ( $750^\circ\text{C}$ ) und von  $\pm 12\%$  ( $650^\circ\text{C}$ ). Die Sauerstoffpotentialschwankung während des Versuches von etwa  $\pm 2,5$  mV (bei beiden Temperaturen) führt zu relativen Fehlern  $\pm 5\%$  ( $750^\circ\text{C}$ ) und  $\pm 6\%$  ( $650^\circ\text{C}$ ). Aus diesem Grunde kann man schließen, dass zum Wert des relativen Fehlers  $\Delta_{rel}(c_o / \%)$  die systematischen Fehler einen Beitrag von etwa 50% zum gesamten Fehlerwert leisten.

In Abb. 9 ist gut zu sehen, dass im ungesättigten Zustand des Bleis die  $\text{O}_2$ -Potentialunterschiede auf zwei Etagen eingestellt sind. Dies entspricht den Konzentrationsgradienten von  $C_{o1}/\text{Masse}\% = 1,6 \cdot 10^{-6}$  (Sauerstoffkonzentration auf der ersten Etage),  $C_{o2}/\text{Masse}\% = 1,3 \cdot 10^{-8}$  (Sauerstoffkonzentration auf der zweiten Etage). Die Erklärung dafür ist: der höchste Verbrauch vom Sauerstoff unter Ausbildung von Wasser findet über die Gasphase statt, in diesem Fall zeigte die  $\text{O}_2$ -Sonde auf der zweiten Etage niedrigere  $\text{O}_2$ -Konzentration (höheres Zellspannung).

## 2.5 Durchführung der Experimente

Die Probenhalterung wurde vor dem Transport 30 min oberhalb des Tiegels bei ca.  $470^\circ\text{C}$  in Luft+Pb/PbO-Dampf vorgewärmt um einen Temperaturschock der keramischen Teile zu vermeiden. Dieser Teil des Experiments wird als „Voroxidation“ bezeichnet (Abb. 10). Der Proben transport in Blei wurde unter Luftatmosphäre durchgeführt (Abb. 10). Nach dem Zusammenbau und dem Einführen der Proben in den Tiegel mit dem aufgeschmolzenen Blei, wurde die Kapsel mit 45 ml/min von Ar-5Vol.-% $\text{H}_2$  gespült, um die Sauerstoffkonzentration  $C_{\text{O}}$  auf den zwei Etagen im Tiegel nach der „Voroxidation“ zu minimieren. Dieser Teil des Experimentes dauerte etwa 24 Stunden und wird als „Konditionierung“ bezeichnet. Die Einstellung des gewünschten  $\text{O}_2$ -Potentials während des Experimentes erfolgte über die automatische Zugabe von 2,5 ml/min des sauerstoffhaltigen Gases. Als Trägergas diente hier ebenfalls Schweißargon. Wenn der Sauerstoffpotentialwert unterschritten war, wurde der Tiegel solange mit dem Gasgemisch (45 ml/min von Schweißargon + 2,5 ml/min von Synthetische Luft mit 20 %  $\text{O}_2$ ) gespült, bis sich der gewünschte Wert einstellte. Das Verhältnis von Trägergas zu sauerstoffhaltigem Gas wurde optimiert, um die Störung des Strömungs- und Temperaturfeldes zu minimieren. Auf beiden Etagen sollte gleiche Temperatur (grüne Linie) und Sauerstoffkonzentration sein. Damit wurde eine „Konstanz“ der Versuchsbedingungen er-

reicht. Aber in der „Konditionierung“ wurde immer ein Unterschied in der Sauerstoffkonzentration zwischen den beiden Etagen bei gleichzeitig eingestellter homogener Temperatur festgestellt. Dieser Unterschied ist durch den höheren Sauerstoffverbrauch  $C_{O_2}$  in der Gasphase (s.o. Kapitel 2.4) zustande gekommen. Die Anfangsbedingungen „Voroxidation“ und „Konditionierung“ wurden in einem separaten Experiment untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, den Korrosionsprozess im Detail zu beobachten.



**Abb. 10** Sauerstoffkonzentration als Funktion der Zeit von Experiment bei 750°C.

Aufgrund der unterschiedlich eingestellten Sauerstoffkonzentrationen während des Experiments sollte hier über die möglichen, stabilen Oxidausbildungen diskutiert werden.

Bei Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  sollte sowohl NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als auch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet werden (13), was den Bedingungen der ersten 24 Stunden entspricht. Die Verringerung der Sauerstoffkonzentration bis  $10^{-6}$  führt zur Reduktion von NiO durch die Ni-Auflösung bei gleichzeitiger Cr-Oxidausbildung. Da Chromoxid eine geringe Löslichkeit in

Blei besitzt, kann immer auch eine geringe Menge Cr gelöst werden, insbesondere bei höheren Temperaturen und niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen.

## 2.6 Detaillierte Korrosionsexperimente

Alle Korrosionsexperimente wurden für die binären und ternären Modelllegierungen entsprechend den Parametern in Tab. 5 und 6 durchgeführt. Das „Voroxidation“-Experiment in der Luft bei Ofentemperatur 470°C wurde nur für binäre Modelllegierungen mit 25, 30, 35 und 48 Masse% von Cr durchgeführt. Der Grund für die Aufteilung des Korrosionsexperimentes wurde im Kapitel 2.4 ausführlich diskutiert.

**Tab. 5** Durchgeführte Experimente mit Versuchsparemetern und Material bei automatisierter Sauerstoffzugabe bei 750°C

Experiment	Dauer/h	Material	C <sub>o</sub> /Masse%
1. Voroxidation	30 min bei ca.470°C	Ni25,30,35,48Cr Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	Luft+PbO-Dampf
2. Ni-Auflösungsexperiment	120	Reines Nickel: 8 Proben	C <sub>o1</sub> =1,01*10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =1,3*10 <sup>-6</sup>
3. Komplettes Experiment	120	Ni25,30,35,48Cr Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =1,02 *10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =1,22*10 <sup>-6</sup>
4. Konditionierung	24	Ni25,30,35,48Cr Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =3,83*10 <sup>-3</sup> C <sub>o2</sub> =2,44*10 <sup>-3</sup>
5. Komplettes Experiment	120	Reines Nickel + Ni35Cr mit 1, 3 und 5 Masse % von Al Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =1,1*10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =1,3*10 <sup>-6</sup>
6. Konditionierung	24	Ni35Cr mit 1, 3 und 5 Masse % von Al Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =3,01*10 <sup>-3</sup> C <sub>o2</sub> =2,98*10 <sup>-3</sup>

**Tab. 6** Durchgeführte Experimente mit Versuchsparemetern und Material bei automatisierter Sauerstoffzugabe bei 650°C

Experiment	Dauer/h	Material	C <sub>o</sub> /Masse%
1. Komplettes Experiment	120	Ni25,30,35,48Cr Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =1,06*10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =9,1*10 <sup>-7</sup>
2. Ni-Auflösungsexperiment	120	Reines Nickel: 8 Proben	C <sub>o1</sub> =1,9*10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =9,4*10 <sup>-7</sup>
3. Konditionierung	24	Ni25,30,35,48Cr Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =2,02*10 <sup>-3</sup> C <sub>o2</sub> =3,16*10 <sup>-3</sup>
4. Komplettes Experiment	120	Reines Nickel+Ni35Cr mit 1, 3 und 5 Masse % von Al Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =1,04*10 <sup>-6</sup> C <sub>o2</sub> =8,04*10 <sup>-7</sup>
5. Konditionierung	24	Ni35Cr mit 1, 3 und 5 Masse % von Al Jeweils eine Probe pro Material wurde auf jeder Etage ausgelagert.	C <sub>o1</sub> =1,4*10 <sup>-3</sup> C <sub>o2</sub> =3,0*10 <sup>-4</sup>

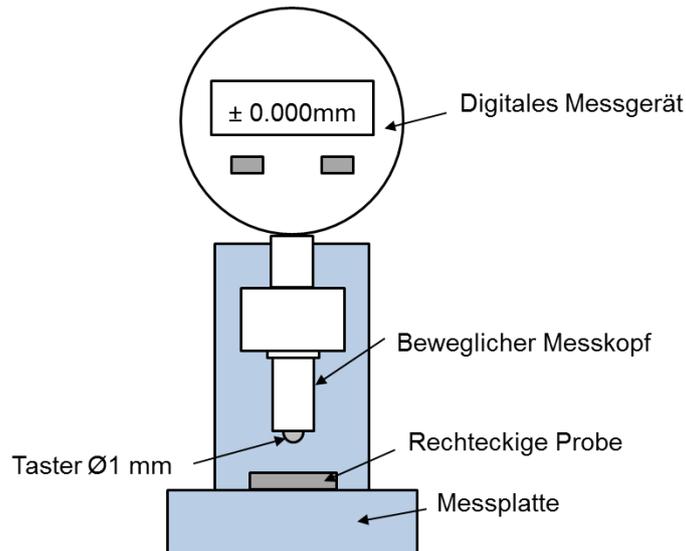
## 2.7 Präparation und Charakterisierung der Proben vor und nach dem Experiment

Vor dem Experiment wurden die Proben mit #500 Papier SiC geschliffen. Nach der Entnahme aus dem Versuchstiegel waren die Proben mit erstarrtem Pb benetzt. Damit die Korrosionsschichten erhalten bleiben, wurde bei der Präparation im Querschliff das anhaftende Blei auf den Proben belassen.

Die Oberflächen der Proben mit 25 und 48 Massen% Cr wurden nach der "Voroxydation" durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) in einem K-Alpha-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) und mit Hilfe einer mikrofokussierter, monochromatischer Al K-Alpha Röntgenquelle (400 µm Punktgröße) analysiert.

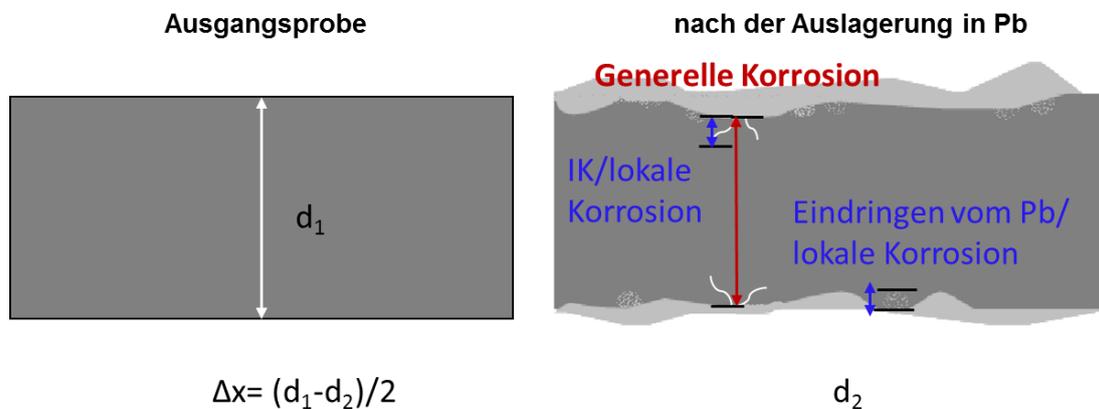
Die Nachuntersuchungen im Elektronenmikroskop (mit EDX) erfolgten sowohl an der Oberfläche als auch im Querschliff.

Die Quantifizierung der Materialdicke vor dem Korrosionstest wurde mittels Abtastung in der Probenmitte an 8 verschiedenen Positionen durchgeführt (Abb. 11). Die Probe lag auf der Messplatte. Der Null-Punkt der Position des beweglichen Messkopfes wurde an der Messplatte definiert. Die Anzeigegenauigkeit des Messgerätes betrug 1 µm.



**Abb. 11** Messgerät für die Untersuchung der Materialverlust vor der Auslagerung im flüssigen Blei.

Der Materialverlust nach dem Korrosionstest wurde mittels Lichtmikroskopie bei x500 Vergrößerung am Querschliff (Abb. 12) ausgewertet. Der Unterschied zwischen beiden Messmethoden liegt im Bereich  $\pm 1\mu\text{m}$ .



**Abb. 12** Skizze der Auswertung der Querschnittsabnahme nach der Auslagerung in flüssigem Pb und Arten von Korrosionsangriffen.

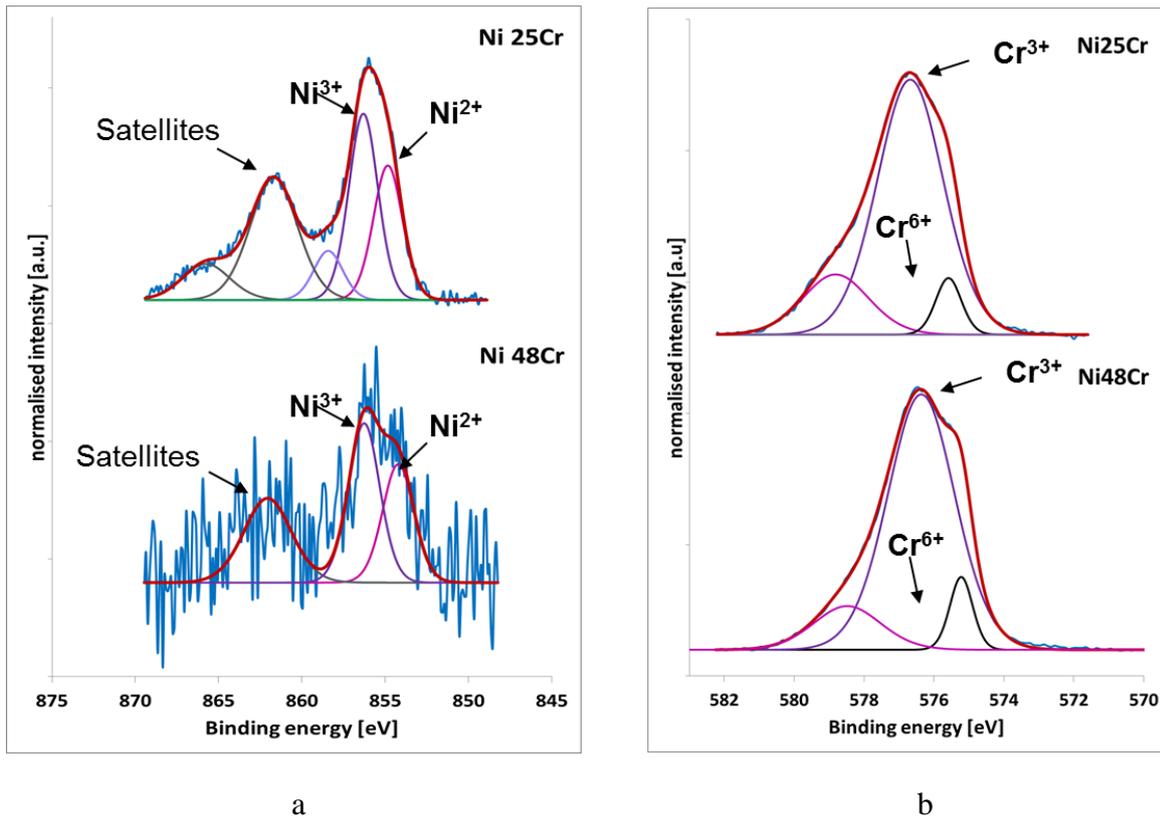
Die Auswertung der Querschnittsabnahme erfolgte anhand von 8 verschiedenen Positionen an der Probe. Dabei wurde bei den Dickenmessungen ( $d$ ) zwischen lokaler und genereller Korrosion (Auflösung) unterschieden (Abb. 12). Die halbe Querschnittsabnahme ( $\Delta x$ ) wird als generelle Korrosion berechnet und die lokale Korrosion separat ausgewertet.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 XPS-Analyse von binären Ni-Cr-Modelllegierungen mit 25 und 48 Masse% von Cr

Hier sind die Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Ergebnisse der Oberfläche der binären Modelllegierungen mit 25 und 48 Masse% von Chrom nach der „Voroxidation“ dargestellt. Zuerst wurde die Probenoberfläche mittels REM/EDX untersucht, aber durch die höhere Eindringtiefe vom Elektronenstrahl (etwa 1  $\mu\text{m}$  bei der Spannung von 20 kV) wurde immer nur die Probe in der Tiefe gemessen, nicht jedoch die Oxide an der Oberfläche.

Die XPS-Analyse in Abb. 13 zeigte, dass an der Probenoberfläche PbO ( $\text{Pb}_{4f7/2}$  bei 138,7 eV (50)) detektiert wurde. Aber eine PbO-Schicht bzw. anfängliches PbO kann ebenso gut dichter als 8 - 10 nm, aber nicht deckend gewesen sein, da Chrom und Nickel noch erkannt werden konnten. Die  $\text{Ni}_{2p3/2}$  Peak zeigten zwei Komponenten:  $\text{Ni}^{2+}$  (854,4 eV) und  $\text{Ni}^{3+}$  (856,8 eV) (51), die entsprechend NiO und  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden können. Auch wurden Satellite-Peaks bei 862, 1 eV (Ni25Cr) und bei 862,5 eV (Ni48Cr) detektiert, die typisch für das Ni-Spektrum sind, (52). Alle Spektren wurden auf die höchste Intensität normalisiert. Das sehr schwache Ni-Signal der Probe Ni48Cr weist auf eine sehr geringe Ni-Konzentration auf der Oberfläche (Abb.13) hin. Beide Materialien hatten an der Oberfläche signifikant niedrigere Nickel-Konzentration und höhere Chrom-Konzentration im Vergleich zu der ursprünglichen Zusammensetzung in den Legierungen. Es wurden zwei verschiedene Oxidationsstufen von Chrom beobachtet: Peak bei 576,5 eV kann zu Cr (III) z.B  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und der Peak bei 578,9 eV zu Cr (VI) zugeordnet werden, welche auf Oxid oder Chromat zurückzuführen sind (53).

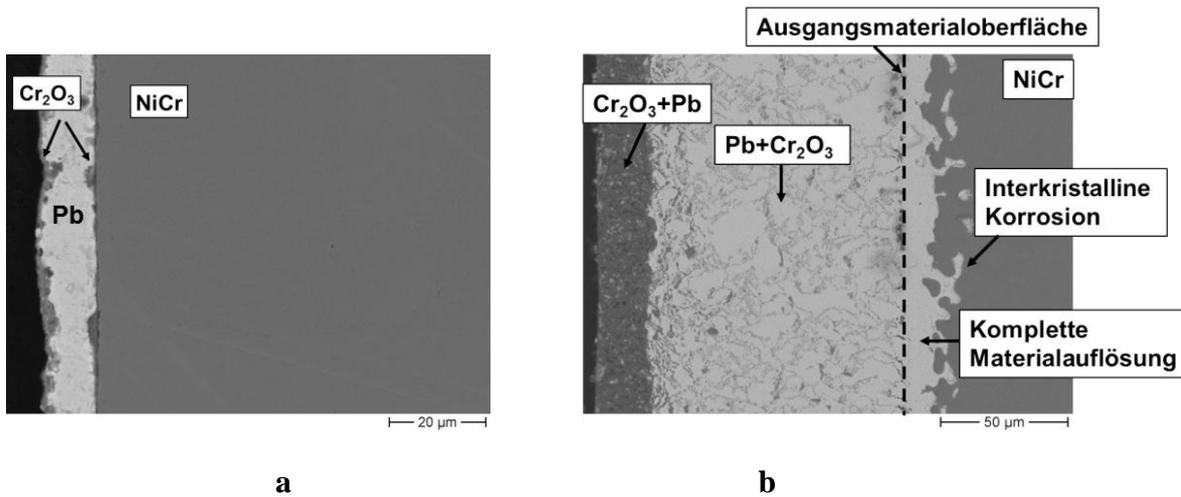


**Abb. 13** XPS-Spektren von Ni<sub>25</sub>Cr und Ni<sub>48</sub>Cr: a) Ni 2p<sub>3/2</sub>; b) Cr 2p<sub>3/2</sub>.

### 3.2 Auflösungs- und Oxidationsprozesse von binären Ni-Cr-Modelllegierungen bei 750°C und 650°C

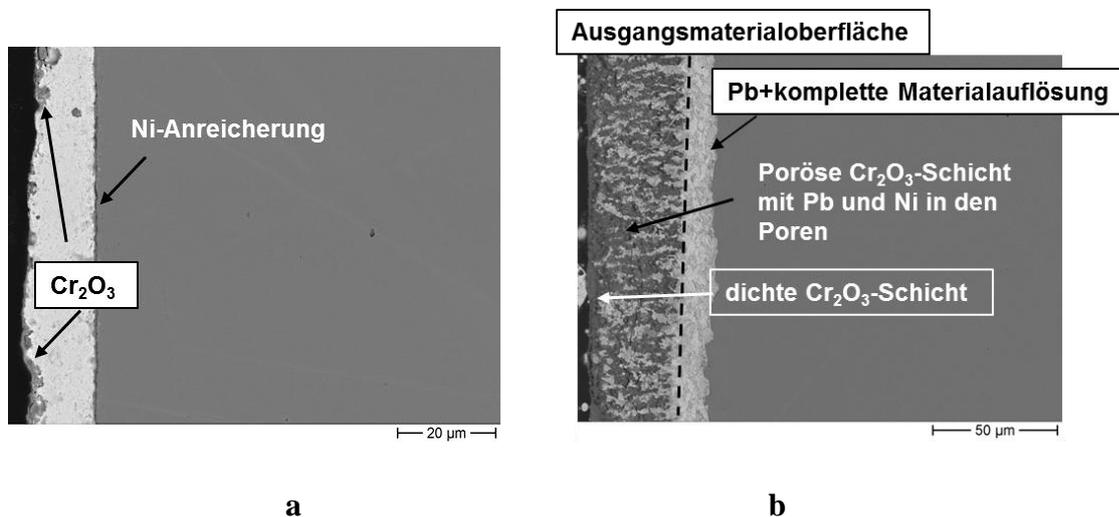
Die Ergebnisse von Experimenten an reinem Nickel haben gezeigt, dass alle Proben nach zwei Auslagerungstemperaturen komplett gelöst sind. Auch bei kombiniertem Versuch, wo sowohl ternäre Ni<sub>35</sub>Cr<sub>1-5</sub>Al-Legierungen als auch reine Ni-Proben getestet wurden, haben sich die Ni-Proben im Blei komplett aufgelöst.

Im Wesentlichen ist die Korrosion von Ni-Cr-Modelllegierungen mit einem Cr-Gehalt von 25 - 35 Masse % bei beiden Temperaturen mit Materialauflösung verbunden, die mit dem weiteren Eindringen von Blei in das Material einhergeht. Die Ausbildung der Chromoxidschicht findet dabei nicht auf der Materialoberfläche, sondern in einiger Entfernung im Blei statt, (Abb. 14 a - b). Auch nach der „Konditionierung“ wurde die lokale Chromoxidausbildung sowohl direkt an der Materialoberfläche als auch an dem angehaftenden Blei beobachtet. Der Aufbau der Korrosionsschicht ist durch zwei Lagen, Abb. 14 (a) und 15 (a), aus der dünneren Oxidschicht und dem angehaftenden Blei gekennzeichnet.



**Abb. 14** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni-Cr- Modelllegierungen mit 30 Masse% von Cr nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 750°C (a) nach der “Konditionierung“ t=24h (b) nach dem kompletten Experiment 120h.

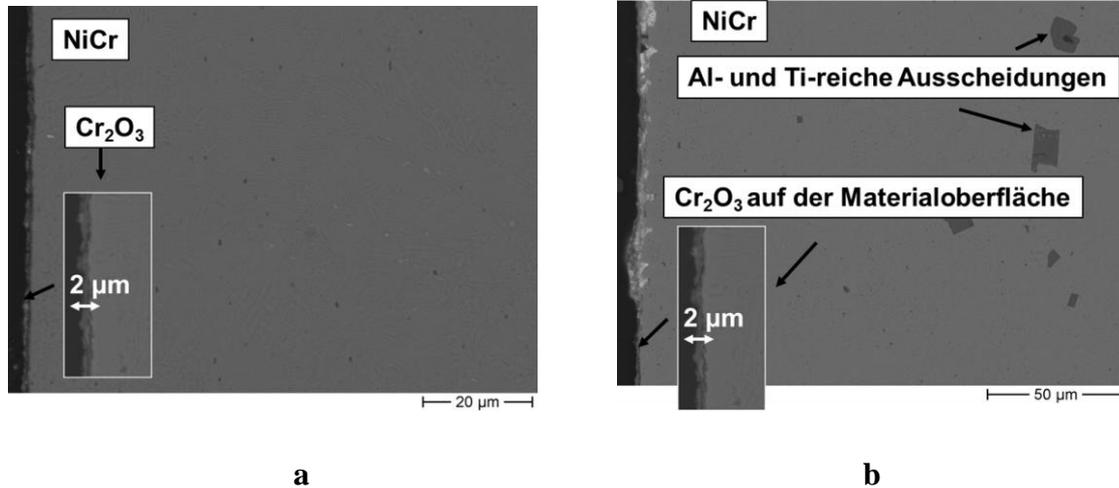
Die Korrosionsschicht bei 650°C ist durch die dünnere anhaftende Bleischicht und die dickere Oxidschicht gekennzeichnet (Abb. 15b). Die Oxidschicht besteht aus zwei Lagen: die äußere ist dicht und dünn (etwa 3 μm) und die innere (etwa 25 μm) weist Poren auf, in denen sich eingedrungenes Blei verteilt. Dabei wurde in der Oxidschicht ausgeschiedenes Nickel nach der Auflösung nachgewiesen.



**Abb. 15** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni-Cr- Modelllegierungen mit 30 Masse% von Cr nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 650°C: a) nach der “Konditionierung“ t=24h und b) nach dem kompletten Experiment 120h.

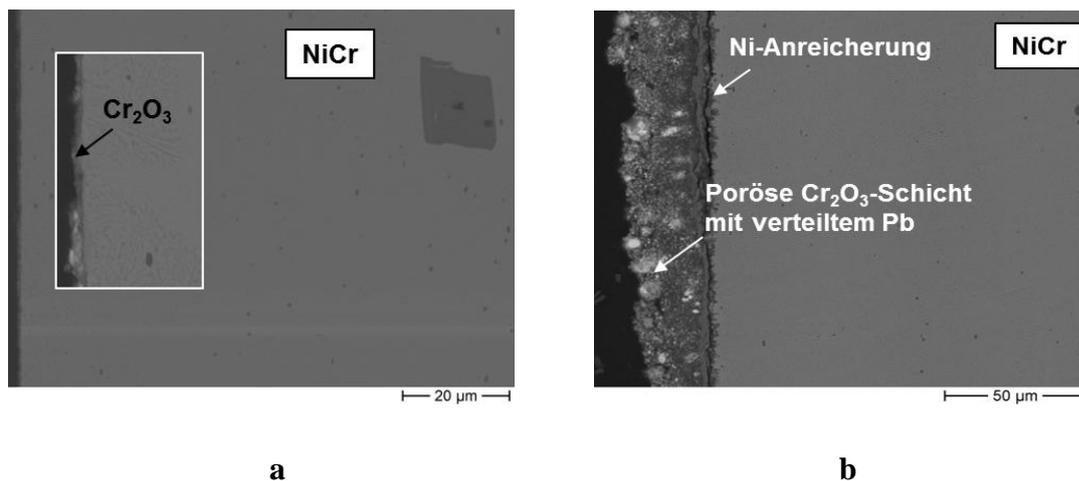
Zusätzlich wurde lokale interkristalline Korrosion (IK) bei beiden Temperaturen beobachtet (25, 30 und 35 Masse % von Cr bei 750°C und 25 Masse% Cr bei 650°C). Eine detaillierte Analyse dieses Korrosionseffekts wird im nächsten Kapitel dargestellt.

Einen deutlichen Unterschied zu den oben genannten Auflösungs- und Oxidationsverhalten zeigte die Ni-Cr-Modelllegierung mit dem Chromgehalt von 48 Masse% Cr, wo die Ausbildung der Chromoxidschicht sowohl im Blei als auch an der Materialoberfläche (Abb. 16 (b) und 17 (b)) erfolgte, dabei es wurde keine Ni-Anreicherung beobachtet.



**Abb. 16** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni-Cr- Modelllegierungen mit 48 Masse% von Cr nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 750°C: **a)** nach der "Konditionierung"  $t=24\text{h}$  und **b)** nach dem kompletten Experiment 120h.

Bei 650°C wurde eine dickere und direkt an der Materialoberfläche gebildete Cr-Oxidschicht mit geringeren Pb-Einschlüssen als bei 750°C nachgewiesen (Abb.17b). Erst bei 650°C wurde der Nickelanreicherungsbereich auf der Abb. 17 (b) beobachtet.



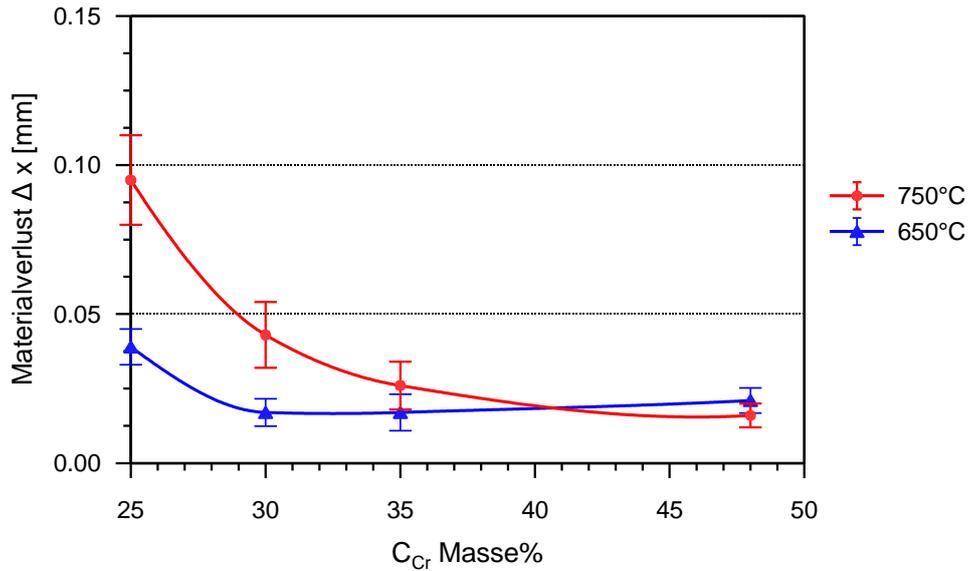
**Abb. 17** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni-Cr- Modelllegierungen mit 48 Masse% von Cr nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 650°C: **a)** nach der "Konditionierung"  $t = 24\text{h}$  und **b)** nach dem kompletten Experiment 120h.

### 3.3 Materialverlust in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt

Der höchste Materialverlust wurde bei Cr-Gehalten von 25-30 Masse% nach der Auslagerung im flüssigen Blei bei 750°C beobachtet (Abb.18 rote Linie). Eine Erhöhung des Cr-Gehalts bis zu 48 Masse% führt zu einer Verringerung der Materialverlustswerte um etwa 50%.

Die Verringerung der Temperatur (Abb.18 blaue Linie) zeigte um 60 % niedrigere Materialverlustwerte bei Cr-Gehalten von 25-30 Masse% und um 30% bei 35 Masse% im Vergleich zu 750°C. Die Modelllegierung mit höchstem Cr-Gehalt (48 Masse%) weist bei 650°C einen um 20 % höheren Materialverlustwert als bei 750°C auf. In diesem Fall ist die Erhöhung des Materialverbrauchs Folge von beschleunigter Korrosion durch den Cr-Oxidationsprozess, dafür spricht die Ausbildung von Nickel-Anreicherungsbereichen in der Nähe des Cr-Oxids (Abb.17b). Die gesamte Tendenz des Materialverlustes in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt bei 650°C (Abb.18 blaue Linie) kann durch die Abnahme mit zunehmenden Cr-Gehalt charakterisiert werden. Obwohl die Unterschiede zwischen den Legierungen viel kleiner als bei 750°C (Abb.18 rote Linie) sind.

Um festzustellen, welcher der beiden Prozesse (Auflösung oder Oxidation) in welchem Umfang für die Korrosion verantwortlich ist, wurde eine quantitative Abschätzung beider Prozesse durchgeführt.



**Abb. 18** Materialverlust/Querschnittsabnahme in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt in den Ni-Cr-Modelllegierungen: nach der Auslagerung in flüssigem sauerstoffhaltigem Blei für 120h bei 650/750°C.

### 3.4 Analyse von Oxidations- und Auflösungsprozessen in der Abhängigkeit des Cr-Gehalts und der Auslagerungstemperatur

Die Auflösung und Oxidation sind konkurrierende Prozesse an der Metall- / Flüssigmetall-Grenzfläche. Eine quantitative Abschätzung des Materialumsatzes durch die Auflösung bzw. Oxidation kann durch die Massenbilanz der gelösten und oxidierenden Metalle berechnet werden. Alle Berechnungen werden zunächst ohne Rücksicht auf interkristalline Korrosion (IK) durchgeführt. Die Berechnungen sollen zeigen, ob das verbrauchte Chrom in Oxid umgewandelt wird oder auch eine Cr-Auflösung stattfindet.

Die Analyse der Auflösungs- und Oxidationsprozesse wurde anhand der Dicken und analysierten Cr-Konzentrationen (aus einem einzigen EDX-Linescan für jede Temperatur und Legierung) in unterscheidbaren Lagen der Schicht (Abb. 19), wie folgt durchgeführt:

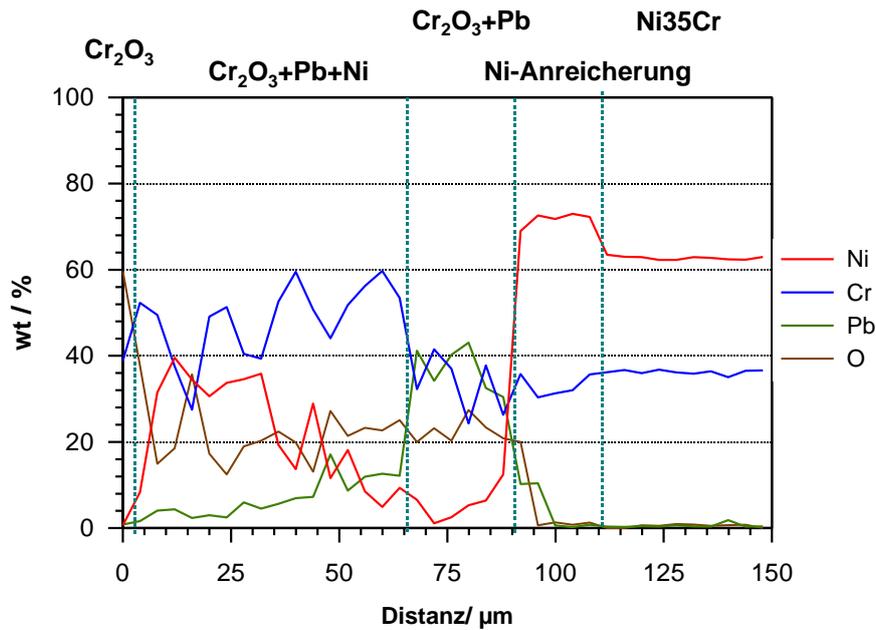
$$\begin{aligned}
 m_{Cr_{\text{Verbrauch}}} / g \cdot cm^{-2} &= \rho_{Ni/Cr} \chi_{Cr}^0 \Delta x + \rho_{Ni/Cr} (\chi_{Cr}^0 - \chi_{Cr}^*) d_{\text{Verarmung}} \\
 m_{Cr_{\text{Oxidation}}} / g \cdot cm^{-2} &= \rho_{Cr_2O_3} \chi_{Cr_2O_3} d_{\text{Oxid}}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

wobei  $\rho$ ,  $\chi$  die Dichte bzw. Massenanteile von Chrom und dessen Oxide und  $d$  die Dicke des analysierten Bereichs sind. Im Fall der Darstellung des Cr-Verbrauchs wurde der Wert vom Materialverlust ( $\Delta x$ -nur generelle Korrosion) aus Abb. 18 genommen. In Abb. 19 wurde die Oxidation durch die Summe der zwei Oxidschichten ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pb}$  mit mehr Oxid bzw.  $\text{Pb} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  mit mehr Blei in der Schicht) und auch durch Cr-Verarmung (bzw. Ni-Anreicherung) in der Nähe der Materialoberfläche gekennzeichnet. Bei der Cr-Verarmung kann zum Teil das Ni-Eindiffundieren (bei selektivem Cr-Verbrauch) in die Legierung die Werte verfälschen. Die Massenanteile von Chrom wurden anhand Mittelwerte über die aufgezeichnete in Abb.19 dargestellte Schicht aus einem einzigen EDX-Linescan für jede Probe und Temperatur benutzt. Dies ist eine Ungenauigkeit der Analyse. Mit Hilfe der entsprechenden Ergebnisse, kann festgestellt werden, ob es sich um dominante Auflösungs- oder Oxidationsprozesse handelt:

- I.  $m_{\text{Cr Verbr.}} \geq m_{\text{Cr Oxid}}$ , dominanter Auflösungsprozess von Cr
- II.  $m_{\text{Cr Verbr.}} = m_{\text{Cr Oxid}}$  dominanter Oxidationsprozess von Cr
- III.  $m_{\text{Cr Verbr.}} < m_{\text{Cr Oxid}}$  Abscheidung von anderen Proben

Im Fall vom Nickel entsteht nur ein Auflösungsbereich (Gl.15), der als die Differenz zwischen verbrauchtem Nickel und der Masse an angereichertem Nickel dargestellt ist. Die Ni-Oxidation ist hier ausgeschlossen. Auch wurde die Nickelmasse in der Schicht Blei + Oxid bei  $650^\circ\text{C}$  vernachlässigt, weil die schon in der Materialauflösung berücksichtigt wurde Gl.15.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Ni Anreicherung.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{NiCr}} (\chi_{\text{Ni}}^0 - \chi_{\text{Ni}}^*) d_{\text{Anreicherung.}} \\
 m_{\text{Ni Verbrauch}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{NiCr}} \chi_{\text{Ni}}^0 d_{\text{Auflösung (d.h. } \Delta x \text{-Materialverlust)}} \\
 m_{\text{Ni Verbrauch}} - m_{\text{Ni Anreicherung.}} &= m_{\text{Ni Auflösung}}
 \end{aligned} \tag{15}$$



**Abb. 19:** EDX-Spektrum für die binäre Ni35Cr-Modellegierung (650°C, Experiment 1, Tab.6) mit Markierung der analysierten Bereiche für die Berechnung von Oxidation- und Auflösungsverhalten.

Die Zuverlässigkeit der durchgeführten Berechnungen wurde anhand einer Fehlerfortpflanzung, wie in Gleichung 16 folgt ab, geschätzt.  $\frac{\Delta m_{Cr,Ni}}{m_{Cr,Ni}} \%$  sind die berechneten Fehler sowohl von gelösten als auch von oxidierten (nur im Fall von Cr) Metallen und als Fehlerbalken in der Abb.20 aufgetragen.

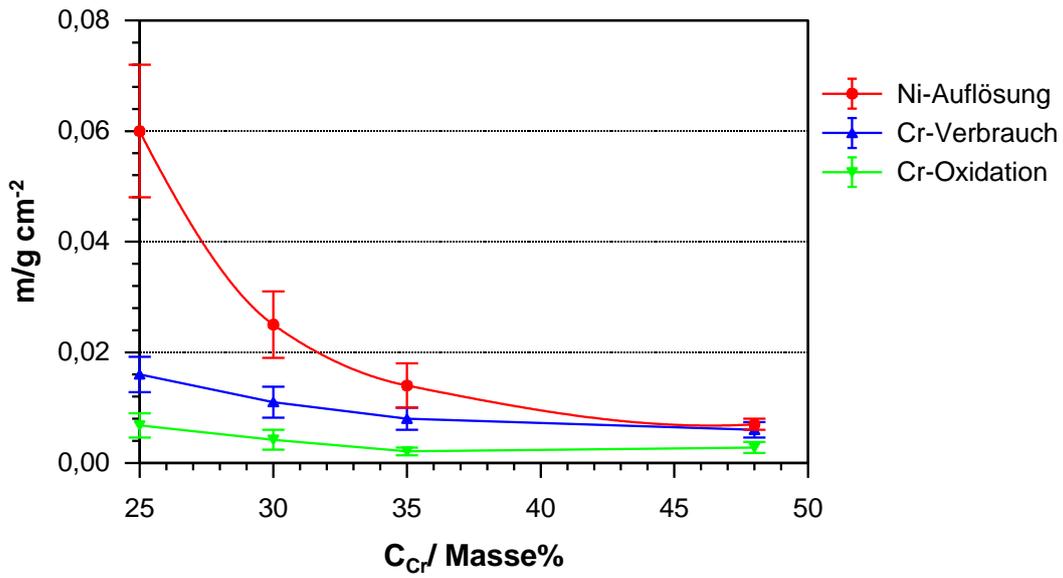
$$\frac{\Delta m_{Cr,Ni}}{m_{Cr,Ni}} \% = \left( \frac{\Delta \chi}{\chi} + \frac{\Delta d}{d} \right) \cdot 100\% \quad (16)$$

Bei Fehlerberechnungen wurde festgestellt, dass das relative Fehler von Massenanteilen bei Legierungen mit niedrigerem Cr-Gehalt (25-35Masse% von Cr) für beide Temperaturen im Durchschnitt 10 % und 3% für höchstem Cr-Gehalt (48 Masse % von Cr) ist. Dieser Fehler basiert auf einer gewissen Streuung um den Mittelwert wegen der unterschiedlichen Cr-Gehalte in der heterogenen Oxidschicht (Abb.19 s.o.). Maximaler Einfluss auf dem gesamten Fehler folgt aus dem Fehler, der bei Messungen des Materialverlusts entsteht. Dieser betrug bei 750° für Ni25-35Cr im Durchschnitt 30% (Ni48Cr 13%) und bei 650°C für alle Legierungen etwa 20%.

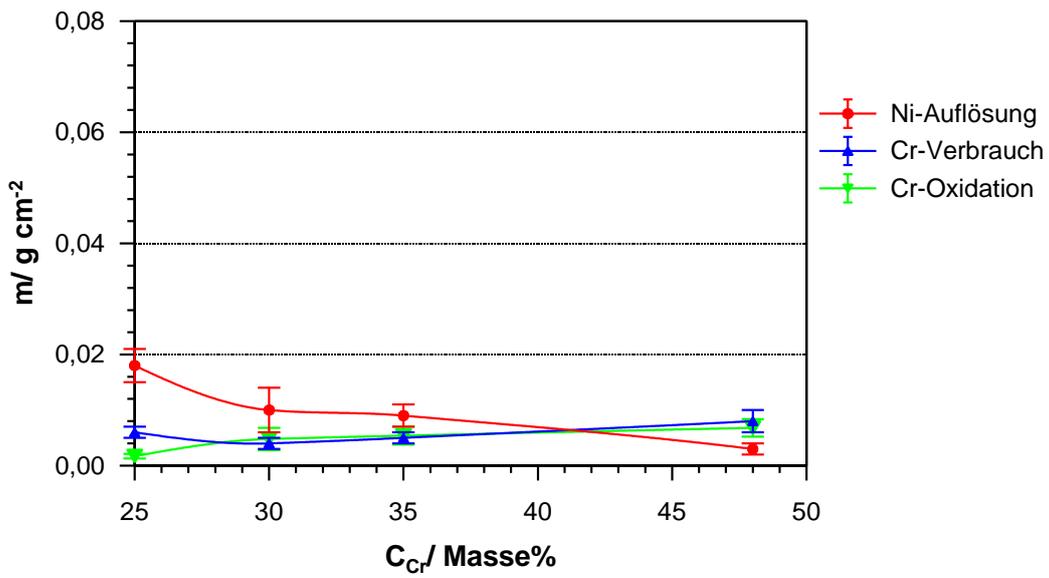
In Abb.20a ist gut zu sehen, dass bei 750°C Ni und Cr-Auflösungs-Prozesse dominierend sind, besonderes bei Ni-Cr-Legierungen mit Cr-Gehalt von 25-35 Masse%. Die Cr-Verbrauchs- und Oxidationskurven zeigen Unterschiede, die größer als die abgeschätzten Fehlerbalken sind. Nur bei Ni48Cr wurde eine leichte Annäherung von Oxidations- und Verbrauchskurve beobachtet. Das Verhältnis Ni-Verbrauch zu Cr-Verbrauch bei allen Cr-Gehalten entspricht der Legierungszusammensetzung.

Die Verringerung der Auslagerungstemperatur führte zur Reduzierung des Ni- Auflösungsprozesses (Abb.20b) und zur kompletten Unterdrückung des Cr-Auflösungsprozesses bei Cr-Gehalten von 30-48 Masse%. Nur beim geringsten Cr-Gehalt erfolgt Cr-Auflösung, aber diese wurde etwa um 50% im Vergleich zu 750°C reduziert. Die Ni48Cr-Modelllegierung zeigte keine signifikanten Änderungen des Cr-Oxidations- bzw. Auflösungsverhaltens unter Berücksichtigung der Fehlerbalken. Auch wurde festgestellt, dass das Verhältnis Ni-Verbrauch zu Cr-Verbrauch um 11% geringer geworden ist. Dies kann durch Ni-Anreicherung in der Nähe der Oxidschicht (Abb.17b) erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich behaupten, dass der Korrosionsprozess bei allen Cr-Konzentrationen immer von einem Ni-Auflösungsprozess begleitet wird. Nur ein Cr-Gehalt von 48 Masse% oder eine Reduzierung der Auslagerungstemperatur führte zu einem dominierenden Oxidationsprozess, aber nicht zu der kompletten Unterdrückung der Ni-Auflösung, Abb. 20.



a

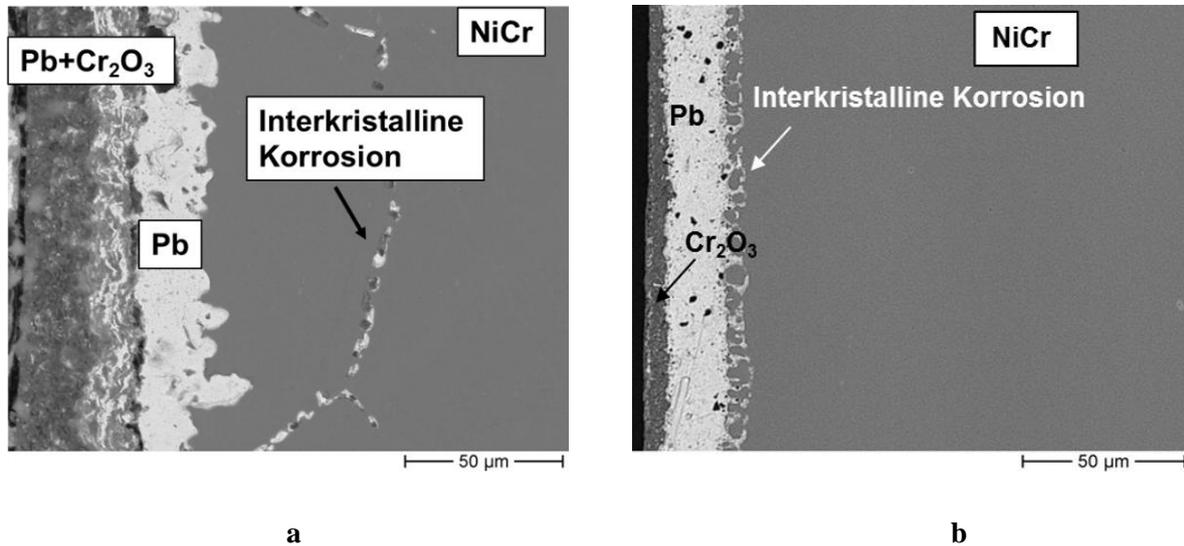


b

**Abb. 20** Masse  $m$  pro Fläche des verbrauchten / oxidierenden Cr und Ni Auflösung nach 120h bei 750°C (a) und 650°C (b) in flüssigem Pb ( $C_o=10^{-6}$  Masse%).

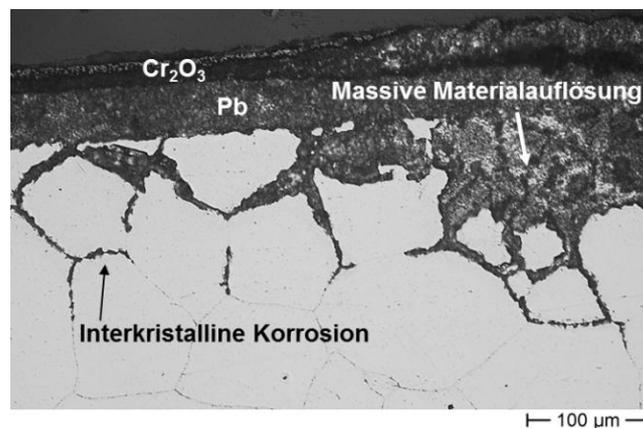
### 3.5 Interkristalline Korrosion binärer Ni-Cr-Modelllegierung bei 750°C und 650°C

Wie schon im Paragraph 3.2 erwähnt wurde, führen niedrigere Cr-Gehalte (25 Masse %) bei beiden Auslagerungstemperaturen zur Entstehung von interkristalliner Korrosion, (Abb. 21).



**Abb. 21** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von NiCr- Modelllegierungen mit 25 Masse% von Cr nach der Auslagerung im flüssigen Pb: a) bei 750°C, t=120 h und b) bei 650°C, t=120 h.

Falls das Korn von sauerstoffarmem Flüssigmetall ummantelt wird, kann der Angriff entlang der Korngrenzen so weit gehen, dass einzelne Körner aus dem Kornverbund herausgelöst werden (wird hier als massive Materialauflösung bezeichnet) (Abb. 22). Dominierend sind signifikante Ni-, Cr-Auflösung, die zur Unterdrückung der Cr-Oxidation führen.

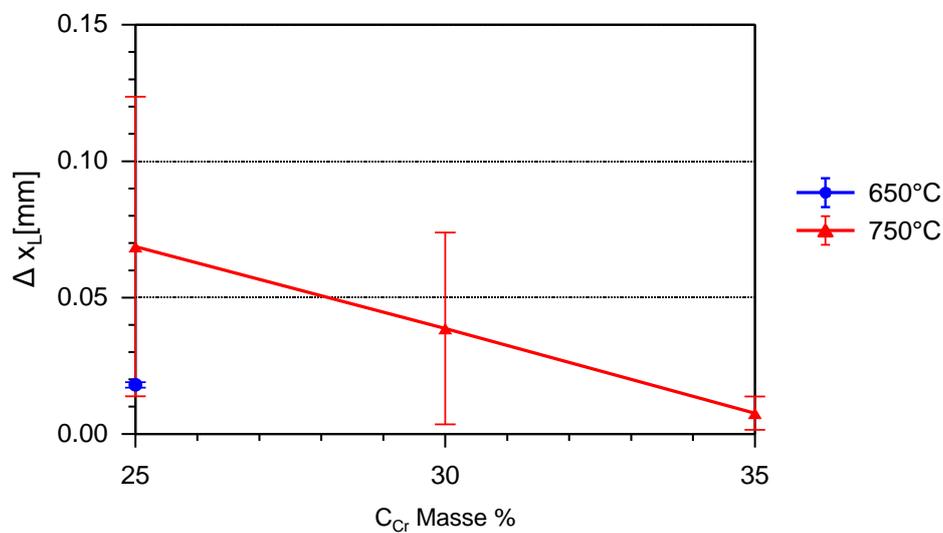


**Abb. 22** Lichtmikroskopische Aufnahme des metallografischen geätzten Ni25Cr – Querschliffs.

Die Quantifizierung des Korrosionsangriffes durch die IK (die nach dem Schema (Abb.12) im Kapitel 2.7 durchgeführt wurde) ist in der Abb. 23 dargestellt. Die höchsten Werte weisen die

Ni-Cr-Modelllegierungen mit dem Cr-Gehalt von 25 - 30 Masse % bei 750°C auf. Höhere absolute Fehlerwerte, etwa 50 % des Vertrauensbereiches zeigt, dass der IK-Angriff nicht homogen stattfindet. Tiefe des Angriffes innerhalb einer Probe kann sich etwa um 110  $\mu\text{m}$  (Z.B. bei Ni25Cr) unterscheiden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass an einigen Stellen ein massiver und tief liegender im Material IK-Angriff in Form der kompletten Materialauflösung an Korngrenzen beobachtet wird (Abb. 22).

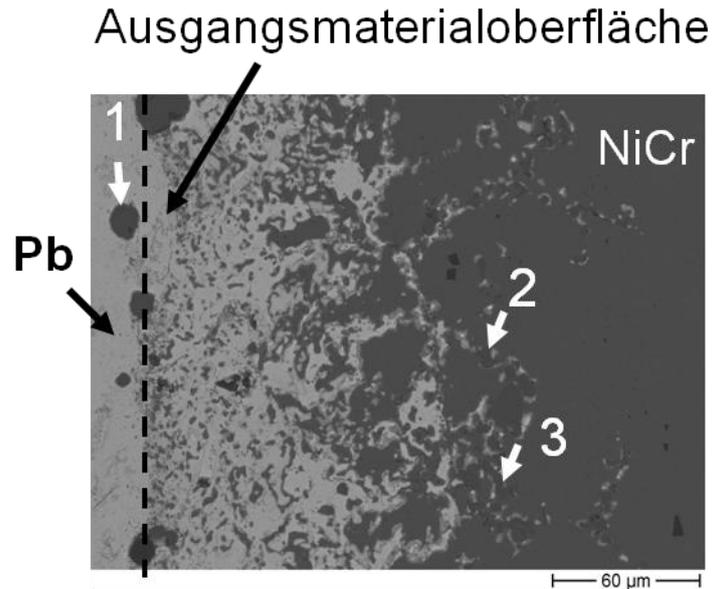
Die Beteiligung der IK zum Materialverlust beträgt bis zu 50 %. Die Auslagerung bei 650°C kann mit der Reduzierung und Homogonität der Verteilung von IK gekennzeichnet werden (Abb.21b).



**Abb. 23** Interkristalliner Korrosionsangriff in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt in den Ni-Cr-Modelllegierungen.

### **Interkristalline Korrosion von Ni48Cr-Modelllegierung bei niedrigerer Sauerstoffkonzentration im flüssigen Blei**

Es wurden auch die Ergebnisse des Optimierungsexperiments (bei dem noch keine gezielte und konstante Sauerstoffkonzentration eingestellt werden konnte) analysiert. Hier zeigte sich, wie sich ein niedrigerer Sauerstoffgehalt im flüssigen Blei auf die Ausbildung von IK auswirkt. Dafür wurde die Ni-Cr-Modelllegierung mit dem höchstem Cr-Gehalt (48 Masse%) im sauerstoffarmen flüssigen Blei analysiert (Abb. 24).



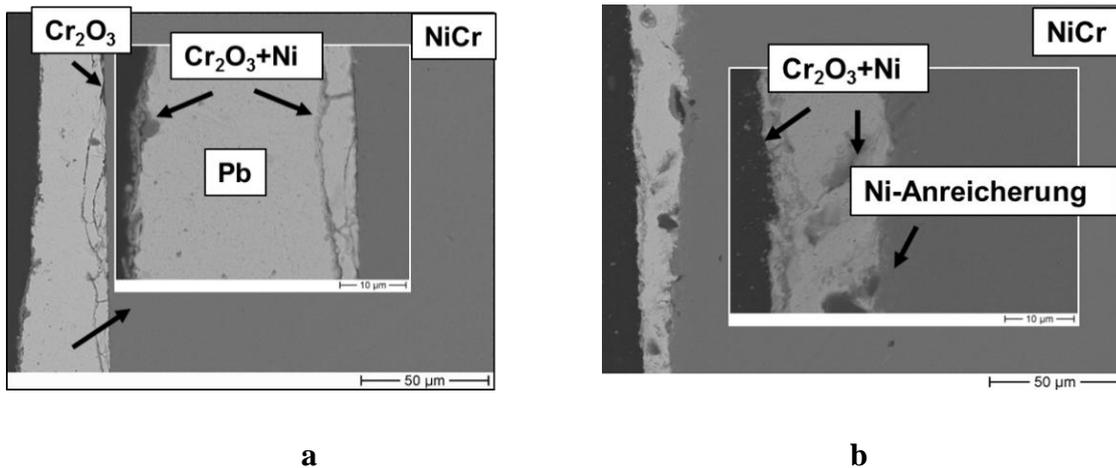
**Abb. 24** Interkristalline Korrosion (bei Ni48Cr-Legierung in der Abhängigkeit von niedrigerem Sauerstoffgehalt ( $10^{-7}$  Masse%) im flüssigen Blei bei  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $t=120\text{h}$ ).

**Tab.7** REM-EDX-Punktanalyse von Abb.24.

Punkt	Ni / Masse%	Cr / Masse%	Pb / Masse%	Ti / Masse%	Al / Masse%
1	4,77	89,60	4,10	0,32	1,21
2	1,50	92,85	4,00	0,40	1,25
3	20,87	75,48	2,67	0,24	0,74

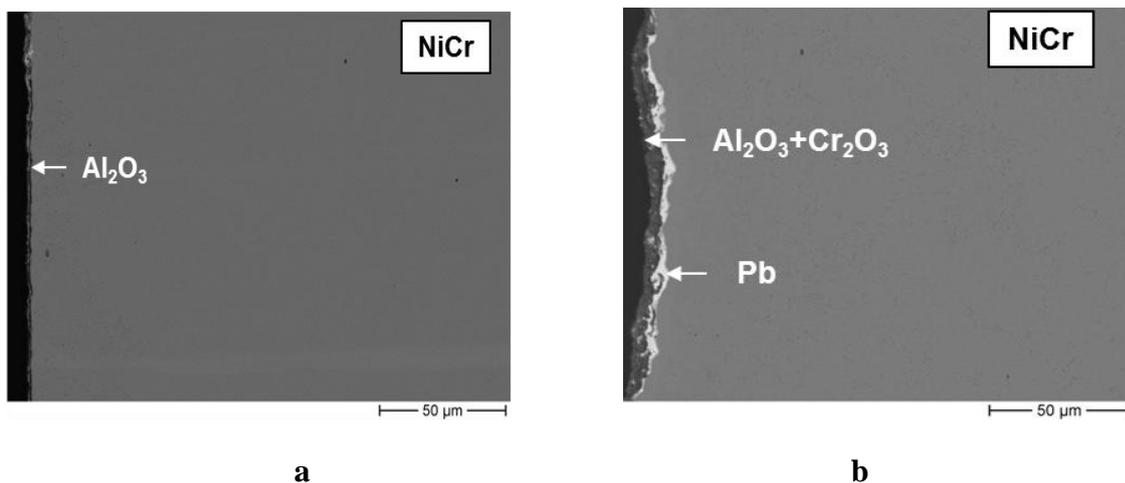
Niedrigere Sauerstoffgehalte führen zur Erhöhung von selektiver Ni-Auflösung (Abb. 24). Dies resultiert in Cr-Insel-Ausbildung und in chromreichen Bereichen (Punkt 2 und 3 in Abb. 24) sowohl an der ehemaligen Materialoberfläche als auch in der Matrix. Auch wurde eine Erhöhung der Materialverluste auf etwa  $100\ \mu\text{m}$  (Faktor 8 im Vergleich zu  $C_o=10^{-6}$  Masse%) beobachtet. Eine ungefähre Abschätzung des Materialumsatzes zeigte, dass der Cr-Verbrauchswert bei diesem Experiment  $0,04\ \text{g}/\text{cm}^2$ , im Vergleich zu  $[0,006\ \text{g}/\text{cm}^2]$  bei  $C_o=10^{-6}$  Masse% ,beträgt.





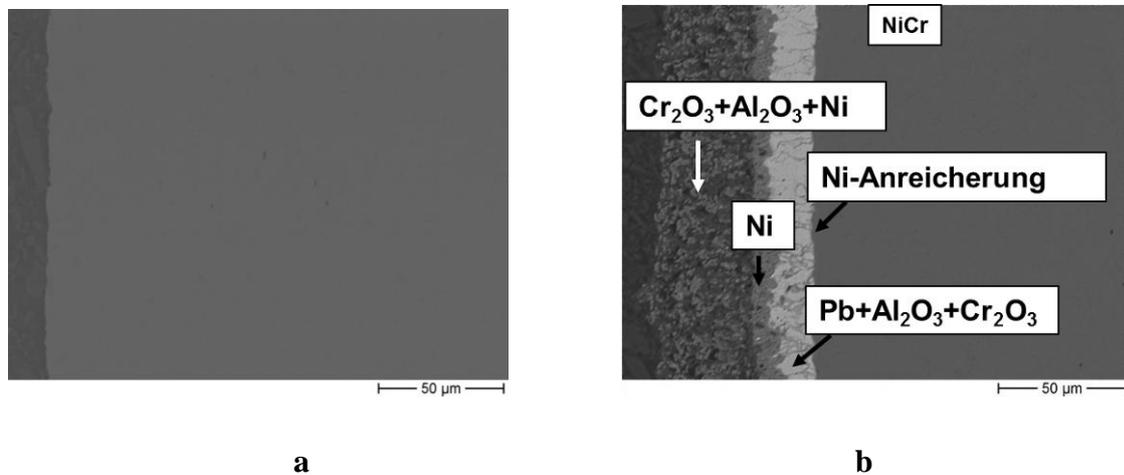
**Abb. 26** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni35Cr1Al- Modelllegierung nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 650°C: **a)** „Konditionierung“,  $t = 24$  h und **b)** nach dem kompletten Experiment  $t = 120$  h.

Eine Erhöhung des Al-Gehalts bis zu 5 Masse % zeigte auch eine Oxidschichtausbildung in einer geringeren Entfernung von der Oberfläche (Abb. 27), als bei Ni35Cr ohne Al-Gehalt (Abb. 14b am Beispiel von Ni30Cr-Legierung, die einen ähnlichen Aufbau der Korrosionsschicht hat). Ein wesentlicher Unterschied zu Ni35Cr ist aber, dass die Oxidschicht aus Aluminium- und Chromoxid besteht (Abb. 27b), obwohl bei hoher Sauerstoffkonzentration im Blei („Konditionierung“-24h-Versuch) nur Aluminiumoxid direkt an der Materialoberfläche ausgebildet wurde.



**Abb. 27** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni35Cr5Al- Modelllegierung nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 750°C: **a)** „Konditionierung“,  $t = 24$  h und **b)** nach dem kompletten Experiment  $t = 120$  h.

Die Verringerung der Auslagerungstemperatur zeigte die Ausbildung einer dickeren und porösen Oxidschicht (etwa 40  $\mu\text{m}$ ) aber in einer Entfernung von der Materialoberfläche (Abb. 28b).



**Abb. 28** REM (EDX)-Analyse an metallographischen Querschliffen von Ni<sub>35</sub>Cr<sub>5</sub>Al- Modelllegierung nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 650°C: **a**) „Konditionierung“, t = 24 h und **b**) nach dem kompletten Experiment t = 120 h.

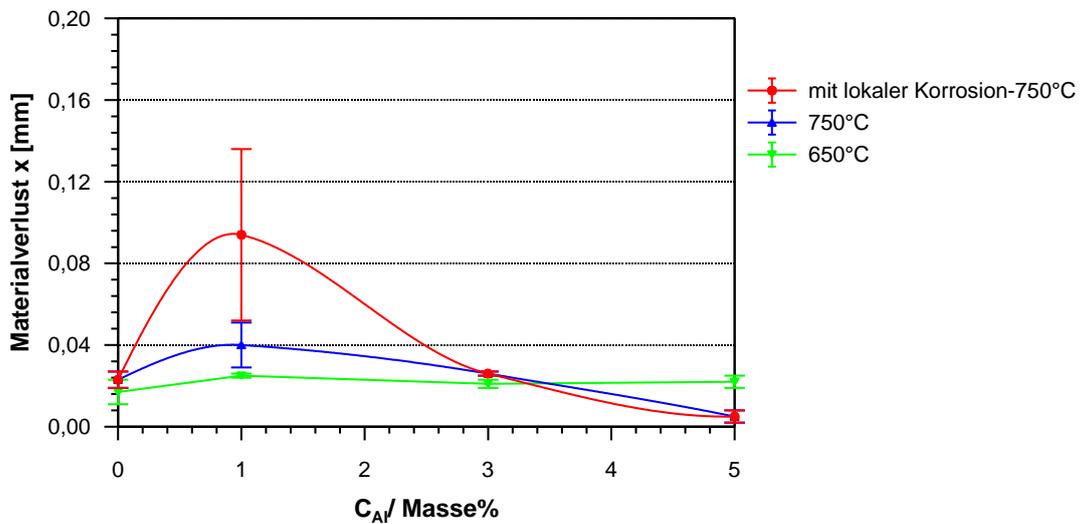
Die Mischoxidschicht enthält verteilt in den Poren Nickel. Nachdem alle Poren aufgefüllt wurden, scheidet sich Nickel in Band-Form in der Nähe des angehaftenden Bleis aus. Im Falle der binären Ni<sub>35</sub>Cr-Legierung bildet Nickel kein Band, trotz Nachweis (am Beispiel von Ni<sub>30</sub>Cr) in der Cr-Oxidschicht (Abb.15b) aus. Im erstarrten Blei sind die Spuren von Aluminium- und Chromoxid nachgewiesen worden. An der Materialoberfläche wurde auch eine Nickel-Anreicherung gefunden.

### 3.7 Materialverlust in der Abhängigkeit vom Al-Gehalt

Abbildung 29 (rote Linie) zeigt, dass der lokale Korrosionsangriff in Form von IK bei 1 Masse % von Al in Ni<sub>35</sub>Cr zur höchsten Materialdegradation bei 750°C im Vergleich mit der Al-freien Legierung (Ni<sub>35</sub>Cr) führte. Auch ohne Berücksichtigung der IK ergeben sich beim Al-Gehalt von 1 Masse%, höhere Materialverlustwerte (etwa um 50%) im Vergleich mit der binären Ni<sub>35</sub>Cr-Legierung (Abb.29 blaue Linie).

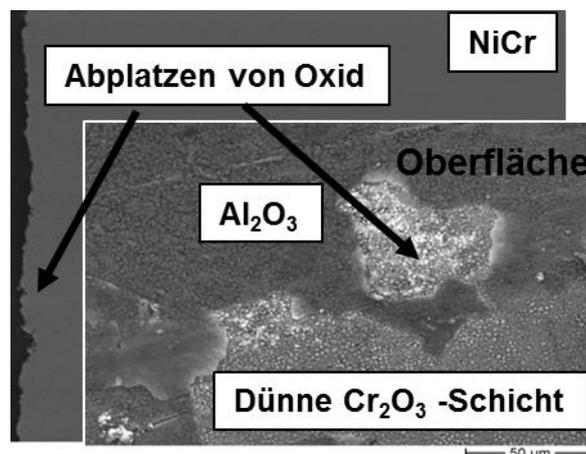
Die Verringerung der Temperatur führt zu einer Milderung des Korrosionsangriffs, sowie zu einer fehlenden Ausbildung der interkristallinen Korrosion (Abb. 26b). Auch wurde die

Reduzierung des Materialverlusts (ohne lokale Korrosion/IK-grüne Linie) um ca. 30 % bei Ni35Cr1Al nach der Verringerung der Auslagerungstemperatur beobachtet (Abb. 29).



**Abb. 29** Materialverlust/Querschnittsabnahme in Abhängigkeit vom Al-Gehalt in den Ni35Cr-Modelllegierung: nach der Auslagerung in flüssigem sauerstoffhaltigem Blei für 120h bei 750°C und 650°C.

Bei einem Al-Gehalt von 3 Masse% bei zwei Auslagerungstemperaturen wurde kein deutlicher Unterschied zur Al-freien Ni-Cr-Legierung bei Materialverlustwerten beobachtet (Abb.29). Aber an einigen Stellen nach der Auslagerung bei 650°C wurde an der Materialoberfläche nach der Entnahme aus dem Flüssigmetall eine Oxidschicht mittels REM/EDX festgestellt, die nach der Probenpräparation fehlte (Abb.30). Allerdings spricht das für eine schlechte Qualität der Oxidschicht.



**Abb. 30** REM (EDX)-Analyse an metallographischem Querschliff und Materialoberfläche von Ni35Cr3Al- Modelllegierung nach der Auslagerung im flüssigen Pb bei 650°C nach dem kompletten Experiment t = 120 h.

Ein maximaler Al-Gehalt von 5 Masse% wies keine signifikante Materialabnahme bei 750°C auf, wobei direkt an der Materialoberfläche keine Oxidschicht beobachtet wurde, sondern in einer Entfernung (Abb. 27b). Bei 650°C wurde ein höherer Materialverlust bei 5 Masse% Al-Gehalt im Vergleich zu 750°C gemessen. Dies könnte durch den dominierenden Oxidationsprozess Abb.28b (Ausbildung von dicker Oxidschicht) erklärt werden, der in diesem Fall nicht dem erwünschten Schutzeffekt entspricht.

### 3.8 Analyse von Oxidations- und Auflösungsprozessen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt und der Auslagerungstemperatur

Analog zu Kapitel 3.4 wurde das Oxidations- und Auflösungsverhalten von ternären Ni35Cr1-5Al-Legierungen analysiert. Der Unterschied der Berechnungen zu binären Ni-Cr-Modelllegierungen liegt in der Berücksichtigung der Oxidmischung ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), wobei die einzelnen Oxide anhand ihrer Anteile berechnet werden.

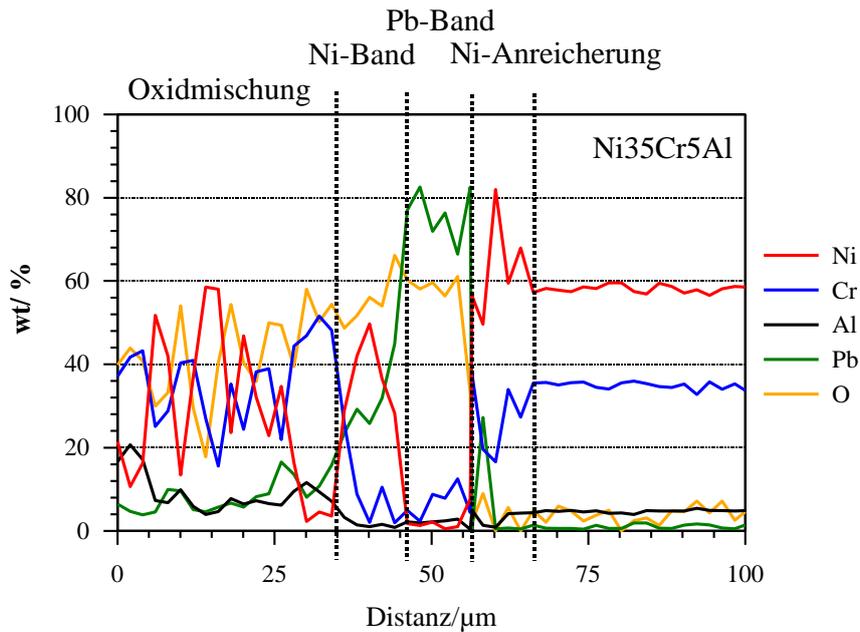
Die Berechnungen von Massen für Chrom:

$$\begin{aligned} m_{\text{Cr}_{\text{Verbrauch}}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{NiCr}} \chi_{\text{Cr}}^0 d_{\text{Auflösung}} + \rho_{\text{NiCr}} (\chi_{\text{Cr}}^0 - \chi_{\text{Cr}}^*) d_{\text{Verarm.}} \\ m_{\text{Cr}_{\text{Oxidation}}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \chi_{\text{Cr in Cr}_2\text{O}_3} \chi_{\text{Cr in Oxidmischung}} d_{\text{Oxid}} \end{aligned} \quad (17)$$

Die Berechnungen von Massen für Aluminium:

$$\begin{aligned} m_{\text{Al}_{\text{Verbrauch}}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{NiCr}} \chi_{\text{Al}}^0 d_{\text{Auflösung}} + \rho_{\text{NiCr}} (\chi_{\text{Al}}^0 - \chi_{\text{Al}}^*) d_{\text{Verarm.}} \\ m_{\text{Al}_{\text{Oxidation}}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} &= \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \chi_{\text{Al in Al}_2\text{O}_3} \chi_{\text{Al in Oxidmischung}} d_{\text{Oxid}} \end{aligned} \quad (18)$$

In Abb. 31 sind Massenanteile in einem EDX-Linescan für jeden Bereich der Korrosionsschicht dargestellt. Die Menge von Ni in der Oxidschicht und auch im Band wurde bei der Analyse nicht berücksichtigt, weil es dem Ni-Verbrauch im Materialverlust entspricht. Die Berechnung des Massenumsatzes von Nickel wurde anhand Gl. 15 durchgeführt. Fehlerberechnungen wurden in der Analogie mit binären Ni-Cr-Modelllegierungen (Gleichung 16) durchgeführt.



**Abb. 31** EDX-Spektrum der binären Ni<sub>35</sub>Cr<sub>5</sub>Al-Modelllegierung bei 650°C mit Markierung der analysierten Bereiche für die Berechnung von Oxidation- und Auflösungsverhalten.

Bei der Fehlerbetrachtung wurde festgestellt, dass beim Al-Gehalt von 1 Masse% die Messunsicherheit bei der Materialverlustmessung maximaler Einfluss auf dem gesamten Fehler hatte. Dieser betrug bei 750°C fast 30% (s.o.Abb.29) und bei 650°C weniger als 10% (Abb.32). Cr und Al-Massenanteile aus EDX-Linescan zeigten die höchsten Fehlerwerte beim Al-Gehalt von 5 Masse% bei beiden Temperaturen, die maximal bei 35 % und minimal bei 10% lagen (Beitrag der Unsicherheit des Materialverlustes war etwa 10%). Die Ursache ist eine inhomogene Cr- und Al-Verteilung in der Oxidmischung (Abb.31). Ternäre Legierung mit 3 Masse% von Al weisen den geringsten Fehlerbereich bei beiden Temperaturen (im Durchschnitt 10% von Materialverlustwertestreuung und max. 5 % relative Fehler bei Massenanteilmessungen) auf.

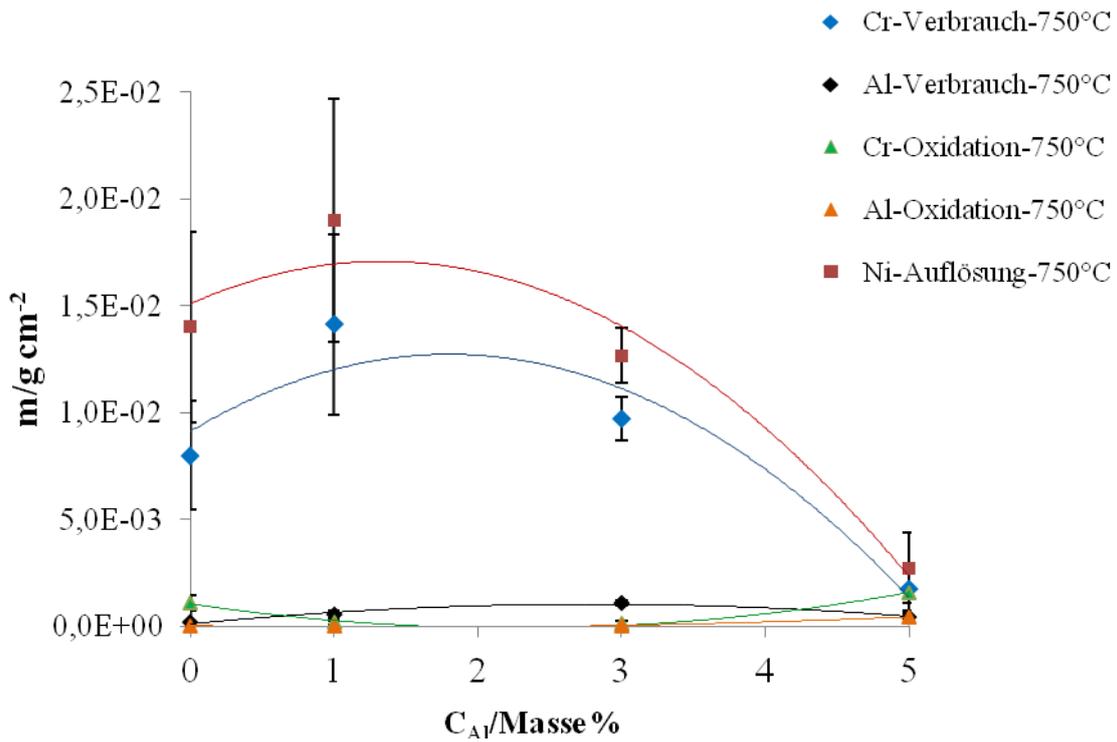
Die Ergebnisse in Abb. 32 zeigen, dass bei Al-Gehalte von 1 Masse% bei beiden Temperaturen eine Erhöhung der Ni-Auflösung im Vergleich mit der binären Ni<sub>35</sub>Cr-Legierung beobachtet wurde. Die Unterschiede zwischen der ternären und binären Legierung liegen bei 750°C um ca. 30% und bei 650°C um ca. 40% höher. Die Werte für den Cr-Verbrauch liegen bei beiden Temperaturen um 45% höher als bei Ni<sub>35</sub>Cr, wobei keine deutlich erkennbare Al- oder Cr-Oxidation festgestellt wurde. Dies kann als Auflösung sowohl von Aluminium als auch von Chrom (Abb. 32a und b) erklärt werden.

Die Zugabe von 3 Masse% von Al führt zu einer Verringerung der Ni- und Cr-Auflösungswerte. Aber es wurde keine deutliche Verschiebung von Ni-Auflösungsprozess auf den Al- oder Cr-Oxidationsprozess nachgewiesen. Die Al- und Cr-Oxidationswerte sind ver-

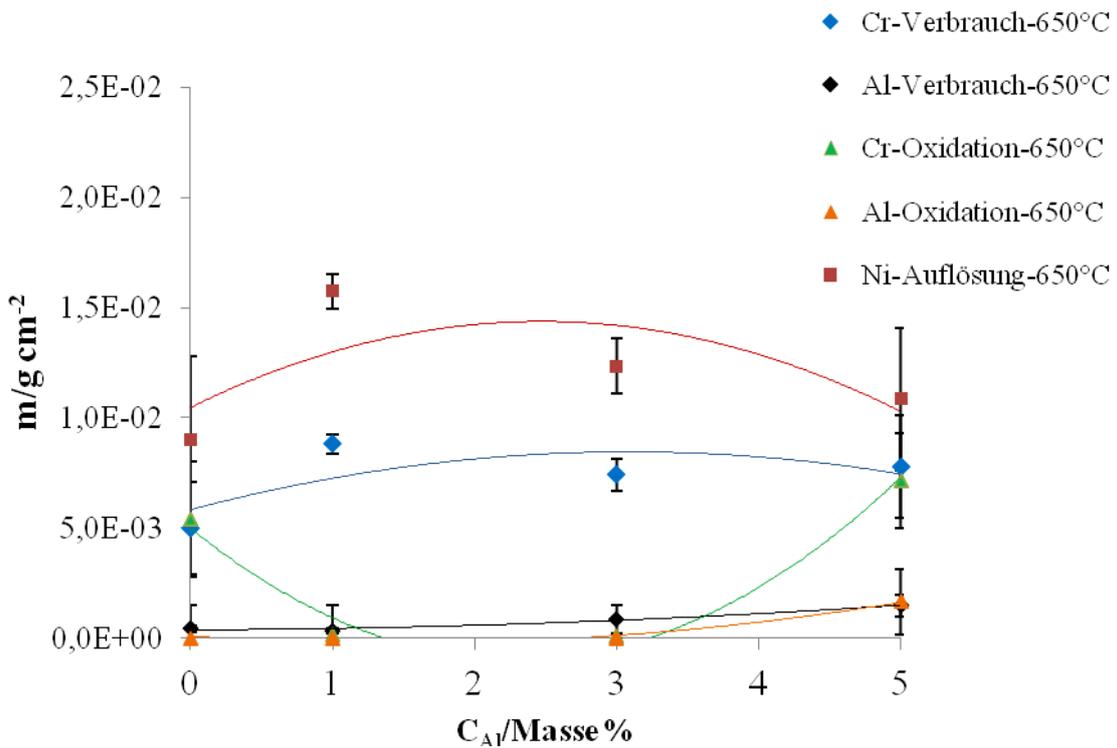
nachlässigbar und (Abb. 32a und b) zeigen signifikante Unterschiede zu den Verbrauchswerten.

Nur für den Al-Gehalt von 5 Masse% wurde die Verringerung der Ni-Auflösung bei 750°C um 70% und bei 650°C um ca. 60% im Vergleich zu Ni<sub>35</sub>Cr<sub>1</sub>Al-Legierung (Abb. 32a und b) beobachtet. Wobei bei 650°C zeigen sowohl die Ni-Auflösung als auch die Cr-Oxidation keine Unterschiede zur Al-freien Legierung (Abb.32b). Die Auslagerung bei 750°C wies eine Reduzierung von Ni-Auflösung um etwa 60% und keine Cr-Auflösung im Vergleich zur Al-freien-Legierung auf.

Die dargestellten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass für 5 Masse% von Al-Gehalt eine Reduzierung der Ni-Auflösung bei 750°C erreicht wurde, obwohl keine Veränderung beim Cr-Oxidationsverhalten stattgefunden hat.



a



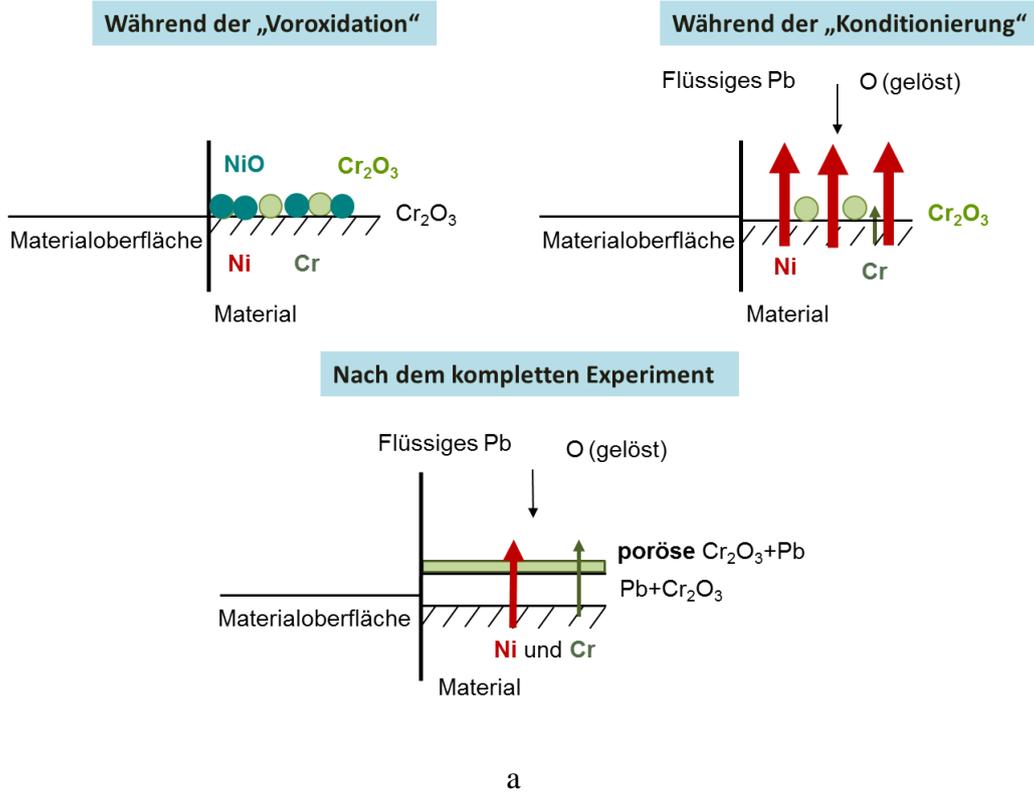
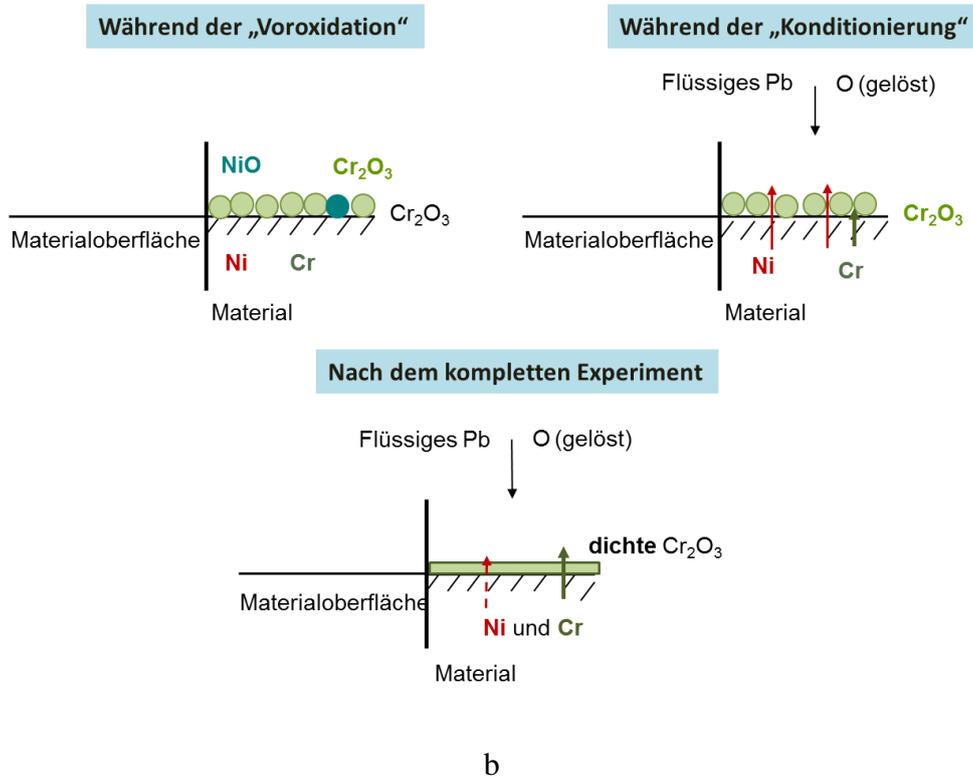
b

**Abb. 32** Masse  $m$  des verbrauchten / oxidierenden Al und Cr mit Ni-Auflösung von Ni35Cr1-5Al-Modelllegierung nach 120h bei 750°C (a) und 650°C (b) in Pb ( $C_0=10^{-6}$  Masse%).

### 3.9 Diskussion

Die XPS-Oberflächenanalyse an den binären Ni-Cr-Modelllegierungen nach der Voroxidation oberhalb des flüssigen Bleis gibt Auskunft über den Ausgangszustand vor der Auslagerung im flüssigen Metall. Die Unterschiede zwischen den Modelllegierungen mit höchstem und niedrigstem Cr-Gehalt werden deutlich. Höhere Cr-Gehalte sind durch mehr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche im Vergleich zu Ni25Cr gekennzeichnet.

Die Versuchsbedingungen bei „Konditionierung“ für 24h können als ein langsamer Übergang bei beiden Temperaturen von einer höheren Sauerstoffkonzentration zu einer niedrigeren (Abb.10) charakterisiert werden. Am Anfang werden sich sowohl Ni-Oxid als auch Cr-Oxide bilden können, obwohl beim Erreichen der gewünschten  $\text{O}_2$ -Konzentration  $10^{-6}$  Masse% NiO-Auflösung stattfindet. Aber die Korrosionsschichten der Ni-Cr-Legierungen mit Cr-Gehalt von 25-35 Masse% (Abb.14a und 15a) zeigen keine Cr-Oxidausbildung direkt an der Materialoberfläche. Der Korrosionsmechanismus von binären Ni-Cr-Legierungen kann mit folgenden Überlegungen beschrieben werden: entsprechend der XPS-Analyse ist die Materialoberfläche von den Legierungen mit niedrigerem Cr-Gehalt überwiegend mit NiO bedeckt (Abb.33a). Dadurch, dass Chrom eine höhere Affinität zu Sauerstoff hat, wird das eingedrungene Blei an Sauerstoff durch Chromoxidbildung verarmt. Im eingedrungenen Blei stellt sich ein Sauerstoffgradient ein, der analog zu einem „negativen Löslichkeitsgradient“ im Salzschnmelzen betrachtet werden kann. Der o. g. negative Löslichkeitsgradient bedeutet die Abnahme der Löslichkeit des ausgebildeten Oxides ausgehend von der Grenzfläche Oxid/Salzschnmelze mit nachfolgender Wiederausscheidung in einiger Entfernung vom Ort der Auflösung (im Inneren der Schnmelze) (54). Die Oxide lösen sich an der Materialoberfläche mit höherer Löslichkeit, diffundieren durch die Salzschnmelze zur Grenzfläche Schnmelze/Gas und scheiden sich an der Oberfläche der Salzschnmelze, wo die Löslichkeit des Oxides deutlich geringer ist, wieder aus. In diesem Fall ergibt sich die Analogie mit abfallender Sauerstoffkonzentration im Bleifilm in der Nähe von Materialoberfläche.

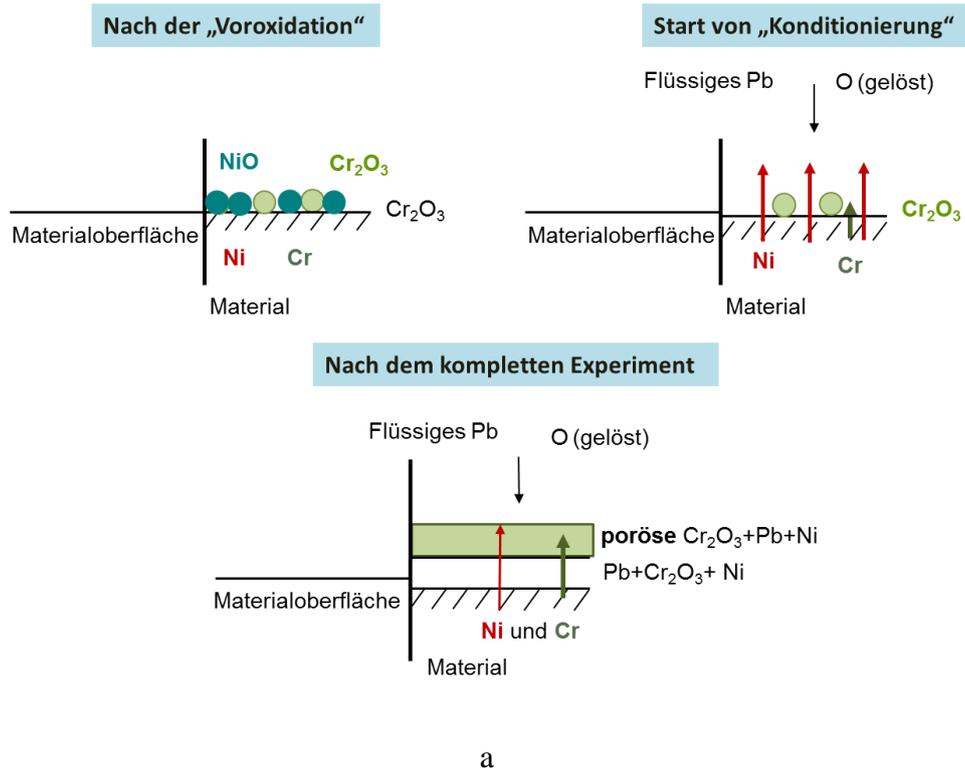
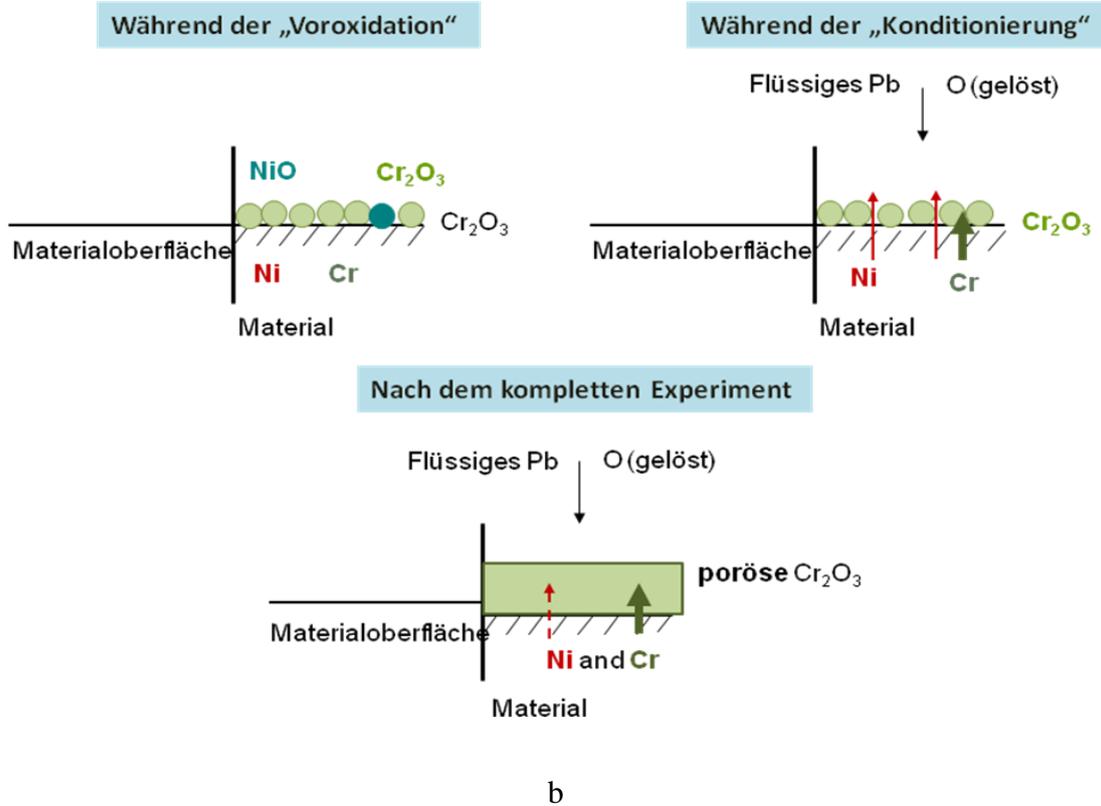
Ni25-35CrNi48Cr

**Abb. 33** Korrosionsmechanismus von Ni-Cr-Modelllegierungen im flüssigen Blei bei 750°C.

Dies resultiert in einer Cr-Auflösung im verarmten an Sauerstoff eingedrungenen Pb-Bereich. Chrom scheidet sich in Form des Oxides in der Nähe der Probe (Abb.33a im s.g. Bild „Nach dem kompletten Experiment“) aus. Nickel hat eine konstante Löslichkeit sogar beim Übergang zu geringerem Sauerstoffgehalt (Abb.3) im Vergleich zu Cr, dessen Oxid eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt darstellt (Abb.3).

Wenn der Cr-Gehalt hoch ist, z.B. Ni48Cr, wird die Oberfläche schon vor dem Transport in Blei bei beiden Temperaturen überwiegend von Cr-Oxidschicht bedeckt (Abb.33.b). Dies unterstützt weitere Cr-Oxidation während der „Konditionierung“ sowie dem kompletten Experiment und führte zur Ausbildung einer dichten und direkt an der Materialoberfläche ausgebildeten Cr-Oxidschicht, womit gleichzeitig die Neigung zum Ni-Auflösungsprozess reduziert wird. Die weitere Ni-Auflösung nach der Wechselwirkung mit flüssigem Blei ist nicht ausgeschlossen und wurde hier als punktierte Linie gekennzeichnet Abb.33b. Dies kann unter anderem mit den Ergebnissen an reinem Nickel bestätigt werden, wo ausreichendes Potential für den weiteren Auflösungsprozess zur Verfügung steht.

Die Verringerung der Auslagerungstemperatur führt zum gleichen Korrosionsprozess Abb.34b, der grundsätzlich auch mit dem Auflösungs- und Oxidationsvorgang wie in Abb.33 erklärt wird. Entsprechend der thermodynamischen Daten (13) hier findet eine Verschiebung der Bilanz zwischen den beiden Prozessen (Auflösung und Oxidation) (Abb.20) statt. Oxide werden stabiler und Löslichkeiten geringer (Abb.3). Erst bei 650°C wurde ein Ni-Anreicherungsgebiet nachgewiesen.

Ni25-35CrNi48Cr

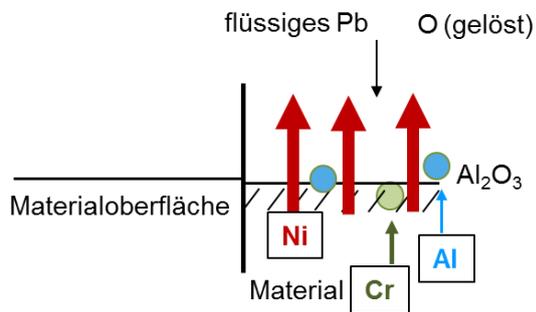
**Abb. 34** Korrosionsmechanismus für den Ni-Cr-Modellegierungen im flüssigen Blei bei 650°C.

Die entstehende interkristalline Korrosion wird durch eine selektive Ni-Auflösung durch Fehlordnung an den Korngrenzen und einer resultierenden noch „schärferen“ Einstellung des Sauerstoffgradienten (sehr hohe Defizite vom Sauerstoff im flüssigen Blei in der Nähe der Materialoberfläche) erklärt, wodurch Cr bzw. die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Auflösung erhöht wird. Besonders anfällig waren die Legierungen mit höherer Ni-Konzentration an den Korngrenzen (besonderes bei Cr-Gehalte von 25-30 Masse%). Die starke Abhängigkeit der Oxidations- bzw. Auflösungsprozesse vom Sauerstoffgehalt hat seine Bestätigung in der Analyse der Ergebnisse bei niedrigerem Sauerstoffgehalt im Blei am Beispiel vom höchsten Cr-Gehalt (48Masse%) im Kapitel 3.5. Zum Veranschaulichen des Anfangsstadiums des diskutierten Prozesses kann der tief im Material liegende Bereich (Abb.24b) dargestellt werden. Hier wurde signifikante selektive Ni-Auflösung bei gleichzeitig verbleibender Cr-Anreicherung an den Korngrenzen beobachtet. Mit der Zeit ausgebildete Cr-Anreicherungsgebiete werden unter Cr- bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Auflösung im flüssigen Blei verschwinden und dadurch weiteres Eindringen vom flüssigen Blei in das Material begünstigt.

Der Korrosionsprozess der ternären Ni<sub>35</sub>Cr<sub>1-5</sub>Al-Legierungen (Abb.35) läuft in Analogie zu dem Prozess der binären Ni-Cr-Legierungen ab (Abb.33). Nach der „Voroxidation“ könnte der Aufbau der Oxidschicht von Ni<sub>35</sub>Cr-Legierungen mit 1-3 Masse% von Al vermutlich überwiegend aus NiO, lokal an der Oberfläche verteiltem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (analog zu den XPS-Ergebnissen für Ni<sub>25</sub>Cr im Kapitel 3.1) und zusätzlich aus Al-Oxidkeime (aus der Analogie mit Hochtemperaturkorrosion (56)) bestehen. Das Einlegieren von Al zu Cr-haltigen Legierungen kann zur Konkurrenz zwischen den Al- und Cr-Oxidationsprozessen führen. Aluminium hat eine höhere Affinität zu Sauerstoff als Chrom (2). Aber geringste Al-Gehalte (1Masse%) führen zur Ausbildung einer nicht stabilen Al-Oxidschicht, die zu einer Unterstützung von Ni-Auflösung und dem Eindringen vom flüssigen Blei führen kann (Abb.35a). Nach dem Pb-Eindringen stellte sich an der Materialoberfläche ein Sauerstoffgradient (der wegen des Sauerstoffverbrauchs durch Al- und Cr-Oxidation zustande kam) ein. Das Chromoxid löst sich im sauerstoffverarmten Pb auf (Abb. 35 b). Die Erklärung dafür ist eine Hemmung von Cr-Oxidation durch die fortschreitende Al-Oxidation, weil  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nicht das stabilere Oxid im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist. Auch das Defizit an Sauerstoff im Blei ist deutlich größer geworden.

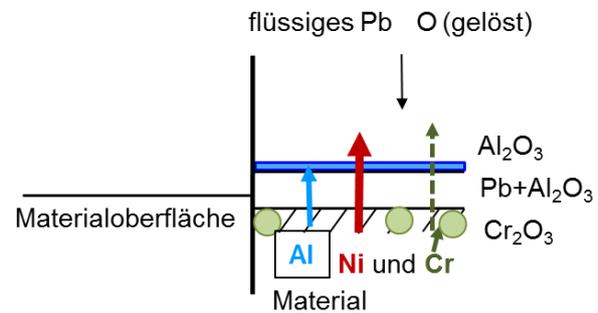
Ni35Cr1-3Al

„Während der Konditionierung“

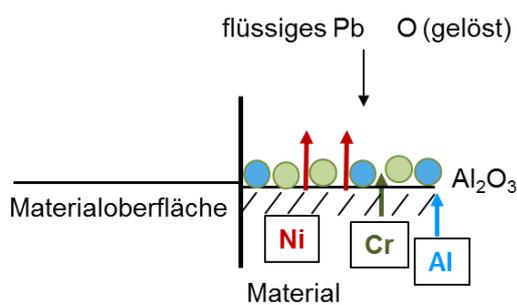


a

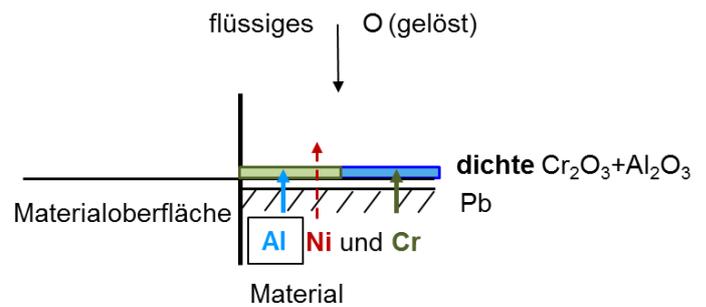
„Nach dem kompletten Experiment“



b

Ni35Cr5Al

c



d

**Abb. 35** Korrosionsmechanismus für die Ni35Cr-Modelllegierung mit abgestuftem Al-Gehalt im flüssigen Blei bei 750°C.

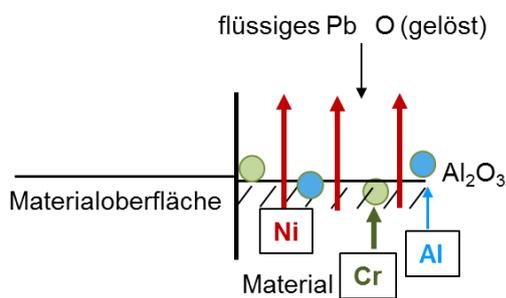
Auch bei der Analyse des Auflösungs- bzw. Oxidationsverhaltens im Kapitel 3.8 wurde nachgewiesen, dass kein Chromoxid nachweisbar war, was mit der Vermutung einer „schärferen“ Einstellung des Sauerstoffgradienten in der Materialoberfläche übereinstimmt. Das könnte auch durch die Anbindung von Sauerstoff an Aluminium in der Metallschmelze in der Nähe der Materialoberfläche zustande kommen. Ein höheres Defizit von Sauerstoff im flüssigen Blei kann auch als eine weitere Ursache von entstehender interkristalliner Korrosion interpretiert werden, die besonders durch die Erhöhung der Cr-Löslichkeit im resultierenden Sauerstoffgradienten (Abb.3) unterstützt wird. Die ternäre Legierung mit 3 Masse% von Al zeigt ähnliche Materialdegradation wie die Al-freie Ni-Cr-Legierung, obwohl hier keine Cr- bzw. Al-Oxidation nachgewiesen wurden. Dies kann auch durch die lokal an der

Materialoberfläche auftretende Al-bzw.Cr-Oxidation (Abb.30) nicht in Frage gestellt werden, weil es um generelle Korrosionsprozesse auf der ganzen Probe geht. Der Einfluss der Erhöhung des Al-Gehalts bis zu 5 Masse% kann mit dem höchsten Cr-Gehalt (48 Masse%) in den binären Modellegierungen verglichen werden. Dabei wird eine stabile Oxidschicht direkt an der Materialoberfläche ausgebildet (Abb.35c), womit eine signifikante Ni-Auflösung gehemmt wird. Da die Ni-Auflösung nicht komplett unterdrückt ist (Abb.35d), wurde Oxidschicht in einer Entfernung vom Materialoberfläche ausgebildet (Abb.27b und 28b).

Die Verringerung der Auslagerungstemperatur führt bevorzugt zu Cr-Oxidation - im Vergleich zum Nickel-Auflösungsvorgang (die Dicke der Ni-Pfeile ist deutlich reduziert) unabhängig vom Al-Gehalt (Abb. 36b und d). Hier bildet sich deutlich eine Cr-Oxidschicht statt einer Al-Oxidschicht bei den Legierungen mit niedrigerem Al-Gehalt. Die Korrosion beim höheren Al-Gehalt kann man nicht nur auf die Cr-Oxidation, sondern auch auf die Al-Oxidation zurückführen (Abb. 36c und d). Aber die Cr-Oxidation hatte eine dominierende Rolle im Vergleich zur Al-Oxidation (Abb.32b), sogar bei der Berücksichtigung des Cr/Al-Verhältnisses. Die Nickelausscheidung in Form eines Bandes (Abb.36d) kann durch Sättigung des Bleis in der Korrosionsschicht (Abb.28b) erklärt werden.

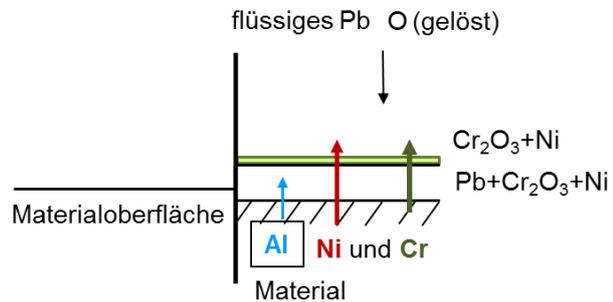
Ni35Cr1-3Al

„Während der Konditionierung“

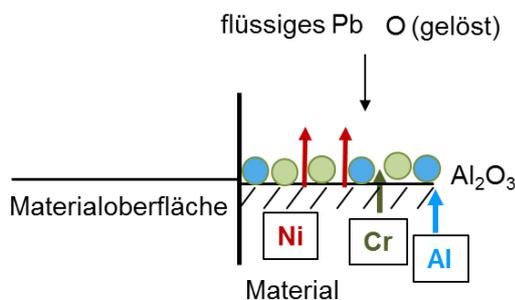


a

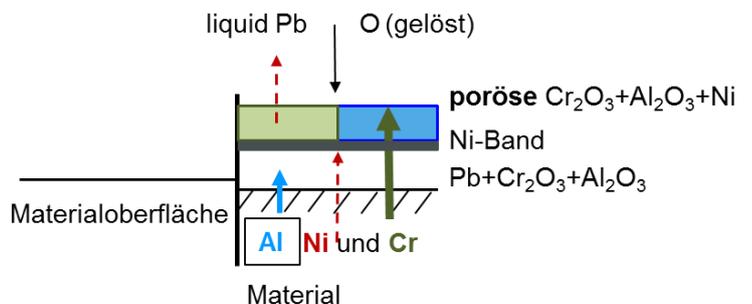
„Nach dem kompletten Experiment“



b

Ni35Cr5Al

c



d

**Abb. 36** Korrosionsmechanismus von Ni35Cr-Modelllegierung mit abgestuftem Al-Gehalt im flüssigen Blei bei 650°C.

Die Ausbildung einer dickeren und porösen Oxidschicht (Abb.36d) kann als Ergebnis des fortschreitenden Oxidationsprozesses bei 650°C im Vergleich zu 750°C ( dies wurde auch bei der binären Ni48Cr-Legierung beobachtet) interpretiert werden.

Im Vergleich mit den früheren Arbeiten bei der Untersuchung von FeCrAlY-Beschichtung auf T91-Stahl in flüssigen Pb-Bi-Eutektikum, wurde auch die Einstufung des Korrosionsverhaltens in der Abhängigkeit vom Al-Gehalt gezeigt, (55). Der Al-Gehalt unter 3 Masse% führte zu keinen Änderungen im Korrosionsverhalten des T91-Stahls, hier findet auch die Ausbildung von mehrlagiger Oxidschichten (Magnetit + Spinell) statt. Nur ab dem Al-Gehalt von 4 Masse% wurde die Ausbildung einer dünneren Al-Oxidschicht direkt auf der Material-

oberfläche nachgewiesen, die sowohl die Sauerstoffdiffusion (aus flüssigem Blei) in das Material als auch den Lösungsangriff hemmte.

Der Unterschied zu unseren Ergebnissen liegt in einer höheren Ni-Konzentration im Material, die für die Einstellung von o. g. Sauerstoffgradienten an der Materialoberfläche verantwortlich ist. Dadurch wird das Gleichgewicht von Cr-Oxidations- auf Auflösungsprozess verschoben. Auch unsere Ergebnisse zeigen im Gegensatz zu den Untersuchungen an der NiCrAlY-Beschichtung, die vom Autor (33) erwähnt wurden, dass der Korrosionsprozess nicht nur auf Ni-Auflösung vereinfacht werden kann, sondern hier die Wechselwirkung zwischen den zwei Oxidationsprozessen von Aluminium und Chrom berücksichtigt werden sollte.

### **3.10 Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen des Korrosionsverhaltens der binären Ni-Cr-Modelllegierungen und ternären Ni-Cr-Al-Modelllegierungen bei konstanter Sauerstoffkonzentration von  $10^{-6}$  Masse % und zwei Auslagerungstemperaturen von 650 und 750°C durchgeführt.

Niedrigere Cr- -Gehalte von 25 - 35 Masse% und Al-Gehalte 1-3 Masse% konnten durch die Oxidschichtausbildung in einer Entfernung von der Materialoberfläche und Neigung zur interkristallinen Korrosion (IK) charakterisiert werden. Wohingegen höhere Cr (48Masse%)- bzw. Al-Gehalte (5Masse%) bevorzugten Ausbildung von Oxidschichten entweder direkt auf der Materialoberfläche oder in deren Nähe.

Durchgeführte XPS-Analyse von dem niedrigsten und höchsten Cr-Gehalt in den binären Ni-Cr-Modelllegierungen eröffneten die Möglichkeit zum Modellieren des Korrosionsprozesses in Abhängigkeit vom Cr- bzw. Al-Gehalt. Die berechneten Massenbilanzen für das verbrauchte bzw. oxidierte Cr bzw. Al geben deutliche zusätzliche Hinweise zum generellen Korrosionsmechanismus.

Die Hauptidee des Korrosionsmechanismus bei der Ausbildung von der Oxidschicht in einer Entfernung von der Materialoberfläche beruht auf der Löslichkeit von Cr in einem eingestellten, an der Materialoberfläche befindenden Sauerstoffgradient und der Ausscheidung in Form eines Oxides an der Pb-Oberfläche mit höherer Sauerstoffkonzentration. Die Berücksichtigung vom Aluminium in ternären Ni-Cr-Modelllegierungen erfolgt durch die Konkurrenz zwischen den Cr- bzw. Al-Oxidation im Korrosionsmechanismus.

Eine Verringerung der Auslagerungstemperatur von binären und ternären Ni-Cr-Modelllegierungen verschiebt die Gewichte von gleichzeitig ablaufenden Auflösungs- und Oxidationsprozessen auf die Seite der Cr-Oxidation. Dies ist durch die Reduzierung vom Korrosionsangriff (keine interkristalline Korrosion) und weniger Materialverlust gekennzeichnet.

Die Neigung zur interkristallinen Korrosion nimmt sowohl mit steigenden Al- und Cr-Gehalt als auch mit Reduzierung der Auslagerungstemperatur ab.

Aus den aufgezeigten Ergebnissen an binären Ni-Cr-Modellegierungen kann man schließen, dass die selektive Ni-Auflösung bei Ni-haltigen Legierungen bzw. bei austenitischen Stählen nur beim Übergang zu höheren Cr-Gehalte ab 48 Masse% unterdrückt werden kann. Dadurch wird erst die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht möglich, die im Weiteren das Material gegen eine Flüssigmetallpenetration bei hohen Temperaturen schützt. Die Reduzierung des Cr-Gehaltes in den Legierungen oder Stahl könnte durch den höheren Al-Gehalt (mehr als 5 Masse%) ersetzt werden. Dadurch wird die Ausbildung einer dünnen und dichten Oxidschicht direkt auf der Materialoberfläche erwartet.

## Teil 2: Optimierte Aluminidschichten auf ferritisch/martensitischem Stahl

Ein mögliches Al-Beschichtungskonzept von T91-Stahl für die Anwendung in flüssigem Blei-Wismut-Eutektikum beruht auf dem kombinierten Prozess elektrogalvanischer Al-Abscheidung und thermischer Behandlung zur Bildung von Aluminiden. Folgende Anforderungen werden vermutlich erfüllt: (i) passend für komplexe Geometrien, (ii) keine signifikanten Mikrostrukturänderungen des Stahles (mechanische Eigenschaften) und (iii) industrielle Anwendbarkeit.

Da die Umwandlung oft mit der Porenbildung in den Aluminiden begleitet ist, beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit unter anderem mit Untersuchungen zur Porenbildung in intermetallischen Eisenaluminidschichten.

Wärmebehandlungen wurden in Ar bei 550 ° C, 640 ° C, 770 ° C und 1050 ° C für verschiedene Zeiten und Kombinationen durchgeführt. Basierend auf dem Al-Fe Phasendiagramm, sind die Art der gebildeten Phasen sowie die Mikrostrukturveränderung für jede Behandlung untersucht worden. Entsprechend dieser Daten wurde die Veränderung des Volumens der intermetallischen Schicht während der Phasenumwandlung analysiert, um den Mechanismus der Porenbildung zu klären.

Die Korrosionsbeständigkeit der Aluminidschichten ist in Abhängigkeit vom gebildeten Eisenaluminid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Poren und ihrer Verteilung in der Aluminidschicht untersucht worden.

## 4 Experimentelles

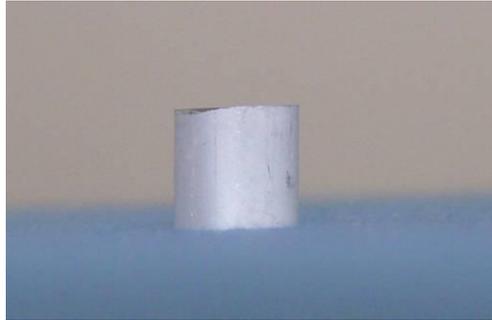
### 4.1 Material

Die für die Untersuchungen ausgewählte Stahlplatte T91 enthält 8,99% Cr und 0,89% Mo. Die Wärmebehandlung des Herstellers beinhaltete: Austenitisierung bei 1050°C für 1 min/mm und Anlassen bei 770°C für 3 min/mm an einer Platte mit 15 mm Dicke.

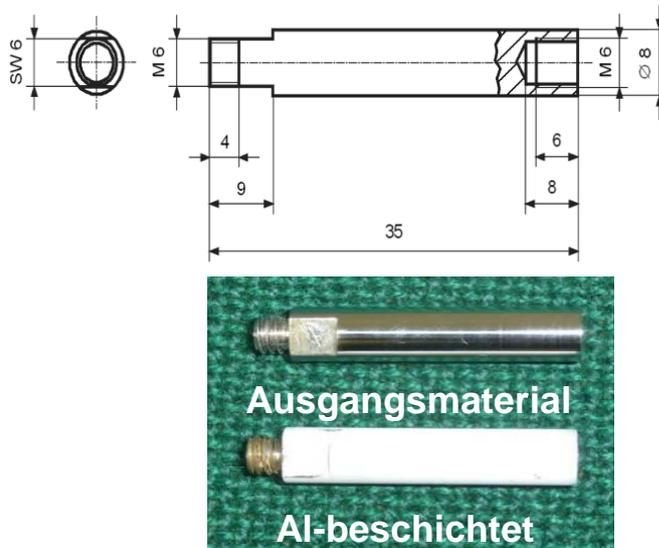
Proben mit einer Dicke von 0,5 mm wurden für die Voruntersuchungen von Mikrostrukturänderungen verwendet.

Für die Optimierung der Wärmebehandlung des abgeschiedenen Aluminiums ist eine Stange mit den Abmessungen  $\text{Ø } 8 \times 150 \text{ mm}$  beschichtet worden. Die Wärmebehandlungsschritte sind an Proben  $\text{Ø } 8 \times 4 \text{ mm}$  (Abb. 37) untersucht worden.

Für die Korrosionsuntersuchungen an optimierten Aluminidschichten sind insgesamt 25 Stahlproben mit Abmessungen  $\text{Ø } 8 \times 35 \text{ mm}$  (Abb. 38) mit Aluminium beschichtet worden. Die Al-Beschichtung der Stahlproben T91 erfolgte durch ein elektrochemisches Verfahren, basierend auf der Abscheidung aus metallorganischen Aluminiumalkylkomplexen (57). Die Beschichtung erfolgte bei externer Firma RASANT-ALCOTEC Beschichtungstechnik GmbH.



**Abb. 37** Probe T91 (Ausschnitt Stange,  $\text{Ø } 8 \times 40 \text{ mm}$ ) nach der galvanischen Aluminiumabscheidung.

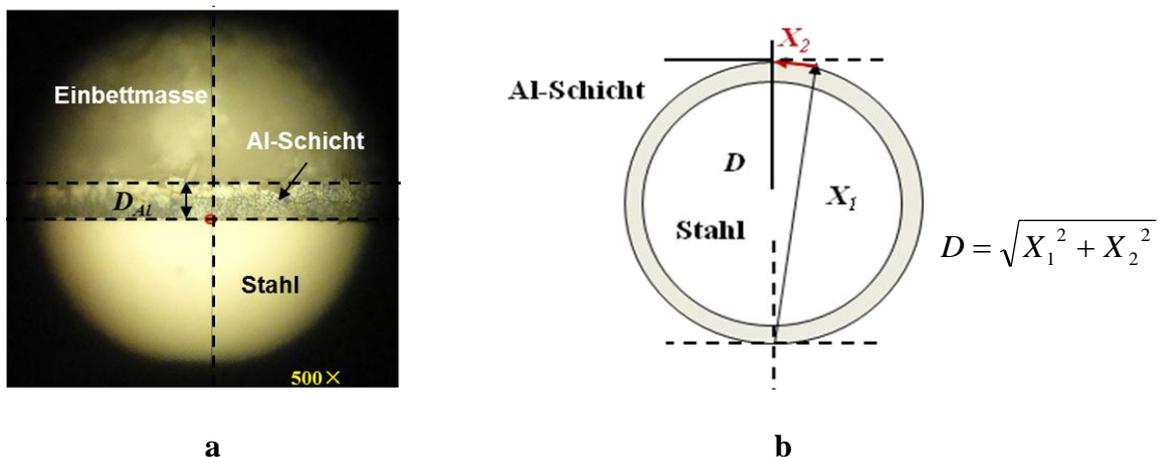


**Abb. 38** Probe T91 vor und nach der galvanischen Aluminiumabscheidung.

## 4.2 Charakterisierung der Proben

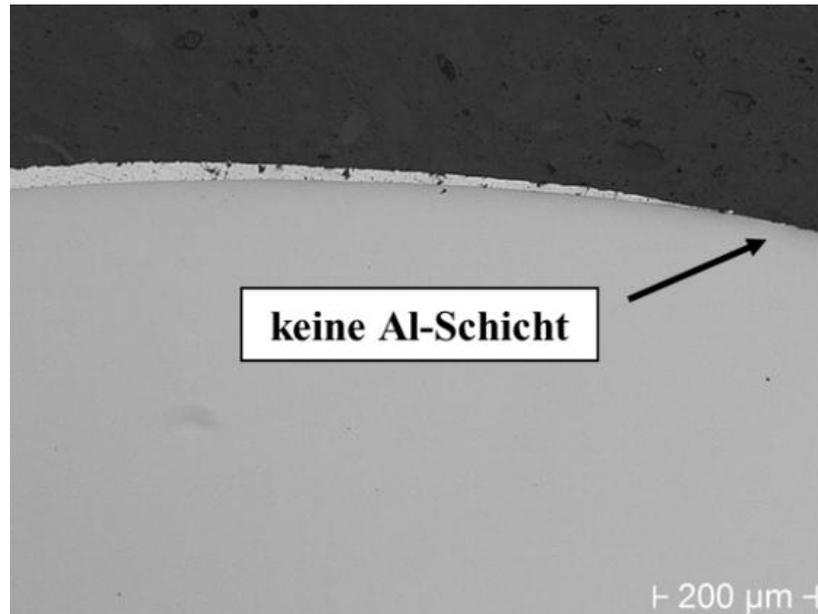
### 4.2.1 Kontrolle der Qualität der aufgetragenen Al-Schicht

Die Charakterisierung der aluminisierten Stange (Abb. 37) wurde mittels lichtmikroskopischer Untersuchung (Abb.39) an den Querschliffen durchgeführt. Bei lichtmikroskopischen Messungen sollten Fadenkreuz und Tisch vor der Messung ausgerichtet werden, aber wegen der Schwierigkeit der manuellen Positionierung der Proben genau in der Mitte (Abb. 39a), wurde kleine Verschiebung  $X_2$  (weniger als  $1\ \mu\text{m}$ ) (Abb. 39b) beobachtet. Diese hat aber einen vernachlässigbaren Einfluss bei der Durchmesserberechnung  $D$ .

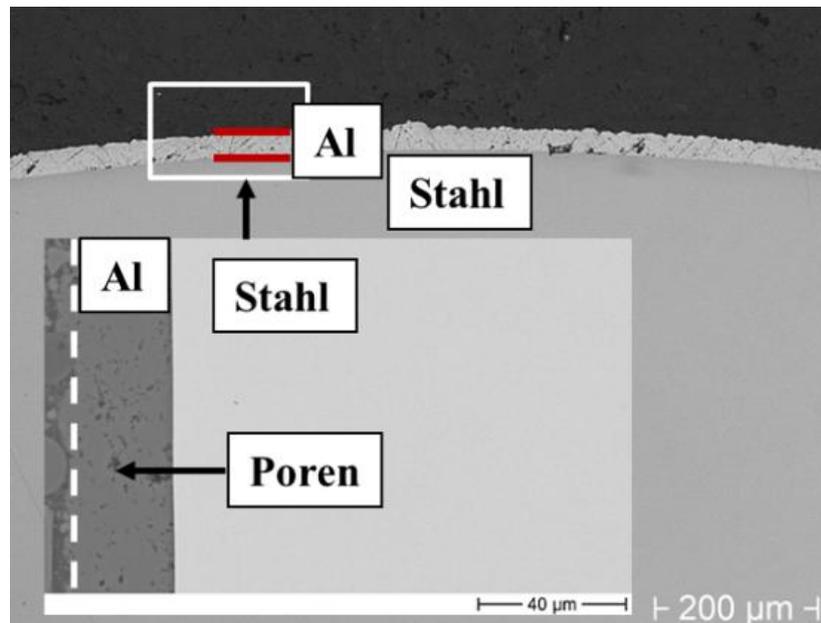


**Abb. 39** Al-Schichtdicke- und Durchmessermessung der beschichteten T91 Stahlproben mittels Lichtmikroskop (59).

Nach der LM-Untersuchung wurde eine inhomogene Schichtdicke nachgewiesen. Der maximale Wert beträgt  $38\ \mu\text{m}$ , der minimale Wert  $0\ \mu\text{m}$  (Abb.40a). Der Mittelwert betrug  $17\ \mu\text{m}$ . Dabei wurden auch teilweise Poren in der Aluminiumschicht beobachtet (Abb.40b). Die Inhomogenität in der Al-Schichtdicke könnte zu Problemen für die Bewertung der entstehenden Aluminide nach der Wärmebehandlung und ihrer Schichtdicke führen. An den Stellen, wo die Schicht als homogen bezeichnet werden kann (Abb.40b), betrug der Mittelwert  $23\ \mu\text{m}$ , der maximale Wert war  $26\ \mu\text{m}$  bei einer minimalen Dicke von  $21\ \mu\text{m}$ .



a

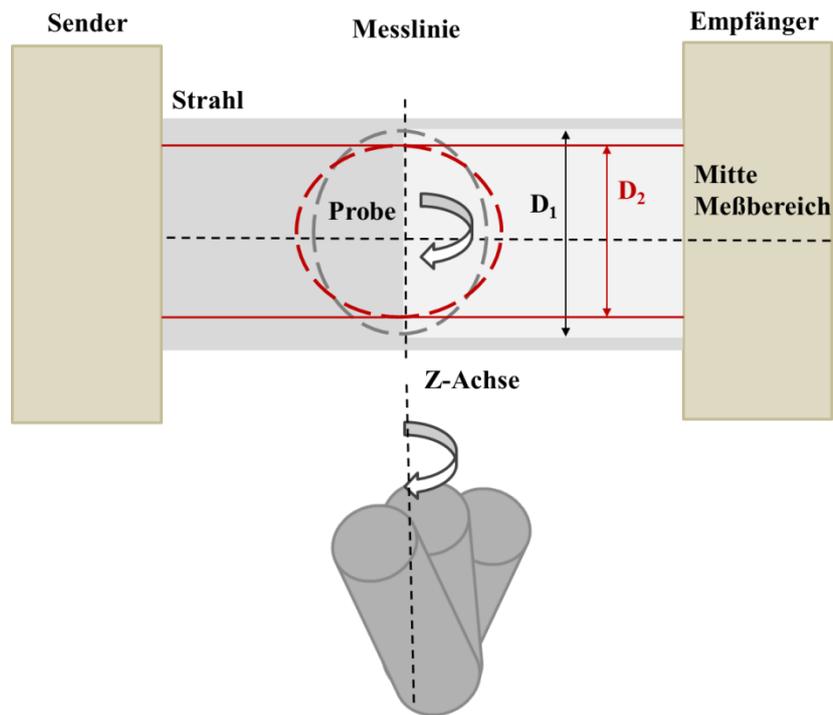


b

**Abb. 40** Lichtmikroskopische Aufnahme der T91-Stahlprobe (Stange) mit aufgebrachtener Al-Schicht. Die Schichtdicke wurde mittels Lichtmikroskop bei x500 an zwei verschiedenen Querschliffen in 30°-Abständen (12 Messpunkten) gemessen.

#### 4.2.2 Durchmesserbestimmung im Laser-Mikrometer und im Lichtmikroskop

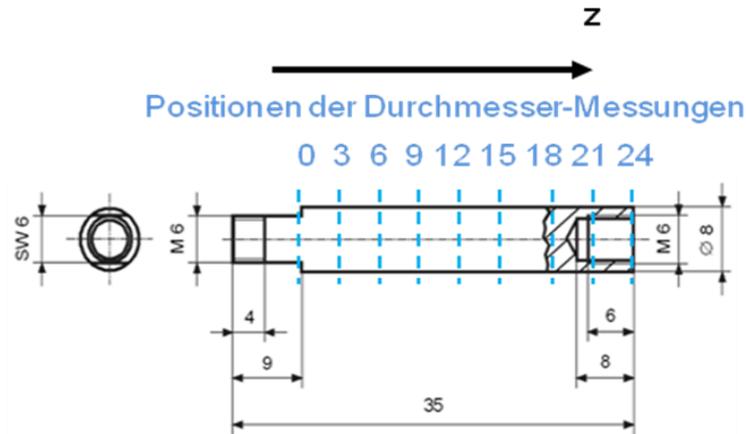
Die Durchmesser der CORRIDA-Proben (Proben, die im CORRIDA-Loop ausgelagert werden) wurden sowohl vor und nach den Wärmebehandlungen als auch ohne Beschichtung mittels Laser-Mikrometer charakterisiert. Die Proben werden dabei vom Laserstrahl abgetastet, wie es in der Abb. 41 dargestellt ist.



**Abb. 41** Schema von der Durchmessermessung mit dem Laser (Sicht von oben). Dabei mögliche Fehler bei der Messung im Falle, dass die Probe nicht gerade zu dem Laserstrahl steht.  $D_1$ - und  $D_2$ -Durchmesser, die bei der Rotation mit falscher Ausrichtung der Probe gemessen werden.

Die Software erfasst den Durchmesserwert anhand der Größe des Schattenbereichs. Die Laserstrahlpunktgröße beträgt  $125\ \mu\text{m}$ . An der vorgesehenen Probe für die Kalibration mit einem Durchmesser  $\varnothing\ 8\ \text{mm}$  wurde die Messfehlerquote des Gerätes untersucht, die dem Wert weniger als  $1\ \mu\text{m}$  entspricht. Der Winkel zwischen dem Laserstrahl und der Probe muss  $90^\circ$  betragen, sonst führt es zu Messfehlern (unterschiedliche Durchmesser  $D_1$  und  $D_2$  werden aufgezeichnet) (Abb. 41).

Für die statistische Analyse der Messungen wurde der Durchmesser an 9 Punkten entlang der Z-Achse und 12 Punkten (um jeden  $30^\circ$ -Winkel) in der XY-Ebene (Querschliff) erfasst (Abb. 42).



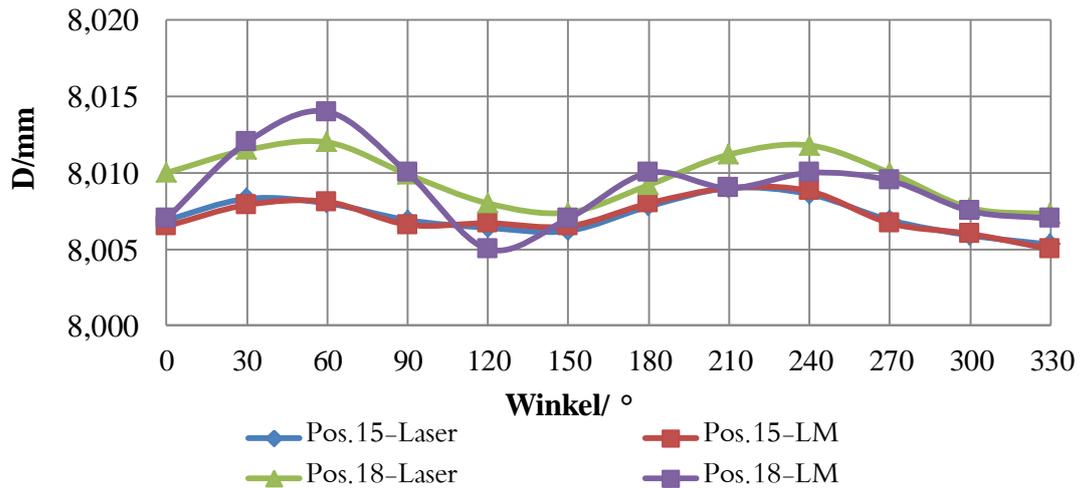
**Abb. 42** Schema der Messpositionen der CORRIDA-Probe.

Zum Feststellen der Homogenität der aufgetragenen Al-Schicht und ausgebildeter Aluminide wurde die Probe an denselben Stellen (in unserem Fall bei den Positionen 15 und 18 (in der Mitte)) mit dem Lichtmikroskop an Querschliffen bei x500-Vergrößerung zusätzlich vermessen (Abb. 39).

Die Lasermikrometermessungen geben die Information über die Durchmesseränderung nach der Beschichtung aber keine zur Qualität der Schicht.

Zum Vergleich der Genauigkeit der LM-Methode wurde der Durchmesser nach der Beschichtung sowohl mit Laser-Mikrometer als auch mit Lichtmikroskop vermessen.

Durch die Lasermikrometermessungen konnte festgestellt werden, dass die CORRIDA-Proben elliptische Formen im Querschliff haben (Abb. 43). Die Unterschiede zwischen den Halbachsen von nicht beschichteten Proben betrug maximal  $5 \mu\text{m}$  ( $D_{60^\circ} - D_{150^\circ}$ ). Nach der Beschichtung wurde eine Erhöhung des Wertes auf  $10 \mu\text{m}$  beobachtet. Auch die lichtmikroskopischen Messungen haben diesen Trend an den beschichteten Proben nachgewiesen (Abb. 44).

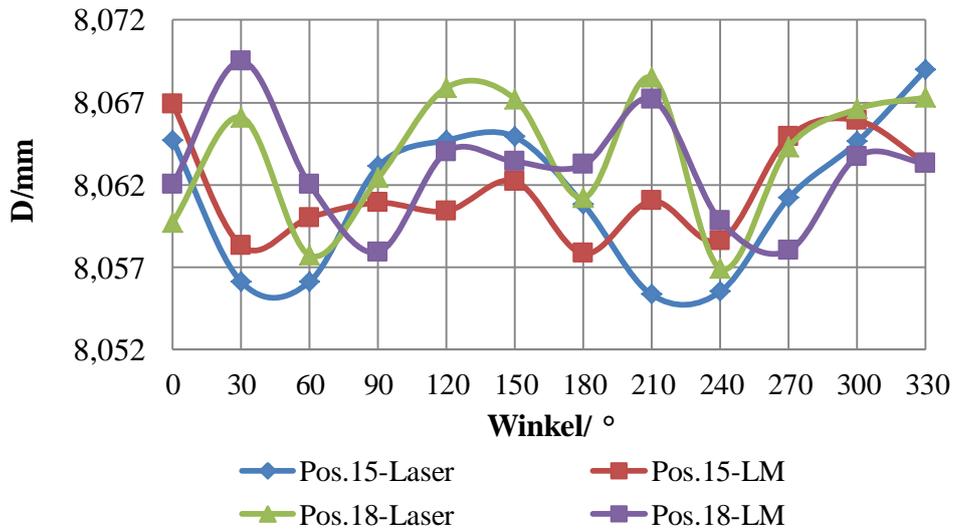


**Abb. 43** Durchmesser messung von T91 Stahlprobe mittels Laser-Mikrometer und Lichtmikroskop (LM).

Die mittels Lichtmikroskop (LM) und Laser-Mikrometer gemessenen Werte des Durchmessers von beschichteten Proben sind in Abb. 44 dargestellt.

Die mit dem LM gemessenen Positionen (15 und 18) der beschichteten Probe weisen 1,91  $\mu\text{m}$  und 1,83  $\mu\text{m}$  Standardabweichung der Mittelwerte (27,25 und 26,50  $\mu\text{m}$ ) auf, bei den Lasermessungen waren es 2,86  $\mu\text{m}$  und 2,60  $\mu\text{m}$  von den Mittelwerten (27,09 und 27,07  $\mu\text{m}$ ).

Auch wurde die gleichmäßig aufgetragene Al-Schicht entlang des Querschliffumfangs beobachtet.



**Abb. 44** Durchmessermessung der beschichteten T91-Stahlprobe mittels Laser-Mikrometer und Lichtmikroskop (LM).

Dabei wurde die Analyse der Messwerte der Al-Schichtdicke, die direkt mittels LM vermessen wurde, mit berechneten Werten aus Durchmessermessungen mittels Laser-Mikrometer (Gl. 19) durchgeführt.

$$D_{Al} = \frac{D_{T91+Al} - D_{T91}}{2} \quad (19)$$

Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tab. 8 dargestellt. Der maximale Unterschied zwischen den berechneten und direkt gemessenen Werten beträgt 3,1  $\mu\text{m}$ , dies sind etwa 11 % des Mittelwertes der Al-Schichtdicke. Die mittlere Abweichung zwischen zwei Methoden liegt im Bereich von 6 %.

**Tab. 8** Vergleich zwischen Messwerten von Al-Schichtdicke gemessenen mittels Laser-Mikrometer und Lichtmikroskop

	Winkel °	d <sub>Al(Laser)</sub> [µm]	Stabw.[µm]	d <sub>Al (Lichtmikroskop)</sub> [µm]	Stabw.[µm]	d <sub>Al(Laser)</sub> -D <sub>Al(Lichtmikroskop)</sub> [µm]	Max. [µm]	Min.[µm]
Position 15	0	28,90		30,00		1,10		
	30	23,90		25,00		1,10		
	60	24,05		26,00		1,95		
	90	28,10		27,00		1,10		
	120	29,15		27,00		2,15		
	150	29,35		28,00		1,35		
	180	26,50		25,00		1,50		
	210	23,20		26,00		2,80		
	240	23,50		25,00		1,50		
	270	27,10		29,00		1,90		
	300	29,40		30,00		0,60		
	330	31,90		29,00		2,90		
	<b>Mittelwert [µm]</b>	<b>27,09</b>	<b>2,86</b>	<b>27,25</b>	<b>1,91</b>	<b>1,66</b>	2,9	0,6
Position 18	0	24,85		26,00		1,15		
	30	27,30		29,00		1,70		
	60	22,85		25,00		2,15		
	90	26,25		24,00		2,25		
	120	29,95		28,00		1,95		
	150	29,90		28,00		1,90		
	180	26,00		27,00		1,00		
	210	28,60		28,00		0,60		
	240	22,60		24,00		1,40		
	270	27,10		24,00		3,10		
	300	29,40		27,00		2,40		
	330	30,00		28,00		2,00		
	<b>Mittelwert [µm]</b>	<b>27,07</b>	<b>2,6</b>	<b>26,5</b>	<b>1,83</b>	<b>0,57</b>	3,10	1

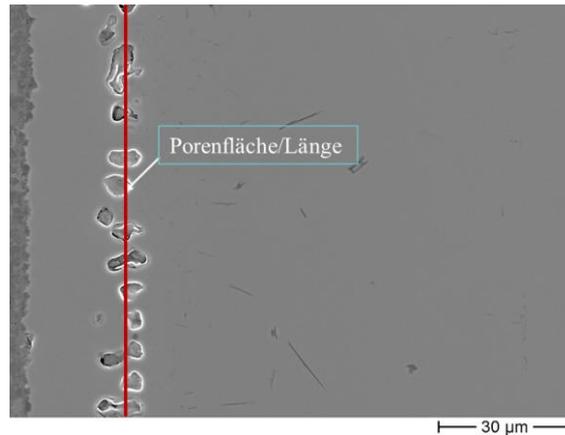
Danach wurden die Lasermikrometermessungen an den beschichteten und wärmebehandelten Proben durchgeführt, wobei deren Al-Schichtdicke und ihre Umwandlung in Aluminide ebenfalls nach der Gl. 19 analysiert werden. Die Proben nach der Auslagerung im flüssigen Metall werden nur mit LM charakterisiert, weil die Probenoberfläche zum Erhalt der Korrosionsschicht nicht von Flüssigmetallresten gereinigt wurde.

#### *Analyse der Durchmesseränderungen bei den CORRIDA-Proben nach den verschiedenen Wärmebehandlungen*

Die Durchmesserbestimmungen wurden nur an den CORRIDA-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Zusammenhänge zwischen Porengröße und Durchmesseränderung nach der Wärmebehandlung dargestellt. Die Porengröße wurde im Querschliff in derselben Position wie der Durchmesser definiert. Des Weiteren werden die Zusammenhänge zwischen der Porenanalyse und der Durchmesseränderung für die Porenentstehung in Abhängigkeit der Behandlungsart (im Kapitel 5.3) im Detail erläutert.

#### *Porenanalyse*

Die Poren wurden als Flächenanteil pro Länge aus den REM-Bildern bei 750-facher Vergrößerung mittels einer Bildanalysesoftware ermittelt (Abb. 45).



**Abb. 45** Darstellung von berechneten Flächen.

Damit kann man unabhängig von der Eisenaluminidschichtdicke das Porenvolumen abschätzen, wobei keine Unterschiede zwischen kleinen und großen Poren gemacht wurden. Diese Methode lässt eine halbquantitative Charakterisierung des Porenvolumens zu, um grundsätzliche Änderungen während der Schichtumwandlungen zu verfolgen.

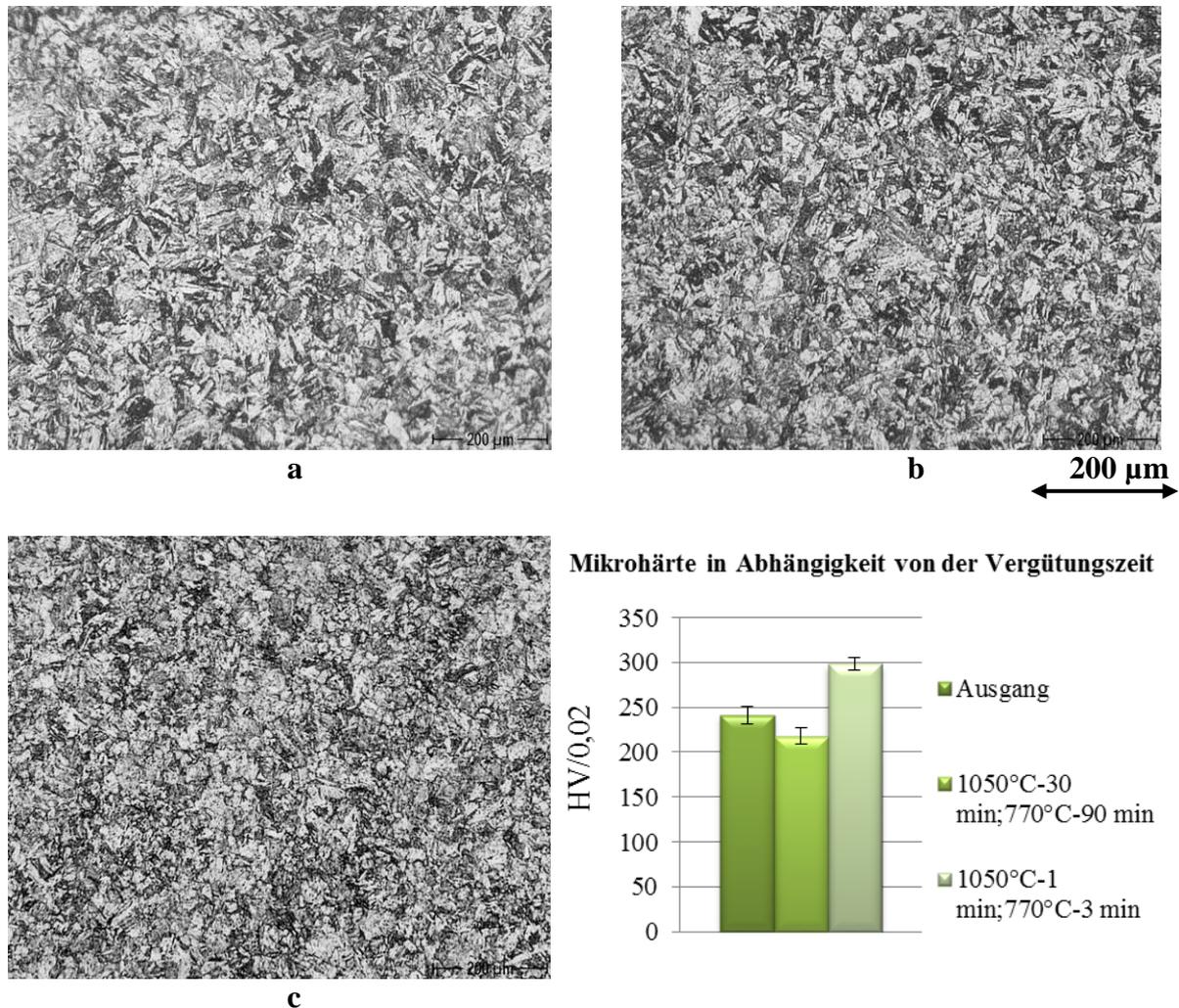
### **4.3 Beschreibung der durchgeführten Wärmebehandlungen**

Die Wärmebehandlungen wurden in einem keramischen Rohrofen (Nenntemperatur 1300°C) durchgeführt. Der Bereich, in dem eine konstante Temperatur ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) gehalten wird, ist ca. 60 x 65 mm groß. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch ein NiCr-Thermoelement, das im geheizten Bereich fixiert ist.

#### *Beischreibung der Voruntersuchungen an T91-Stahlprobe ohne Al-Beschichtung*

Zuerst wurden die T91-Proben mit Abmessungen 10 x 10 x 0,5 mm bei den vom Hersteller des Stahles angewendeten Vergütungstemperaturen für unterschiedliche Zeit ausgelagert. Die Proben wurden im Ofen bei 1050°C und unterschiedlichen Zeiten (untere Zeitgrenze-1 min und obere Zeitgrenze-30 min) ausgelagert. Am Schluss wurden sie an Luft abgeschreckt. Danach wurden sie bei 770°C für eine untere Zeitgrenze von 3 min und eine obere von 90 min getempert und wieder an der Luft abgeschreckt. Das Ziel dieser Untersuchung war abzuschätzen, wie lange jeweils ausgelagert werden kann, ohne dass ein signifikanter Einfluss auf das Gefüge auftritt. Deswegen wurden Mikrohärtemessungen und metallografische Untersuchungen nach den Behandlungen durchgeführt (Abb.46).

Dabei sollte beachtet werden, dass jeweils bei den durchgeführten Auslagerungen mit kürzerer und längerer Vergütungszeit wieder die Martensitstruktur erreicht wird.



**Abb. 46** Mikrostruktur von wärmebehandelten T91-Plättchen (10 x 10 x 0,5 mm):  
**a**-Ausgangspröbe; **b**-1050°C (30 min) + 770°C (90 min); **c**-1050°C(1 min) + 770°C (3 min).

Die Mikrohärtemessungen gelten hier als Referenz für Mikrostrukturänderungen, z. B. die Größe des Kornes, die auf die entstehenden Umwandlungsspannungen (Martensitumwandlung) zurückzuführen ist. Die Korngröße hängt sowohl von der Temperatur des Austenitisierens als auch von der entstehenden höheren Versetzungsdichte nach der Martensitumwandlung. Die Versetzungen resultieren aus der massiven Scherbewegung des Kristallgitters (59).

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen an nicht beschichteten T91-Stahlproben haben keine signifikanten Änderungen in der Mikrostruktur des Materials gezeigt (Abb. 46). Längere Auslagerungszeiten führten zu einer leichten Entfestigung (um ca. 10 %) der T91-Stahlproben im

Vergleich zum Lieferzustand. Die kürzere Behandlung härtet das Material (um ca. 20 %) leicht, bei gleichzeitiger Verfeinerung der Kornstruktur, was optisch bei der geätzten Probe (Abb. 46c) gesehen werden kann. Dies könnte durch den Mechanismus der Martensitumwandlung erklärt werden. Dieser Umwandlungsprozess ist diffusionslos und athermisch und entsteht durch eine kooperative Scherbewegung aus dem Ausgangsgefüge (Austenit). Eine kurze Behandlung in der Hochtemperaturphase (Austenit) führte zu einer geringeren Triebkraft für das Wachstum von austenitischen Körnern (59; 60). Deshalb ist die erhaltene Martensitstruktur feiner. Anhand der durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass die vorgesehenen Wärmebehandlungen zur Umwandlung der Aluminiumbeschichtung sich wohl für die verschiedenen Stahl- und Al-Schichtdicken anpassen lassen. Das Anlassen bei 770°C mit verschiedenen Behandlungszeiten übt keine grundsätzliche Auswirkung auf die entstehende Kornstruktur aus. Anlassen ist nur für den Abbau der Restspannungen vorgesehen, die durch Defekte wie Versetzungen zustande kommen, (59). Anhand der dargestellten Voruntersuchungen wurden folgende Wärmebehandlungen an beschichteten Stahlproben für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

*Beschreibung der Wärmebehandlungen und Untersuchungen an T91-Stahlprobe mit Al-Beschichtung*

Eine zusätzliche Aluminisierung der Proben erfordert eine ausführliche Information über die Al-Umwandlung in Eisenaluminiden. Dabei ist es wichtig zu beachten, ob die Umwandlung komplett und porenfrei stattfindet, oder wann und wo (an der Oberfläche oder im Materialvolumen) sich Poren ausbilden. Die Wärmebehandlungen (Optimierungsversuche) wurden sowohl unter als auch oberhalb der Al-Schmelztemperatur (660°C) durchgeführt (Tab. 9).

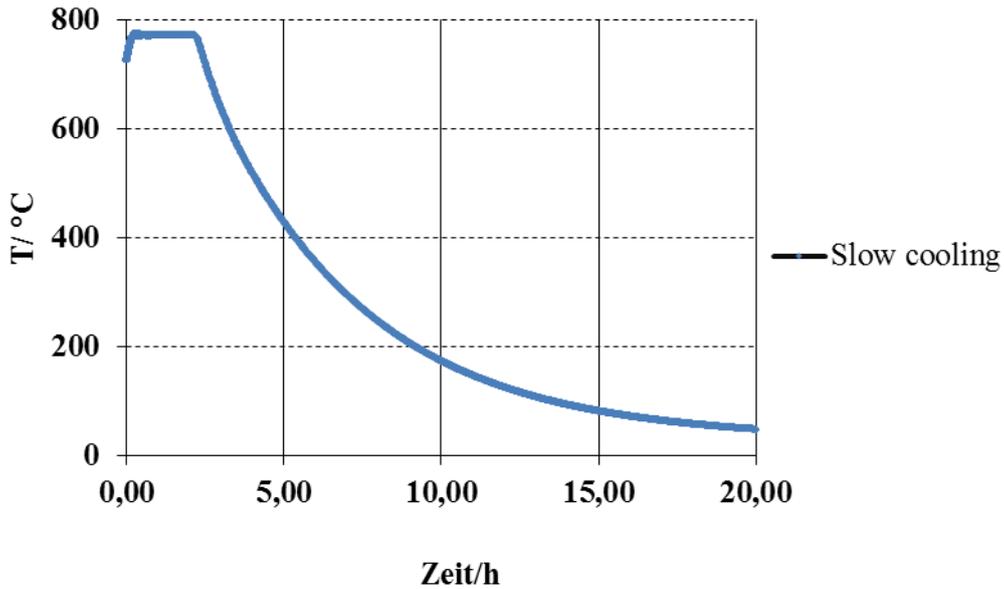
**Tab. 9** Wärmebehandlungen von aluminiumbeschichtetem T91-Stahl

<b>einstufige Behandlung</b>	<b>zweistufige Behandlung</b>	<b>dreistufige Behandlung</b>
<b>a</b> 550°C - 2 - 20 - 200h	<b>a</b> (1) 1050°C - 30 min (2) 770°C - 90 min	<b>a</b> (1) 550°C / 640°C - 20h (2) 1050°C - 30 min (3) 770°C - 90 min
<b>b</b> 640°C - 2 - 20 - 200h	<b>b</b> (1) 1050°C - 1 min (2) 770°C - 3 min	<b>b</b> (1) 770°C - 20h (2) 1050°C - 1 min (3) 770°C - 3 min
<b>c</b> 770°C - 2 - 20h	<b>c</b> (1) 1050°C - 1 min (2) 770°C - 90 min	
<b>d</b> 770°C - 20'h + 550°C -24h		
<b>e</b> 1050°C-1 min		

Einstufige Behandlungen: Die Proben wurden bei der vorgesehenen Temperatur im Ofen unter Ar-Atmosphäre ausgelagert und danach an der Luft abgekühlt. Zum Herstellen einer Aluminiumoxidschicht und Untersuchung weiterer Phasenumwandlungen bei der Auslagerung wurden einige Proben nach der Behandlung (**d**) bei 770°C im Ofen bei 550°C (Auslagerungstemperatur) zusätzlich voroxidiert.

Zweistufige Behandlungen: Die Ausführungen erfolgten durch das Hochheizen mit einer Rampe von 10°C/min. Die Berechnung der Rampe erfolgte durch die Zeit, die benötigt wurde, um die bestimmte Temperatur zu erreichen. Die Probe wurde bei RT (20°C) in den Ofen unter Ar-Atmosphäre eingebracht bis die thermische Behandlung bei 1050°C abgeschlossen wurde. Dann wurde sie an Luft abgeschreckt, damit sich die Martensitstruktur ausbilden konnte. Nach dem Abschrecken wurde sie bei 770°C für 3 und 90 min angelassen. Die Abkühlung erfolgte wieder an der Luft.

Dreistufige Behandlungen: Die Proben wurden erst bei der Vorglühstemperatur (550°C/640°C/770°C) in den Ofen unter Ar-Atmosphäre eingebracht und 20 Stunden ausgelagert. Anschließend erfolgte das Aufheizen auf 1050°C mit einer Rampe von ca. 8,3°C/min. Die thermische Belastung bei 1050°C wird für 1 min und 30 min durchgeführt. Danach wurden die Proben an Luft abgeschreckt. Der Ofen wird bis 770°C abgekühlt und die Proben 3 min und 90 min dort gelassen. Zum Schluss wurden sie wieder an Luft abgekühlt. Nur bei einer dreistufigen Behandlung mit Vorglühstemperatur von 770°C für 20h wurde die Probe einmal nicht an der Luft abgeschreckt, sondern im Ofen bei 770°C bis zu RT für 14 Stunden belassen. Diese Behandlung wird als „Slow Cooling (SC)“ bezeichnet. Die Rate des Abkühlens betrug dabei 2°C/min (Abb. 47).



**Abb. 47** Temperaturverlauf von „Slow Cooling“ in Abhängigkeit von der Zeit.

Alle Wärmebehandlungen wurden an Abschnitten der Stab-Probe durchgeführt. Die Wärmebehandlungen, die zur vollständigen Al-Umwandlungen in Aluminide und einer homogenen Oberfläche der resultierenden Aluminidschicht führten, wurden auch an den CORRIDA-Proben durchgeführt (Tab.10).

**Tab. 10** Wärmebehandlungen (optimiert) für den aluminiumbeschichteten T91-Stahl (an den CORRIDA-Proben)

einstufige Behandlung	zweistufige Behandlung	dreistufige Behandlung
770°C - 2 - 20h	(1) 1050°C - 1 min (2) 770°C - 3 min	(1) 770°C - 20h (2) 1050°C - 1 min (3) 770°C - 3 min

#### 4.4 Beschreibung des durchgeführten Korrosionstests

Die Proben wurden in fließendem sauerstoffhaltigen LBE (Pb-Bi-Eutektikum) für 715h, 1363h und 2011h ausgelagert. Für jedes Experiment wurde eine Probe mit bestimmtem Aluminid ausgelagert. Nach 715h wurde das Experiment aufgrund eines Lecks im Kreislauf unterbrochen. Die Proben waren etwa 1000h nach der Entfernung aus dem Kreislauf in der Glovebox. Dann wurden die Proben nach 1363h wieder aus dem Kreislauf entnommen, um

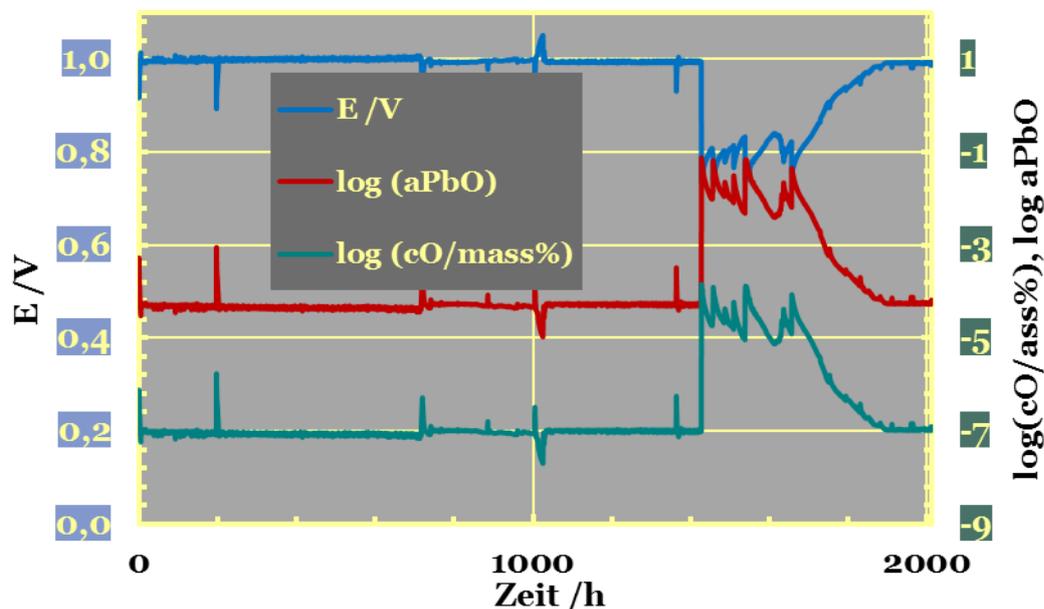
die neuen Proben einzubauen. Aus diesem Grund haben die Versuchsbedingungen keinen absolut stabilen Verlauf während des Experiments (Abb. 48). Es wurde eine erzielte Sauerstoffkonzentration bei  $10^{-7}$  Masse% innerhalb von 1363 Stunden gehalten, obwohl nach 715h das Experiment abgebrochen war. Erst nach dem neuen Start, nach dem Experimentabbruch bei 1363h, konnte die gewünschte Sauerstoffkonzentration nicht gleich erreicht werden, so dass dann etwa 500h ein höherer  $O_2$ -Gehalt vorhanden war (Abb. 48). Trotz des Sauerstoffkonzentrationsanstiegs haben die experimentellen Bedingungen nicht zur PbO-Ausbildung geführt.

Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Pt/Luft Referenzelektrode im LBE (Pb-Bi-Eutektikum) gemessen. Die Auswertung der Sondensignale erfolgt entsprechend Gl. 20, (12):

$$\log(C_o / \text{Masse}\%) = -3,2837 + \frac{6949,8}{T / K} - 10080 \frac{E / V}{T / K} \quad (20)$$

$C_o$ -Sauerstoffkonzentration

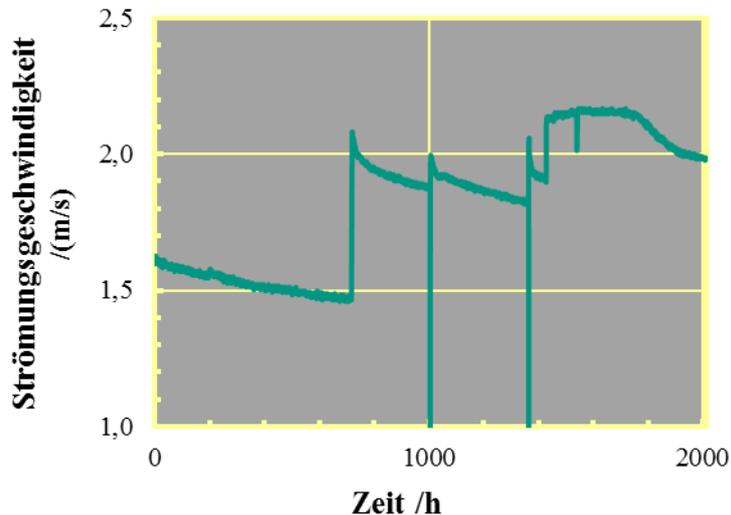
E-Zellspannung bei stromloser Messung



**Abb. 48** Sauerstoffkonzentrationsverlauf während des Auslagerungsexperimentes in fließendem LBE: die notwendige Sauerstoffaktivität für die PbO-Ausbildung  $a_{PbO}=1$ .

Letztendlich wurden folgende Bedingungen mit  $\pm 25\%$  temporären Abweichungen erreicht: Sauerstoffkonzentration war im Durchschnitt  $10^{-7}$  Masse% und Strömungsgeschwindigkeit 2 m/s.

Auch konnte während des Experimentes die Strömungsgeschwindigkeit nicht konstant gehalten werden (Abb. 49). Der Grund dafür war eine entstandene Verstopfung im Kreislauf, die sich von selbst gelöst hat und auch die Erhöhung der Pumpenleistung nach der Probenentnahme. Der Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 50 %.

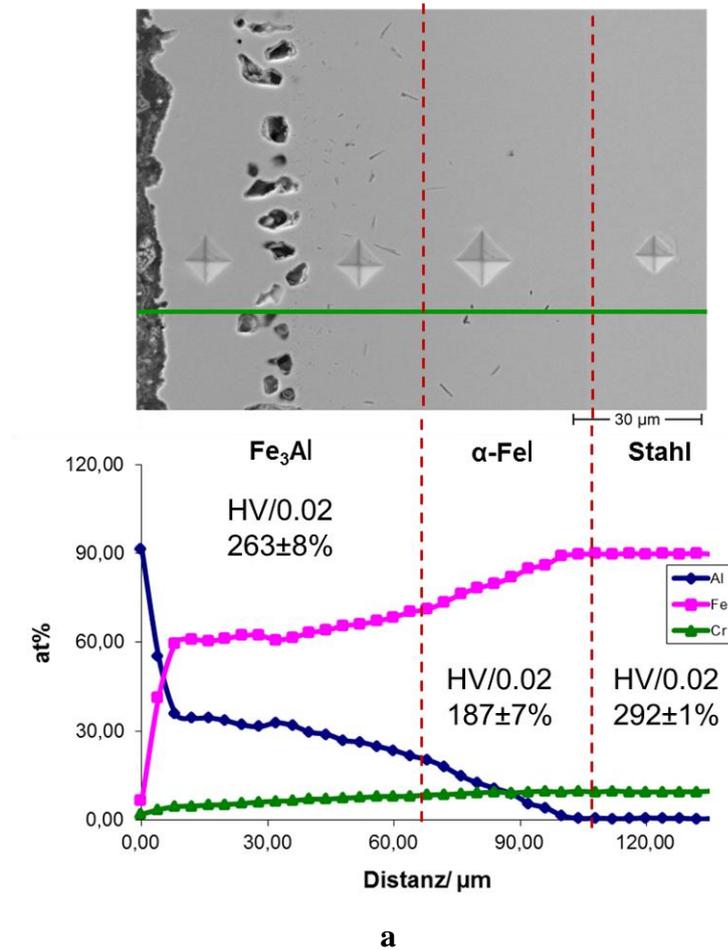


**Abb. 49** Strömungsgeschwindigkeit während des Auslagerungsexperimentes in fließendem LBE.

#### 4.5 Bestimmung der intermetallischen Phasen nach der Wärmebehandlung und dem CORRIDA-Test

Zur Bestimmung der entstandenen intermetallischen Phasen und ihrer Stabilität nach dem Korrosionstest, wurden die Proben nach der Wärmebehandlung und dem CORRIDA-Test mittels Lichtmikroskop durch Mikrohärtemessung (Last  $0,02 \text{ N/mm}^2$ ) und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 50). EDX-Analysen wurden angewendet, um den Al-Gehalt in den Aluminiden zu bestimmen, und alle Phasen entsprechend des Al-Fe-Phasendiagramms und der Daten aus Tabelle 2 (Kapitel 1.5) einzuordnen. Auch die Oberfläche der Probe nach der dreistufigen Behandlung mit der Vorbehandlungstemperatur von  $640^\circ\text{C}$  wurde mittels XRD (mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Quelle bei  $40\text{kV}$  und  $100 \text{ mA}$ ) zum Vergleich mit den mittels EDX bestimmten Eisenaluminidphasen untersucht. Dabei wurde eine vollständige Übereinstimmung der existierenden Aluminide nachgewiesen. Entscheidender Punkt bei der Phasendefinition ist die Bestimmung der Mikrohärte, da fast alle Phasen Überlappung beim Aluminiumgehalt zeigen. Auch laut binärem Phasendiagramm (Abb.4 im Kapitel 1.5) ist  $\text{Fe}_3\text{Al}$  im Temperaturbereich niedriger als  $552^\circ\text{C}$  stabil. Aber laut (61)  $\text{Fe}_3\text{Al}$  kann in Gegenwart von

dritten Elementen, sogar bei hohen Temperaturen von 1000°C, stabilisiert werden. Die EDX-Analyse wurde auch zur Ermittlung der Phasendicken und Massenanteilen für jede Phase (als Mittelwert) an den Querschliffen durchgeführt.



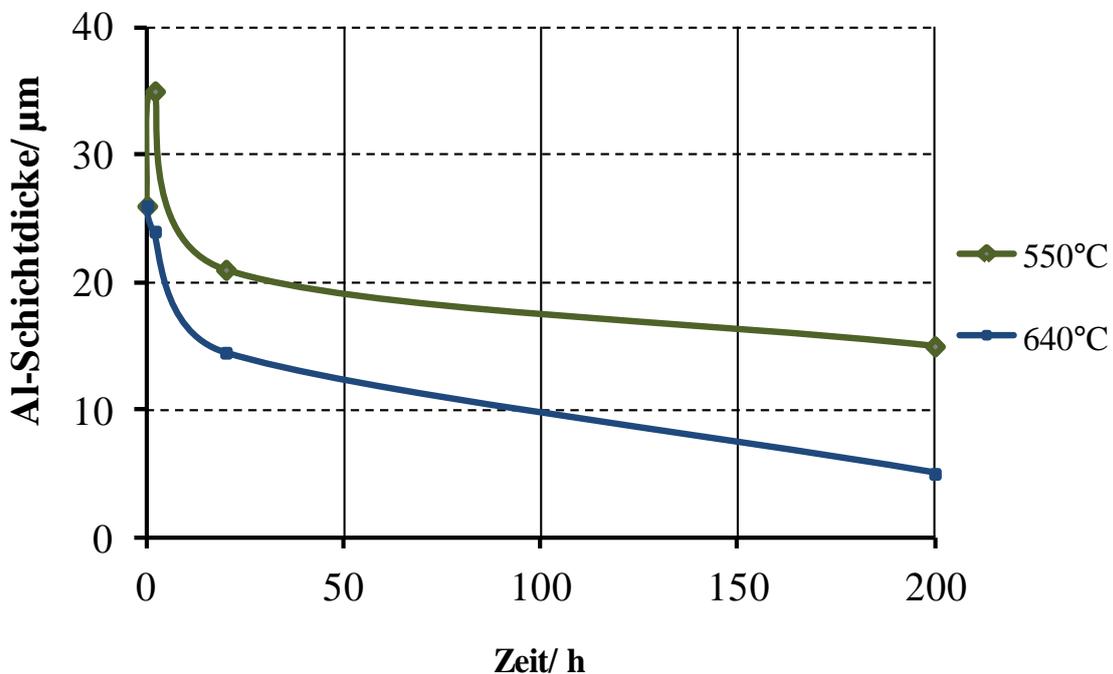
**Abb. 50** Zusammengefasste REM/EDX-Ergebnisse mit den Vickershärte-Abdrucken von vergüteten Proben bei 1050°C - 1 min und 770°C - 3 min.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Untersuchungen der Phasenumwandlung an T91-Stahlproben mit Aluminiumschicht nach verschiedenen Wärmebehandlungen

#### *Isothermes Glühen/Einstufige Behandlung*

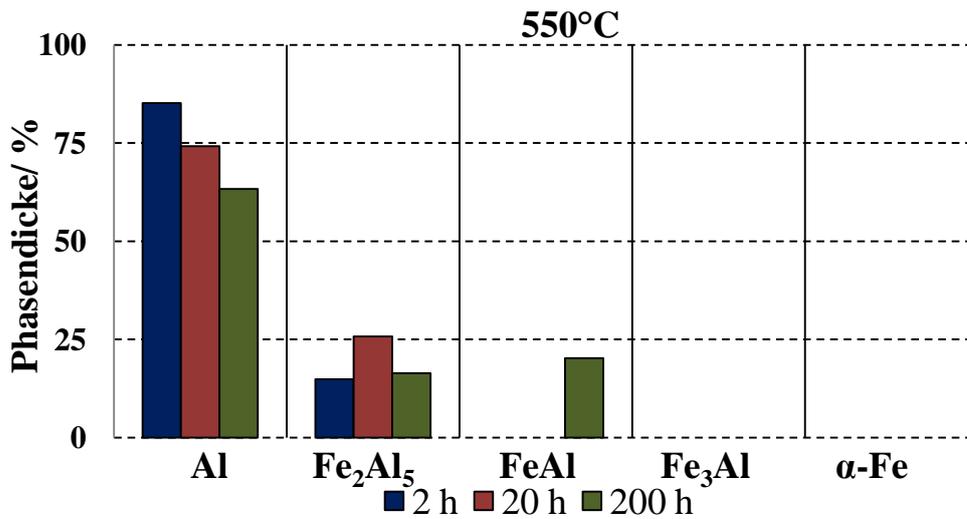
Die Al-beschichteten Stahlproben (Stab) wurden bei drei verschiedenen Temperaturen isotherm geblüht, wie in Tab. 8 im Kapitel 4.2.3 dargestellt. Das Ziel dieser Untersuchungen war, Phasenumwandlungen der Aluminiumschicht und einer oberflächennahen Zone im Stahl in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu beobachten. Die Behandlung bei der Temperatur von 770°C wurde nicht für 200 h durchgeführt, weil schon nach 2 h keine Al-Schicht auf der Materialoberfläche mehr nachgewiesen werden konnte. Die Behandlungszeit für 20 Stunden wurde getestet, da die ausgebildete Eisenaluminidschichtstruktur später bei der weiteren Vergütung (dreistufige Behandlung) als Ausgangszustand dienen sollte. Bei den Temperaturen 550 und 640°C war nach allen Auslagerungszeiten die Al-Umwandlung in Aluminide unvollständig, Abb. 51.



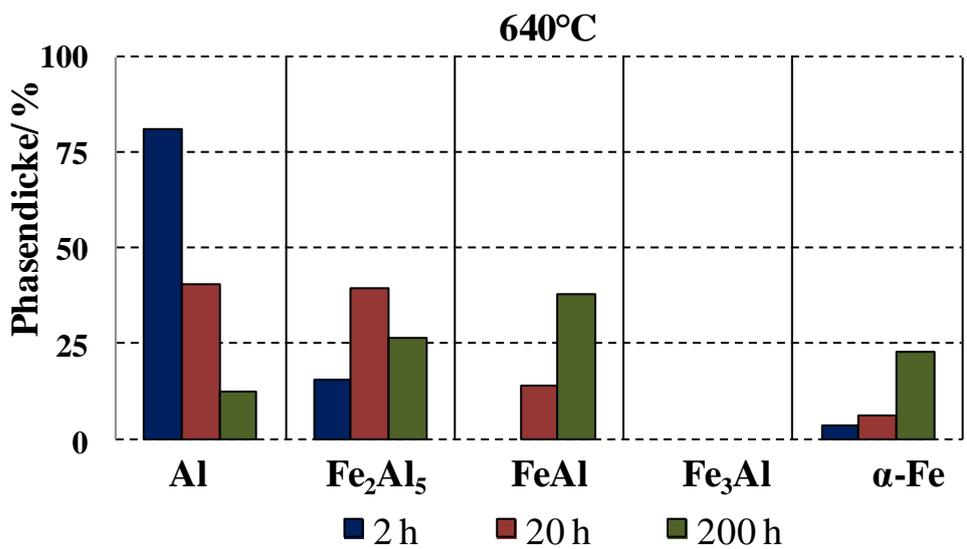
**Abb. 51** Abnahme der Aluminiumschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 550°C und 640°C.

Eine Erhöhung der Restschichtdicke der Al-Schicht bei einer Temperatur von 550°C (20h) ist ein Ergebnis der Inhomogenität der Al-Schichtdicken im Ausgangszustand (Abb. 39). Vermutlich entsprach die Ausgangsschichtdicke, die dann bei 550°C thermisch behandelt wurde, nicht dem Wert von 26 µm, der aufgrund der lichtmikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 4.2.1) angenommen wurde. Nach 200 h bei 640°C verbleiben ca. 5 µm Al-Schicht auf der Probe (Abb. 51).

Bei beiden Temperaturen hat sich die sprödere Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Phase (Abb. 52) nach allen Behandlungszeiten gebildet. Nach 200h bei 550°C wurde zusätzlich die duktile FeAl-Phase nachgewiesen. Nach 2h bei 640°C wurde die Ausbildung von α-Fe(Cr, Al)-Mischkristall beobachtet, und nach 20 und 200 Stunden wurde die FeAl-Phase gefunden. Auch ist gut zu sehen, dass der Anteil der Al-Phasendicke an der Gesamtschichtdicke (Al+Aluminid) deutlich bei 640°C und längerer Behandlungszeit auf Kosten des Wachstums der Aluminidphasen reduziert wird.



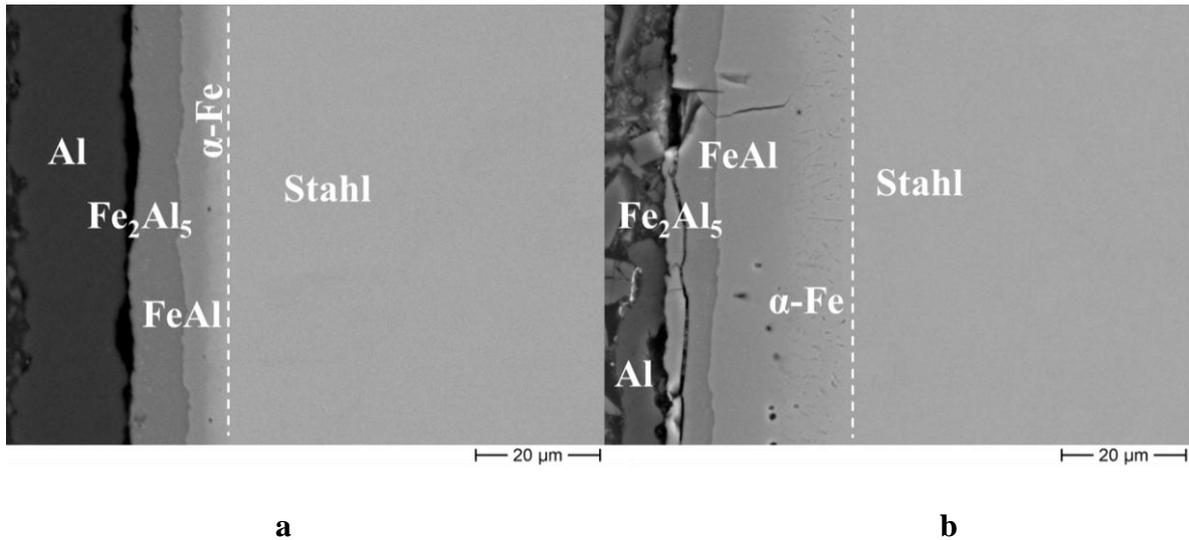
a



b

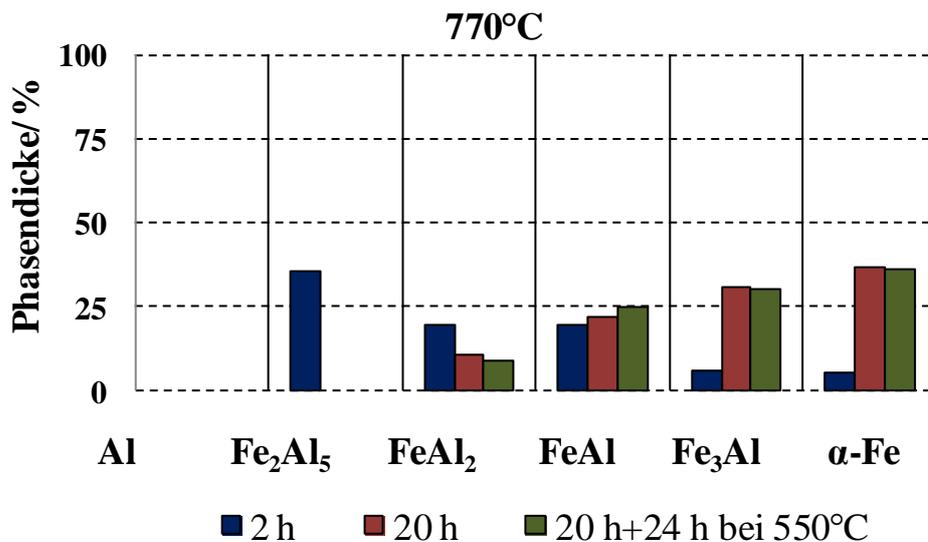
**Abb. 52** Aluminidschichtstruktur von Al-beschichtetem T91-Stahl nach dem Vorglühen bei 550°C (a) 640°C(b) mit 2, 20 und 200 Stunden Behandlungszeit.

Auch wurde eine erste schwach erkennbare Porenbildung (zwischen den FeAl- und  $\alpha$ -Fe-Phasen) nach der Behandlung bei 640°C festgestellt (Abb. 53b). Zudem wurden Abplatzungen und Ausbrüche im Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> und die Bildungen vertikaler Risse im FeAl beobachtet.



**Abb. 53** REM-Bild der bei 640°C behandelten Probe: a) 20h und b) 200h.

Erst bei 770°C wandelte sich die Al-Schicht komplett in Aluminide um. Die ausgebildete Schichtstruktur enthält sowohl sprödere als auch duktile Phasen (Abb. 54).

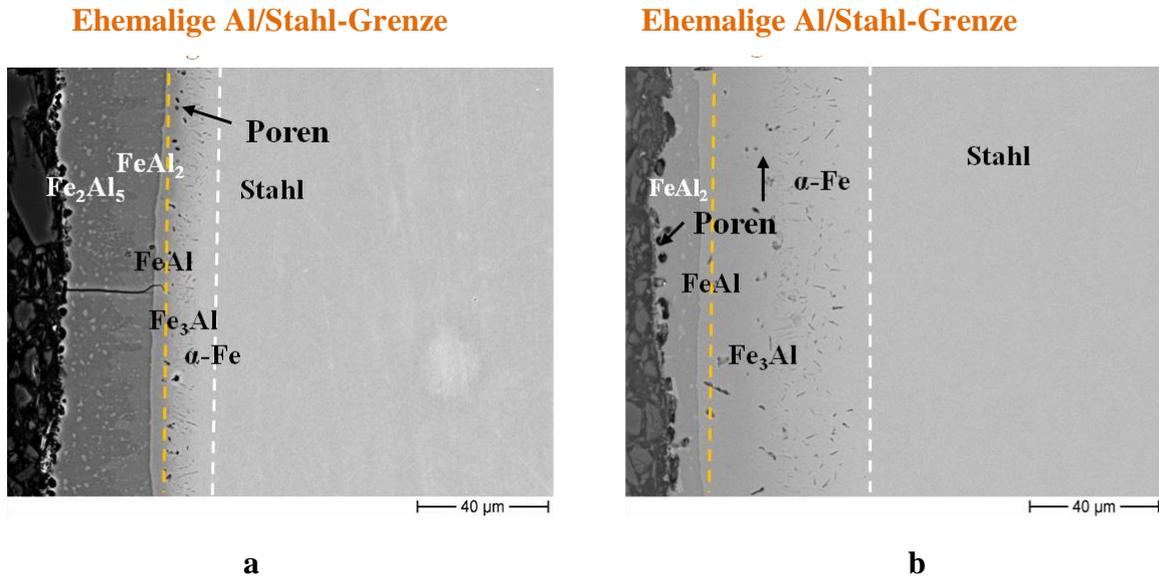


**Abb. 54** Aluminidschichtstruktur von Al-beschichtetem T91-Stahl nach dem Vorglühen bei 770°C mit 2 und 20 Stunden der Behandlungszeit.

Der äußere Teil der Aluminidschicht besteht aus Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Phase mit dort verteilten FeAl<sub>2</sub> Ausscheidungen (hell grau) (Abb. 55a). Die beiden Phasen unterscheiden sich dabei nicht stark in ihren Struktureigenschaften (Tab. 2 Kapitel 1.5). Auch wurde eine Fe<sub>3</sub>Al-Phase beobachtet, die bei den Behandlungen unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium fehlte (Abb. 52). Längere Behandlungszeiten führten zu weiteren Aluminidphasenumwandlungen und Wachs-

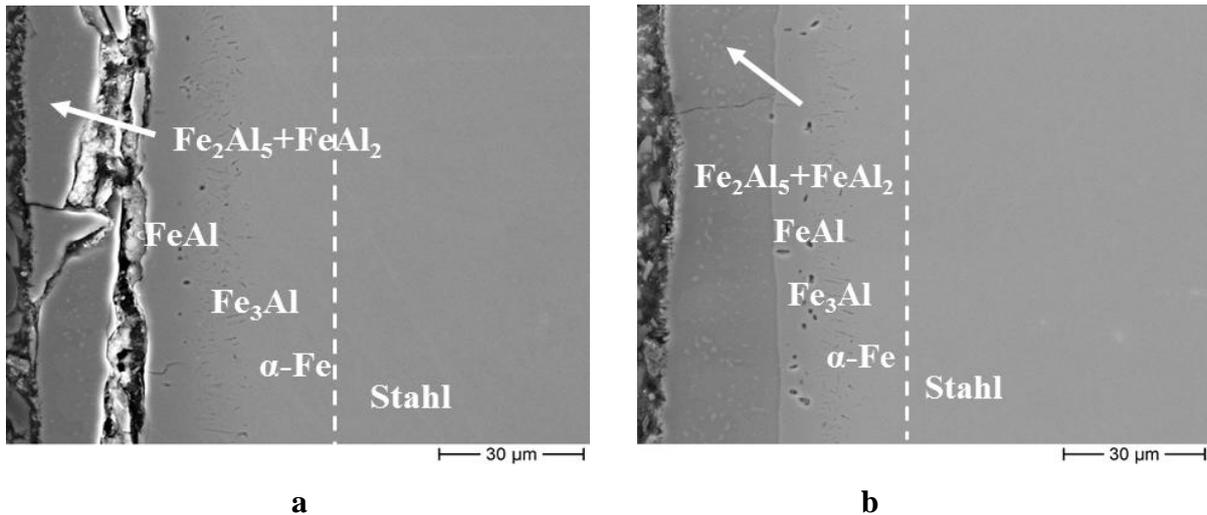
tum von Al-armen Phasen auf Kosten der Al-reichen Phasen. Die vollständige  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Umwandlung wird beim Wachstum von FeAl- bzw.  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Phasen und  $\alpha$ -Fe-Mischkristall verbraucht, deren Dichte zunimmt (Abb.54 und 55).

Bei beiden Behandlungszeiten ist eine dünne (etwa 1-2 $\mu\text{m}$  dick) Al-Oxidschicht (Abb.55) nachgewiesen worden.



**Abb. 55** REM-Bild der bei 770°C behandelten Probe nach 2 (a) und 20 (b) Stunden. Die gelbe Linie zeigt die ehemalige Al/Stahl-Grenze.

Nach 2 Stunden sind auch Risse in der spröderen, bis zur duktilen FeAl-Phase (Abb.55a) zu beobachten. Auch bei der Probenpräparation wurde ein komplettes Abplatzen der spröderen Aluminidschicht (Abb. 56a) beobachtet.



**Abb. 56** REM-Bild der bei 770°C behandelten Probe nach 2 Stunden: a) Abkühlen in der Luft mit Abkühlrate von etwa 100°C/min; b) „Slow cooling“ im Ofen mit Abkühlrate von 2°C/min.

Die Ausbildung von Rissen wurde beim Abkühlen im Ofen mit einer Rampe von 2°C/min deutlich reduziert (Abb. 56b).

Zur Untersuchung des Einflusses einer thermischen Behandlung im CORRIDA-Experiment, wurde die Probe nach dem Vorglühen in einer Luftatmosphäre im Ofen bei 550°C 24 h ausgelagert. Gegenstand der durchgeführten Untersuchung war die Überlegung, wie groß der Einfluss der Auslagerungstemperatur beim CORRIDA-Versuch auf die weitere Phasentransformation sein kann. Hier liefen weitere Phasentransformationen (Abb. 54) wohl nur geringfügig ab. Allerdings wurde eine Verringerung des Porenbereichs um 67 % beobachtet Tab.11.

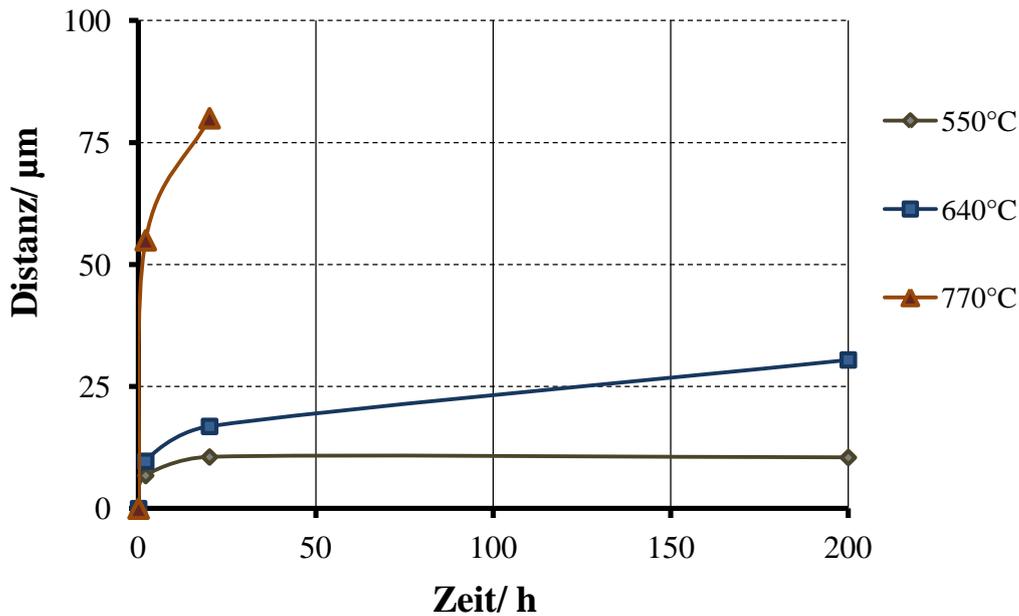
**Tab.11** Porenfläche bei 770°C in der Abhängigkeit von der Behandlungszeit

Behandlungszeit [h]	Porenfläche/pro Längeneinheit [µm <sup>2</sup> /µm]
2	0,2
20	2,7
20+24(in der Luft)	0,9

Die Porenfläche pro Längeneinheit beträgt weniger als 0,5 µm<sup>2</sup>/µm nach 2h und etwa 3 µm<sup>2</sup>/µm nach 20h. Die Lage der Poren ist nach 2h tief in der Fe<sub>3</sub>Al-Phase (Abb.55a) und nach 20 h (Abb. 55b) an der Grenzfläche des FeAl<sub>2</sub> zum FeAl.

Als Phasenumwandlungsbereich wurde der Bereich bezeichnet, in dem noch ein Al-Gehalt mittels (EDX) nachgewiesen werden konnte. Die Temperaturen unter dem Schmelzpunkt

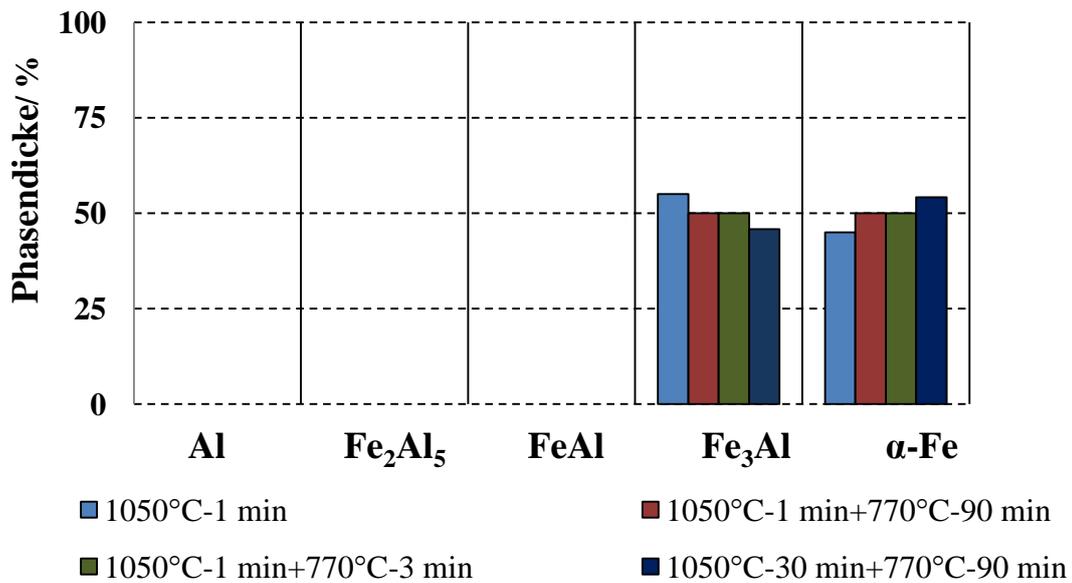
führen zu einer niedrigeren Ausbeutung des Aluminiumreservoirs, was in einen vergleichsweise dünnen Umwandlungsbereich resultiert (Abb. 57). Nach der Glühung bei 770°C ist der Phasenumwandlungsbereich im Vergleich zum Glühen bei niedrigeren Temperaturen im Durchschnitt um mehr als 60 % größer und beträgt bis zu 80 µm nach einer Behandlungszeit von 20 h. Die Behandlung bei 1050°C und 1min zeigte den größten Umwandlungsbereich von etwa 120 µm (nicht in der Abb.57 aufgetragen). Die werkstofflichen Eigenschaften werden detailliert in der Beschreibung der vergüteten Proben dargestellt.



**Abb. 57** Phasenumwandlungsbereich in Abhängigkeit von der Zeit.

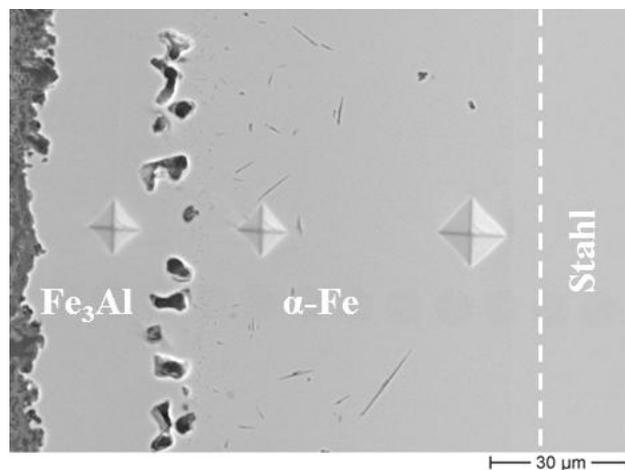
#### *Vergütung/zweistufige Behandlung*

Unabhängig von der Behandlungszeit zeigt die Vergütung die Ausbildung der duktilen Aluminidphase  $Fe_3Al$  und des  $\alpha$ -Fe-Mischkristalls (Abb. 58). Beide weisen in etwa die gleiche Dicke auf.



**Abb. 58** Aluminidschichtstruktur von Al-beschichtetem T91-Stahl nach der Vergütung mit verschiedenen Behandlungszeiten.

Der Umwandlungsbereich ist ca. 120 µm dick. Dabei findet hier deutlich eine ausgeprägte Ausbildung von Poren statt, die in Form eines Porenbandes (Abb. 59) erscheinen. Das Porenband liegt in einer Entfernung von 20 - 25 µm von der aktuellen Materialoberfläche, in der Fe<sub>3</sub>Al-Phase, in der Nähe der Grenze zwischen Fe<sub>3</sub>Al und α-Fe (Abb. 59). Das ganze betrifft auch die Behandlung bei 1050°C für 1 min. Auch nach der Entnahme aus dem Ofen wurde bei allen vergüteten Proben eine abplatzende Oxidschicht beobachtet, die nach der Probenpräparation fehlte.



**Abb. 59** REM-Bild von einer zweistufig behandelten Probe: 1050°C-1 min+770°C-3 min.

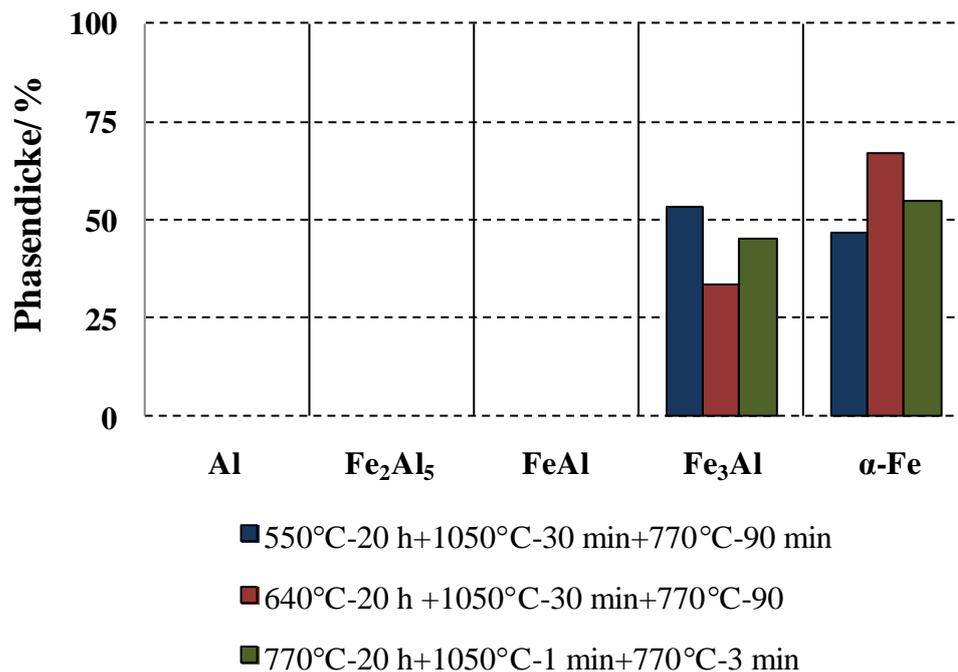
Die Porenfläche pro Längeneinheit an der Grenze zwischen Aluminid und Mischkristall ist für alle Vergütungszeiten fast gleich und beträgt im Durchschnitt etwa  $8 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}$  (Tab.12).

**Tab.12** Porenfläche bei  $770^\circ\text{C}$  in der Abhängigkeit von der Behandlungszeit

<b>Behandlungszeit</b>	<b>Porenfläche/pro Längeneinheit [<math>\mu\text{m}^2/\mu\text{m}</math>]</b>
1050°C-1 min	8,1
1050°C-1 min+770°C-3 min	7,7
1050°C-1 min+770°C-90 min	7,1
1050°C-30 min+770°C-90 min	7,8

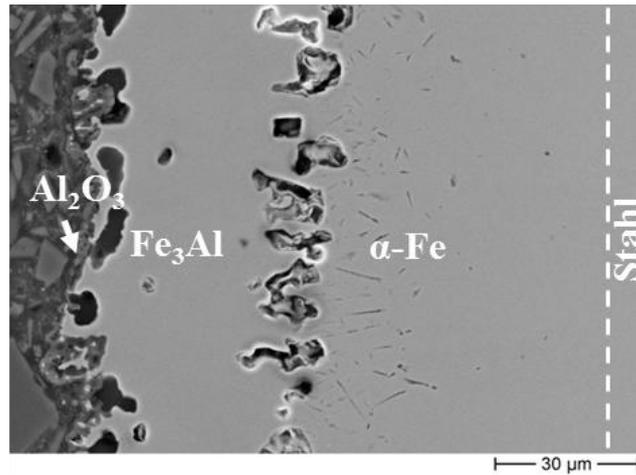
## Vorglühen + Vergütung/dreistufige Behandlung

Die kombinierte Behandlung zeigte dieselben Aluminidphasen (Abb. 60) und Ausbildung eines Porenbandes tief im Materialvolumen (Abb. 61) wie die zweistufigen Behandlungen. Ein Unterschied liegt in der Ausbildung von Poren an der Schichtoberfläche. Auch die XRD-Analyse an der Probenoberfläche nach dreistufiger Behandlung mit Vorbehandlungstemperatur von 640°C hat dieselbe Aluminidstruktur wie durch REM/EDX-Analyse nachgewiesen.



**Abb. 60** Aluminidschichtstruktur von Al-beschichtetem T91-Stahl nach Vorglühen+Vergütung mit verschiedenen Behandlungszeiten.

Auch ist gut zu sehen, dass hier schon eine gerollte Aluminiumoxidschicht (etwa 3-5 µm dick) in den Poren deutlich nachweisbar ist (Abb. 61), die aufgrund des Abkühlungsprozesses an der Luftatmosphäre nach zwei Entnahmen aus dem Ofen entstanden ist.



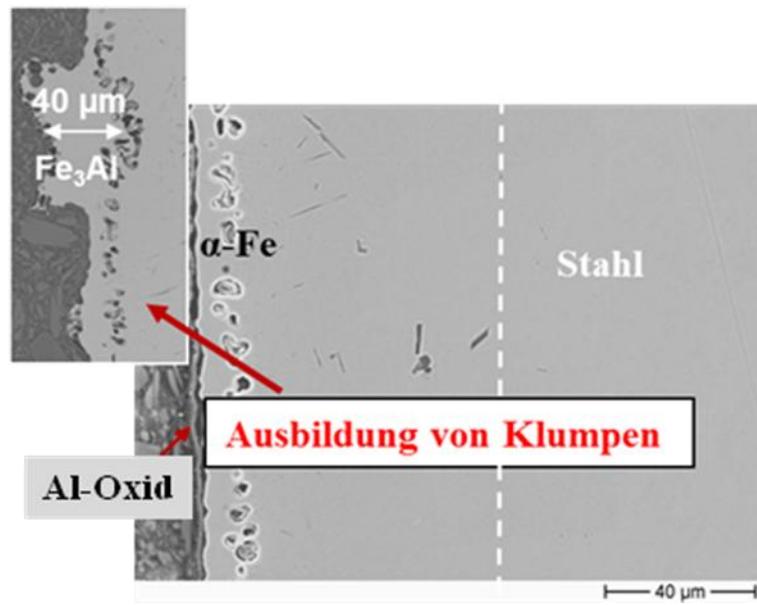
**Abb. 61** REM-Bild von einer zweistufig behandelten Probe:  
770°C - 20h + 1050°C - 1 min + 770°C - 3 min.

Die Quantifizierung der Porenfläche (inklusive oberflächennahen Poren) zeigte eine deutliche Vergrößerung im Vergleich zur zweistufigen Behandlung (Tab.13).

**Tab.13** Porenfläche bei dreistufiger Behandlung in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und Vorbehandlungstemperatur

Behandlungszeit [h]	Porenfläche/pro Längeneinheit [µm <sup>2</sup> /µm]
550°C-20h+1050°C-30 min+770°C-90 min	11,7
640°C-20h+1050°C-30 min+770°C-90 min	7,6
770°C-20h+1050°C-1 min+770°C-3 min	14,7

Das Vorglühen bei Temperaturen von 550 und 640°C führte oft zu verschiedenen Defekten (Klumpen) an der Materialoberfläche (Abb. 62). In diesen Klumpen bildet sich eine Fe<sub>3</sub>Al-Phase aus. Die Vorbehandlungen bei Temperaturen von 550 und 640°C zeigen erst nach kombinierter Behandlung die ausgeprägte Ausbildung von Poren (Abb. 62). Auch eine Al-Oxidschicht (an der Oberfläche ohne Klumpen Abb.62) wurde ausgebildet.



**Abb. 62** REM-Bild von einer zweistufig behandelten Probe:

640 - 20h + 1050°C - 30 min + 770°C - 90 min.

## 5.2 Diskussion der Ergebnisse der Phasenumwandlung nach allen Wärmebehandlungsarten.

Die Behandlung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes (sogar bei längerer Behandlungszeit) ist durch die nicht komplette Al-Schichtumwandlung in Eisenaluminide charakterisiert. Die Schichtstruktur wird dominiert von  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  und weist des Weiteren die FeAl-Phase auf. Diese Phase weist ein deutlich langsames Wachstum (kleinere Dicken) auf. Eine  $\alpha$ -Fe(Al)-Mischkristallphase wurde ab  $640^\circ\text{C}$  gebildet, obwohl sie in Experimenten an reinem Eisen und reinem Aluminium erst ab  $870^\circ\text{C}$  beobachtet wurde (38). In dem Phasendiagramm (Abb. 4 in Kapitel 1.4.2), ist gut zu sehen, dass die  $\alpha$ -Fe(Al)-Mischkristallphase bei niedrigeren Temperaturen auf Aluminiumgehalte von maximal 18,5 At% beschränkt ist. Die in der spröderen Phase (1100 HV) ausgebildeten Risse bilden sich vermutlich durch die bei der Abkühlung entstehenden Restspannungen aus und werden in der weicheren FeAl-Phase (500 HV) gestoppt. Die Lücke zwischen der Al-Schicht und den Aluminiden (Abb. 53) scheint sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Al und Eisenaluminide (Aluminium  $24 \times 10^{-6}$  pro  $^\circ\text{C}$  und  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$   $12,1 \times 10^{-6}$  pro  $^\circ\text{C}$  bei  $T=20^\circ\text{C}$ ) auszubilden (40). Die Phasenausbildung bei den Temperaturen unterhalb des Aluminium-Schmelzpunktes wird durch die schnellere Al-Diffusion im Vergleich zur Fe-Diffusion (62) bevorzugt. Eisen weist eine sehr geringere Löslichkeit im festen Aluminium (42). Auch in der Literaturquelle (38) wurde ein indirekter Hinweis auf eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Al im Vergleich mit Eisen dadurch hergeleitet, dass Aluminium einen längeren Diffusionsweg als Eisen in der Diffusionsschicht hat.

Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes vom Al, bilden sich sowohl spröde als auch duktile Phasen aus und weisen einen dickeren Phasenumwandlungsbereich auf. Dies kann durch die höheren Diffusionskoeffizienten von Fe und Al erklärt werden (43). Wenn Aluminium aufschmilzt, kann sich die  $\text{FeAl}_3$ -Phase (aluminiumreichste Phase) ausbilden, die aber nicht in den durchgeführten Experimenten (Kapitel 5.1) nachgewiesen wurde. Diese Phase bildet sich, nachdem die Al-Schmelze mit Eisenatomen gesättigt ist (43; 45). Im Weiteren findet die Diffusion von Al und Fe im festen Zustand statt. Dies führt mit der Zeit zum Wachstum von aluminiumärmeren Phasen auf Kosten der aluminiumreichen Phasen, entsprechend Abb. 52 und 54. Erst bei  $770^\circ\text{C}$  nach 20h (Abb. 55) wurde ausgeprägte Porenbildung nachgewiesen, die an der ehemaligen Grenze zwischen den  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  und  $\text{Fe}_2\text{Al}$  stattfindet. Auch im Volumen wurden Poren an der FeAl-Grenzfläche nachgewiesen, die aber einen kleineren Beitrag zum gesamten Porenvolumen liefern. Die Erklärung für die Porenbildung

(38, 40, 46) erfolgt bislang überwiegend über den Kirkendall-Effekt bei der Diffusion im festen Zustand und Al-Oxidation als zusätzlichen Faktor.

Die weitere Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 1050°C führt zur Ausbildung von zwei duktilen Phasen ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  und  $\alpha\text{-Fe}$ ) mit tief im Volumen (in  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) liegendem Porenband. Die quantitative Abschätzung der Porenfläche weist auf einen fast dreifach höheren Wert im Vergleich zu 770°C hin. Als mögliche Ursache für die Porenausbildung kann die Phasentransformation entsprechend der Ergebnisse von Untersuchungen an Fe-Al-Pulver-Synthese angenommen werden (46). Die Ausbildung von dichteren Phasen ist mit einem höheren Al-Verbrauch als bei weniger dichten Phasen begleitet, wobei dieser Bedarf durch die Entstehung von Leerstellen (Poren) in der erhaltenen Phase resultiert (46).

Die dreistufige Behandlung zeigt eine starke Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur. Bei Vorbehandlungstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium ist immer mit einem Al-Rest an der Oberfläche zu rechnen, bei dessen Aufschmelzen sich Tropfen ausbilden und zu einer inhomogenen Phasentransformation führen. Das Ergebnis ist die Ausbildung von Klümpchen auf der Schichtoberfläche (Abb. 62). Die Erhöhung der Porosität an der vergüteten Aluminidoberfläche nach Vorbehandlung bei 550°C im Vergleich zu 640°C (Tab. 12) ist durch den höheren Anteil an Rest-Al erklärbar. Obwohl bei einer Vorbehandlungstemperatur von 770°C oberflächennahe Poren schon nach der Vorbehandlung entstanden sein können, verstärkt die Al-Oxidation (Oxidationsrate steigt mit Erhöhung der Temperatur (2)) und vermutlich die mehrstufige Phasentransformation ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al} \rightarrow \text{FeAl} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ ) die Porenbildung. Letztere kann als wichtiger Punkt bei Porenbandausbildung interpretiert werden.

### 5.3 Berechnung der Auswirkung von Phasenumwandlungen auf die Volumenänderung

#### *Berechnung des Aluminiumverbrauchs während der Phasenumwandlung*

Zum Überprüfen der These, dass Poren durch Al-Verlust entstanden sind, wird die Bilanzierung der Al-Masse in den Aluminidschichten und der ursprünglich aufgetragenen Al-Schicht oder vorangehender Aluminidschicht durchgeführt.

Für die Analyse wird die spezifische Masse berechnet, um zu definieren, wie viel Al pro Einheitsfläche durch die Phasenumwandlung verbraucht wird (Gl. 21).

$$m_{Al(fürFe_xAl_y)} / \frac{g}{cm^2} = \omega_{Al} \% \cdot \rho_{Fe_xAl_y} / \frac{g}{cm^3} \cdot d_{Fe_xAl_y} / cm \quad (21)$$

wobei  $\omega$ ,  $\rho$  und  $d$  für den Masseanteil von Al, die Dichte und Schichtdicke des analysierten Aluminids stehen. Der Massenanteil  $\omega$  und die Schichtdicke  $d$  wurden (mittels REM/EDX-Linescan) an der charakterisierten Stelle der Aluminidschicht bestimmt.

Zuerst erfolgten die Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen an Aluminidschichten nach der einstufigen Behandlung mit der  $T < T_s$  (Al=660°C). Wegen der fehlenden experimentellen Ergebnisse der Durchmesseränderung, die für die genaue Bestimmung der ehemaligen Al-Schichtdicke heranzuziehen wäre, wurden Annahmen anhand REM-Bildern und durchschnittlichen Durchmessern der Al-Schicht auf den CORRIDA-Proben gemacht, auf denen die Al-Schicht 30 µm dick war. Durch die Bestimmung der Dicke der Restaluminiumschicht wurde der verbrauchten Al-Gehalt definiert.

Wenn bei der Berechnungen zwischen benötigten (für entsprechende Phasentransformation) und verbrauchten (während der Phasentransformation) Massen signifikante Unterschiede festgestellt werden, müssen diese durch die fehlende Masse  $m_{Pore}$  in Poren (Gl.22-23) ausgeglichen werden.

$$m_{Albenötigt(Aluminidschicht)} - m_{Pore} / \frac{g}{cm^2} \equiv m_{Alverbrauch(Aluminidschicht)} \quad (22)$$

$$m_{Pore} / \frac{g}{cm^2} = \omega_{Al} \% \cdot \rho_{Fe_xAl_y} / \frac{g}{cm^3} \cdot d_{Pore} / cm \quad (23)$$

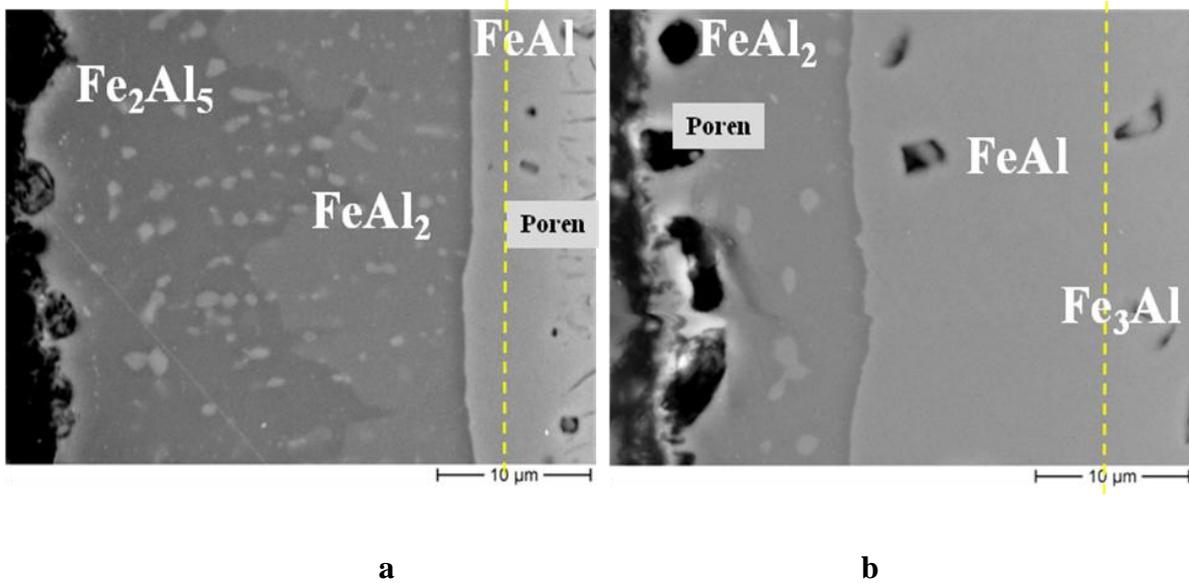
wobei sich die Kenngröße  $\omega$ , und  $\rho$  auf die Phase beziehen, in der die Pore ausgebildet wurde. In der Spalte „Berücksichtigung von Poren“ wurden die Ergebnisse von Berechnungen nach Gl. 22 dargestellt.

Die Ergebnisse in Tab. 14 zeigen, dass die Massenbilanzen nach der Behandlung bei 640°C - 2h - 20h keine signifikante Unterschiede (< als 2 %) zwischen verbrauchtem (in der Zeile „verbrauchte Al-Schicht“) und benötigtem Al-Gehalt für die Ausbildung der entstandenen intermetallischen Phasen aufweisen. Auch wurde nur eine geringe messbare Porenausbildung (< als 0,5 % von benötigter Al-Gehalt für Transformation) bei 640°C nach 200 Stunden (Tab.14 rot markiert) beobachtet. Aus diesem Grunde wird geschlossen, dass bei 640°C kein messbarer Al-Verlust stattgefunden hat.

**Tab. 14** Berechneter Al-Verbrauch (mit experimentellen Werten für den Al-Massenanteil in den Aluminiden) während den Phasenumwandlungen

Behandlung	Phase	$\omega[\%]_{AlExp}$	$\rho[g/cm^3]$	d [cm]	m [g/cm <sup>2</sup> ]	fehlende Masse in Poren m [g/cm <sup>2</sup> ]	Berücksichtigung von Poren m [g/cm <sup>2</sup> ]
<b>verbrauchte Al-Schicht</b>		1,00	2,70	6,00E-05	<b>1,62E-04</b>		
640°C-2h	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,55	4,11	1,00E-04	2,26E-04		m <sub>benötigter Al-Gehalt für Aluminid</sub> - m <sub>Pore</sub>
	FeAl <sub>2</sub>	0,00	4,36	0,00E+00	0,00E+00		
	FeAl	0,00	5,37	0,00E+00	0,00E+00		
	Fe <sub>3</sub> Al	0,00	6,67	0,00E+00	0,00E+00		
	alpha-Fe	0,11	7,90	2,00E-05	1,74E-05		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			Σ	<b>1,20E-04</b>	<b>2,43E-04</b>	0,00	<b>2,43E-04</b>
<b>verbrauchte Al-Schicht</b>		1,00	2,7	1,40E-04	<b>3,78E-04</b>		
640-20h	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,70	4,11	1,00E-04	2,88E-04		m <sub>benötigter Al-Gehalt für Aluminid</sub> - m <sub>Pore</sub>
	FeAl <sub>2</sub>	0,00	4,36	0,00E+00	0,00		
	FeAl	0,33	5,37	5,00E-05	8,86E-05		
	Fe <sub>3</sub> Al	0,00	6,67	0,00E+00	0,00E+00		
	alpha-Fe	0,11	7,90	3,00E-05	2,61E-05		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			Σ	<b>1,80E-04</b>	<b>4,02E-04</b>	0,00	<b>4,02E-04</b>
<b>verbrauchte Al-Schicht</b>		1,00	2,70	2,40E-04	<b>6,48E-04</b>		
640-200h	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,55	4,11	1,60E-04	3,62E-04		m <sub>benötigter Al-Gehalt für Aluminid</sub> - m <sub>Pore</sub>
	FeAl <sub>2</sub>	0,49	4,36	0,00E+00	0,00		
	FeAl	0,31	5,37	1,20E-04	2,00E-04	3,3E-06	
	Fe <sub>3</sub> Al	0,00	6,67	0,00E+00	0,00E+00		
	alpha-Fe	0,10	7,90	1,50E-04	1,19E-04		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			Σ	<b>4,30E-04</b>	<b>6,80E-04</b>	0,00	<b>6,77E-04</b>

Eine deutlicher messbare Porenausbildung wurde bei Behandlungen von 770°C - 2h und 770°C - 20h (höher als der Schmelzpunkt von Al) an der ehemaligen Übergangsgrenze zwischen Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> und FeAl<sub>2</sub> (Abb. 63) beobachtet. Die Platzierung dieser Grenze wurde mittels Durchmesseruntersuchungen (die im nächsten Kapitel dargestellt werden) festgestellt.



**Abb. 63** Aluminidschichten nach Glühen bei 770°C: a) 2h und b) 20h. Die gelbe Markierung bezeichnet ehemalige Al-Stahl-Grenze.

Um festzustellen, ob Aluminiumverlust während der weiteren Phasentransformationen zwischen den Aluminiden stattfindet, wurden Aluminidschichten nach 2 und 20 Stunden miteinander verglichen und analysiert (Gl. 24).

$$\left\{ m_{\text{Fe}_2\text{Al}_5} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\text{FeAl}_2} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\text{FeAl}} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\text{FeAl}_3} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\alpha\text{-Fe}} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right\}_{770^\circ\text{C}-2\text{h}} = \quad (24)$$

$$\left\{ m_{\text{FeAl}_2} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\text{FeAl}} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\text{FeAl}_3} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + m_{\alpha\text{-Fe}} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right\}_{770^\circ\text{C}-20\text{h}}$$

In der oberen Reihe ist die gesamte Al-Masse in der Aluminidschicht nach 2 Stunden dargestellt, und in der unteren nach 20 Stunden. Die beiden Aluminidschichten sollten gleiche Al-Masse aufweisen, unabhängig davon, wie die resultierende Aluminidschicht (Abb. 63) aufgebaut ist. Diese Masse sollte ebenfalls gleich der Masse an Aluminium in der aufgetragenen Al-Schicht sein, wenn auch bei 770°C kein Verlust stattgefunden hat.

Beide Behandlungszeiten bei 770°C (Tab. 15) zeigen eine Erhöhung des Al-Verbrauchs (7% bei 770°C-2h und 6,5% bei 770°C-20h) im entstehenden Aluminid. Die Berechnung von fehlender Masse (in Poren) führt zum Ausgleich zwischen benötigtem und verbrauchtem Al-Gehalt nur im Fall der Behandlung mit 2 Stunden. Nach 20 Stunden wurde im Gegenteil weniger Al verbraucht (6%), um entstehendes Aluminid auszubilden. Die Umwandlung zwischen den beiden Aluminidschichten (770°C(2h)→770°C(20h)) benötigt 2% mehr Al. Die

Berücksichtigung des Fehlers bei der EDX-Analyse (Kapitel 4.5 Abb. 50 Bestimmung des Masseanteils), der im Durchschnitt 3% betrug, führte dazu, dass der Vergleich nur zwischen dem Aluminid und der ursprünglichen Al-Schicht durchgeführt wird. Auch die Unterschiede bei der Al-Schichtumwandlung in Aluminide nach 2 und 20 Stunden können nicht als signifikant betrachtet.

**Tab. 15** Berechneter Al-Verbrauch (mit experimentellen Werten für den Al-Massenanteil in den Aluminide) während der Phasenumwandlungen

Behandlung	Phase	$\omega_{Al\text{Exp.}}$	$\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$	d [cm]	m [g/cm <sup>2</sup> ]	fehlende Masse in Poren m [g/cm <sup>2</sup> ]	Berücksichtigung von Poren m [g/cm <sup>2</sup> ]
<b>Al-Schicht</b>		<b>1,00</b>	<b>2,7</b>	<b>3,00E-04</b>	<b>8,10E-04</b>		
770°C-2h	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,54	4,11	1,90E-04	4,22E-04	an der Oberfläche 4,44E-05	$m_{\text{benötigter Al-Gehalt für Aluminid}} - m_{\text{Pore}}$  <b>8,06E-04</b>
	FeAl <sub>2</sub>	0,48	4,36	1,20E-04	2,51E-04		
	FeAl	0,33	5,37	5,00E-05	8,86E-05	im Volumen	
	Fe <sub>3</sub> Al	0,14	6,67	9,00E-05	8,40E-05	1,87E-05	
	alpha-Fe	0,10	7,90	3,00E-05	2,37E-05		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			$\Sigma$	<b>4,80E-04</b>	<b>8,69E-04</b>	Gesamt <b>6,31E-05</b>	
770°C-20h	FeAl <sub>2</sub>	0,49	4,36	1,20E-04	2,56E-04	an der Oberfläche 8,55E-05	<b>7,62E-04</b>
	FeAl	0,32	5,37	2,00E-04	3,44E-04	im Volumen	
	Fe <sub>3</sub> Al	0,13	6,67	1,50E-04	1,30E-04	8,67E-06	
	alpha-Fe	0,10	7,90	1,60E-04	1,26E-04		
	benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			$\Sigma$	<b>6,30E-04</b>	<b>8,57E-04</b>	
1050°C-1 min	Fe <sub>3</sub> Al	0,14	6,67	5,00E-04	4,67E-04	im Volumen "Porenband" <b>1,12E-04</b>	<b>8,29E-04</b>
	alpha-Fe	0,10	7,90	6,00E-04	4,74E-04		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			$\Sigma$	<b>1,10E-03</b>	<b>9,41E-04</b>		
WB2 1050°C-1 min+770°C-3 min	Fe <sub>3</sub> Al	0,14	6,67	5,00E-04	4,67E-04	im Volumen "Porenband" <b>1,40E-04</b>	<b>8,01E-04</b>
	alpha-Fe	0,10	7,90	6,00E-04	4,74E-04		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			$\Sigma$	<b>1,10E-03</b>	<b>9,41E-04</b>		
770°C-20h+WB2	Fe <sub>3</sub> Al	0,14	6,67	5,50E-04	5,14E-04	Gesamt <b>2,15E-04</b>	<b>8,12E-04</b>
	alpha-Fe	0,10	7,90	6,50E-04	5,14E-04		
benötigter Al-Gehalt für Phasentransformation in der Aluminidschicht			$\Sigma$	<b>1,20E-03</b>	<b>1,03E-03</b>		

Die einstufige Behandlung bei 1050°C für 1 Minute zeigt die gleiche Aluminidschicht (nur duktile Phasen) und Porenausbildungsart (Porenband in Materialvolumen, Abb. 59) wie nach der zweistufigen Behandlung. Dieser Untersuchungsschritt ermöglicht die ausführliche Analyse einer zweistufigen Behandlung. Hier (Tab. 15) wurde festgestellt, dass die Ausbildung von duktilen Aluminiden mehr Aluminium erfordert (ca. um 14 % mehr als in der Al-Schicht vorhanden war). Unter Berücksichtigung der Poren war dieser Unterschied bis zu 2,3 % ausgeglichen. Die zweistufige Behandlung weist ähnliche Ergebnisse auf, da durch das zusätzliche Anlassen bei 770°C nur eine leichte Zunahme von  $\alpha$ -Fe auf Kosten von Fe<sub>3</sub>Al in der Aluminidstruktur (Abb.58) festgestellt wurde. Die dreistufige Behandlung (770°C-20h+WB2) zeigte die höchste Massenzunahme von benötigtem Aluminium (ca. 21 %), davon 5,5% nach 770°C-20h und der Rest nach anschließender zweistufiger Behandlung. In diesem Fall sollte

man zwischen der erhaltenen Porenstruktur an der Oberfläche vor der Vergütung und der nach der Vergütung im Porenband entstanden unterscheiden. Die durchgeführte Analyse hat gezeigt, dass im Wesentlichen der signifikante Al-Verlust durch die Porenbildung kompensiert wird.

#### *Analyse von Durchmesseränderungen während der Wärmebehandlung*

Diese Analyse soll den Zusammenhang zwischen den ausgebildeten Phasen nach der vollständigen Al-Umwandlung in die Aluminidphasen und der Auswirkung auf die Volumenänderung der entstehenden Aluminide zeigen. Es wurden die Porengröße, der Phasenumwandlungsbereich und die Durchmesser vor der Wärmebehandlung (mit definierter Al-Schichtdicke) und nach der Behandlung (mit resultierender Aluminidschicht) gemessen. Alle Ergebnisse sind in der Tab. 16 dargestellt.

Die Al-Schichtdicken ( $d_{Al}$ ) und halbe Querschnittsänderung ( $\Delta D_{Al-WB}/2$ ) nach den Wärmebehandlungen sind mittels Lasermikrometer bestimmt worden. Die anderen Kenngrößen wie Aluminidbereich, Porengröße und Porenfläche wurden metallografisch aus REM-Bildern bestimmt.

**Tab. 16** Darstellung der Zusammenhänge zwischen Durchmesseränderung und Porengröße in der Abhängigkeit der Wärmebehandlung

Wärmebehandlung	$d_{Al}$ [ $\mu m$ ]	$\Delta D_{Al-WB}/2$ [ $\mu m$ ]	Aluminidbereich x [ $\mu m$ ]	Porengröße [ $\mu m$ ]	Porenfläche pro Längeneinheit [ $\mu m^2/\mu m$ ]
1050°C-1 min 770°C-3 min	27±0.8	4±1.5	100	3**+12***	7,7
770°C-20 h 1050°C-1 min 770°C-3 min	28±3	- 5*±3.7	100	10**+12***	14,7
770°C-2 h	28±3	1.5±1.5	41	1**+3***	0,2
770°C-20 h	29±2.6	3±3	53	4**+2***	2,7

\*- Durchmesservergrößerung

\*\* - oberflächennahen Poren

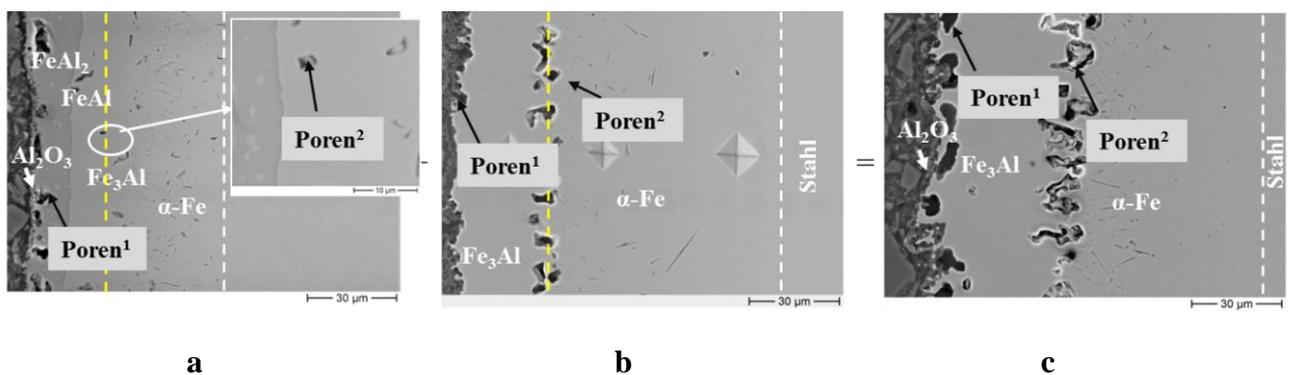
\*\*\*-Porenband (oder Poren im Volumen)

Die Ergebnisse in der Tabelle 16 zeigen, dass bei allen Wärmebehandlungen unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs fast keine signifikante Differenz zwischen aluminisierter und wärmebehandelter Probe ( $\Delta D_{\text{Al-WB}}/2$ ) auftritt. Bei den Proben mit hohen Werten von Porengröße und Porenfläche pro Längeneinheit bedeutete es die Ausbildung von Poren allein durch die Volumenänderung zu erklären. Die Porenausbildung wird Material nach außen transportieren, so dass die Durchmessererringerung kompensiert wird. Bei kombinierter Behandlung wurde eine negative Differenz zwischen der aluminisierten und der wärmebehandelten Proben in ( $\Delta D_{\text{Al-WB}}/2$ ) festgestellt. Dies könnte durch die gerissene und nach außen stehende Porengestaltung an der Materialoberfläche (Abb.61) liegen. Auch die teilweise von der Materialoberfläche abgeplatzte Al-Oxidschicht könnte dazu führen. Einstufige Behandlungen bei 770°C für 2 und 20 Stunden weisen keine ausgeprägte Porenverteilung im Volumen auf, was mit den Ergebnissen in Tab.16 bestätigt werden kann.

#### 5.4 Modellierung des Porenausbildungsprozesses

Anhand der Analyse-Ergebnisse von Behandlungen bei 640°C - 2h und 20 – 200 h wurde keine Porenausbildung festgestellt. Aluminidausbildung kann durch den Diffusionsvorgang beschrieben werden, wo Al-Diffusion die Fe-Diffusion (38, 40) dominiert.

Der Porenausbildungsprozess bei Behandlungstemperaturen höher als der Schmelzpunkt von Aluminium und mehrstufiger Behandlung besteht aus verschiedenen Stadien und Mechanismen. Dies wurde in der Abb. 64 in den einzelnen Schritten dargestellt.



**Abb. 64** Detaillierte Darstellung der dreistufigen Behandlung: a) 770°C - 20h; b) 1050°C - 1 min + 770°C - 3 min und c) 770°C - 20h + 1050°C - 1 min + 770°C - 3 min. Die gelbe Linie zeigt die Position der ehemaligen Al-Stahl-Grenze. Die weiße Markierung definiert die Phasenumwandlung bis zum Stahl.

Nach den Wärmebehandlungen wurden Poren sowohl an der Oberfläche (Pore<sup>1</sup>) als auch in Form eines Porenbandes an der Grenze zwischen den duktilen Phasen (Pore<sup>2</sup>) ausgebildet (Abb. 64). Die Pore<sup>1</sup> bildet sich überwiegend durch den Kirkendall-Effekt zwischen den Aluminiden im festen Zustand und Al-Oxidation und weniger durch die Phasentransformation von  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2$  ( $770^\circ\text{C}$ -20h) (Abb. 64a). Dies wurde bei vernachlässigbarem Al-Verlust im Behandlungsschritt  $770^\circ\text{C}$  (2h)  $\rightarrow$   $770^\circ\text{C}$ (20h) bestätigt. Die Berücksichtigung der Poren führte zu einem Widerspruch beim Endergebnis (Tab.15). Hier wurde unter Berücksichtigung der Poren weniger (um  $6 \pm 3\%$ ) Al verbraucht als bei der Al-Umwandlung in den Aluminiden (Tab.15), dies könnte durch den Al-Verbrauch während Al-Oxidation erklärt werden.

Die zusätzliche zweistufige Behandlung führte zur Vergrößerung der Poren<sup>1</sup> durch thermisch aktiviertes Zusammenwachsen und Al-Oxidation (Al-Oxidschicht entlang des Querschliffumfangs ist etwa um  $2 \mu\text{m}$  dicker (Abb. 64c) geworden).

Das bei der zweistufigen Behandlung ausgebildete Porenband liegt etwa  $25 \mu\text{m}$  tief im Volumenmaterial und bildet sich in der Nähe oder an der Al-Stahl-Grenze aus und hat oft mehrere Phasentransformationsschritte:  $\text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2 \rightarrow \text{FeAl} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  (Abb. 64b). Die Ursache der Ausbildung des tief liegenden Porenbandes sind die zahlreichen Phasenumwandlungen in der Kontaktstelle zwischen der Al-Schmelze und dem Stahl, hier wurde auch Fe-Verarmung nahe dem Porenbereich beobachtet. Anhand der Literatur (40; 43), kann man vermuten, dass sich Eisen in der Al-Schmelze löst und nachdem die Schmelze an Eisen gesättigt wurde, die Ausbildung der  $\text{FeAl}_3$ -Phase stattfindet, die nicht stabil ist und bei weiterer Eisenauflösung in der Schmelze, in aluminiumärmere Phasen, wie  $\text{Fe}_3\text{Al}$  und  $\alpha\text{-Fe}$ , transformiert wird. Der Phasentransformationsprozess findet unter höherem Al-Verbrauch statt und wird mit der Entstehung von Poren begleitet. Die Volumenkontraktion der erhaltenen Aluminidschicht (etwa 12% (46)) wird durch das Porenvolumen kompensiert.

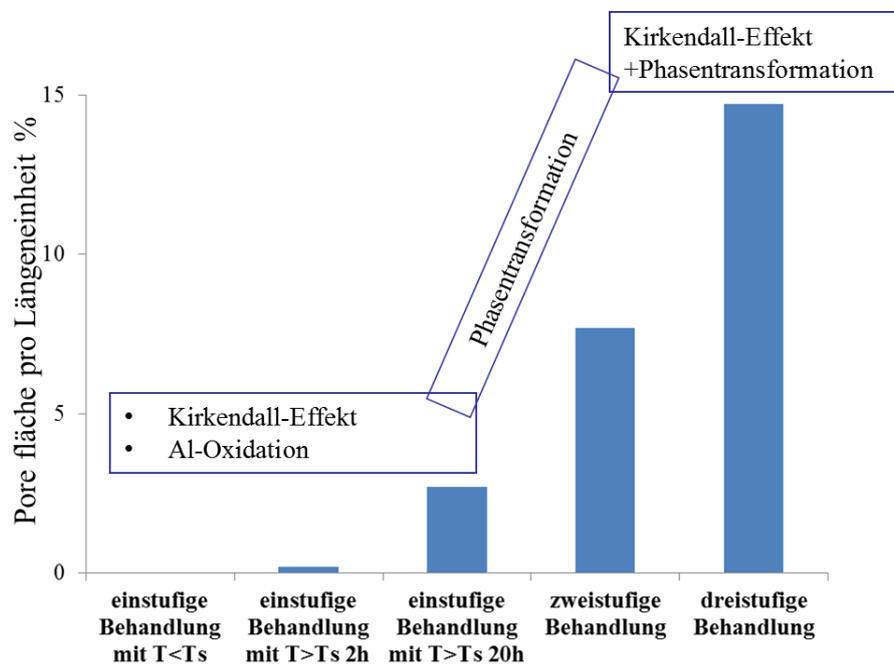
Nach dreistufiger Behandlung (Abb. 64c) wurde ein Porenband im festen Zustand ausgebildet. Obwohl der erste Nachweis von Poren<sup>2</sup> schon nach dem ersten Schritt  $770^\circ\text{C}$  - 20h beobachtet wurde. Dies kann durch einen kombinierten Porenausbildungsprozess erklärt werden: Kirkendall-Effekt und Phasenumwandlungsprozess. Auch eine sprunghafte Phasentransformation (sehr schneller Übergang zwischen den Phasen), bei hohen Temperaturen könnte noch als ein zusätzlicher Faktor für die Porenausbildung sein.

## 5.5 Diskussionen der Ergebnisse der Optimierung der Wärmebehandlung

Die Optimierung der Wärmebehandlung des Al-beschichteten T91-Stahls ist grundsätzlich mit der Problematik der Porenbildung in der erhaltenen Aluminidschicht verbunden. Besonders wichtig war es im Folgenden, die mögliche Ursache hierfür zu finden.

In vorherigen Arbeiten (34; 38; 40) wurde oft als Grund für die Ausbildung der Poren die Unterschiede in den Diffusionsströmen an den Phasengrenzen (Kirkendall-Effekt) von Al und Fe genannt.

In dieser Arbeit wurde deshalb versucht, die Porenbildung in Abhängigkeit von der Art der Wärmebehandlungen aufzuklären (Abb. 65).



**Abb. 65** Hauptsächliche Porenbildungsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die erste beobachtete Porenbildung wurde unterhalb des Aluminium-Schmelzpunkts und längeren Behandlungszeiten (z. B. 640°C - 200h) festgestellt, die keine signifikante Auswirkung auf die Art der beobachteten Aluminide hat.

Die Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 1050°C und der Behandlungszeit führte zur Ausbildung des tief liegenden Porenbandes zwischen der duktilen Phase ( $Fe_3Al$ ) und dem Mischkristall ( $\alpha$ -Fe) (Poren<sup>2</sup>), die durch zahlreiche Phasentransformationen  $FeAl_3 \rightarrow Fe_2Al_5 \rightarrow FeAl_2 \rightarrow FeAl \rightarrow Fe_3Al \rightarrow \alpha$ -Fe entstanden sind. Auch die Ausbildung von oberflächennahen Poren<sup>1</sup> wurde aufgrund verschiedener Faktoren erklärt:

Kirkendall-Effekt (die Unterschiede von Fe- und Al-Diffusionsströme in den Aluminiden) und Al-Oxidation.

Mit Berechnungen der Änderungen der spezifischen Masse während der Phasentransformation wurde bestätigt, dass die Erhöhung des benötigten Al-Gehalts für die Phasentransformation von der weniger dichteren in die dichte Phase durch die Porenanwesenheit und ihrer Größe ausgeglichen wird.

Die zweistufige Behandlung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium weist eine maximale Porenbandfläche (Poren<sup>2</sup>) in der Fe<sub>3</sub>Al-Phase direkt an der ehemaligen Al-Stahl-Grenze auf (Abb.64.b). Der Grund dafür waren die zahlreichen Phasentransformationen an dieser Stelle, vermutlich mit sprunghafter Phasenausbildung während der Behandlung. Bei höheren Temperaturen löst sich Eisen in der Aluminiumschmelze auf und dieser Vorgang besitzt eine höhere Aktivierungsenergie für die mehrstufige Phasenausbildung (40). Dann findet eine weitere Phasenausbildung durch die Diffusion von Fe und Al innerhalb der Aluminide statt. Aber eine sprunghafte Phasenausbildung könnte zum schnellen Übergang von einer weniger dichteren Phase in eine dichtere Phase führen. Dies wird durch die Volumenänderung durch die Leerstellen im Gitter verursacht. Die höchste Verdichtung der gesamten Schichten nach den zahlreichen Phasentransformationen konnte hier durch höchste Porenvolumen in der Aluminidschicht bestätigt werden. Die Unterschiede bei den Atomradien von Al und Fe liegen im Bereich von 15 % ( $a_{\text{Al}} = 0,24$  und  $a_{\text{Fe}} = 0,28$  nm). Deswegen könnte ein thermisch induzierter Platzaustausch von Eisenatomen gegen Aluminium die Ursache zum Leerstellenmechanismus sein.

Die Porenausbildung bei der kombinierten dreistufigen Behandlung unterscheidet sich von der zweistufigen grundsätzlich in der Fe-Diffusion. Die Eisenauflösung in der Aluminiumschmelze hat einen exponentiellen Verlauf, wobei die Aluminidausbildung in einem festen Zustand parabolischen Gesetzen folgt (43; 45). Daraus resultiert die höhere Fe-Diffusion in der Al-Schmelze im Vergleich zur Aluminid-Phase. Die Anwesenheit der Aluminide nach der 770°C - 20h-Behandlung an der Oberfläche, vor der zweistufigen Behandlung hatte keinen Einfluss auf die Position und die Größe des Porenbandes (Pore<sup>2</sup>) gezeigt. Die Poren<sup>1</sup> an der Oberfläche blieben erhalten, zeigten aber eine Erhöhung der Porengröße um 50 %. Die Vergrößerung entstand grundsätzlich durch eine thermisch induzierte Expansion des Porenraums. Ein Einfluss der Phasentransformationen und der Al-Oxidation ist aber nicht ausgeschlossen.

Die Ausbildung von Klümpchen nach Vorbehandlungstemperaturen von 550 und 640°C wird oft durch einen Al-Rest verursacht, der während der Vergütung aufschmilzt. Es bilden sich Tropfen und es entsteht ein inhomogener Verlauf der Phasentransformation. Die Stellen, wo sich Tropfen gebildet haben, weisen Al-reichere Phasen auf, als die Stellen ohne Tropfen  
Abb. 62.

Der Einfluss des Kirkendall-Effekts bei allen Behandlungen wurde nicht ausgeschlossen und von den Autoren (40; 45) berücksichtigt. In der Arbeit (38) wurde auch ein indirekter Verweis auf schnellere Diffusion von Al im Temperaturbereich von 450 - 640°C gemacht. Bei Temperaturen höher als der Schmelzpunkt vom Aluminium wird die Diffusion zuerst durch die Fe-Auflösung in der Al-Schmelze verursacht. Der nächste Schritt ist der Diffusionsprozess durch die gebildeten Aluminide und hier sind die Unterschiede in den Al- und Fe-Diffusionsströmen in den Aluminiden geben (38).

Basierend auf den vorliegenden Untersuchungen wurden die Ansprüche an die Schichtqualität modifiziert. Die Poren in der Schicht werden mit einbezogen, unter der Annahme, dass die Positionen der Poren deutliche Unterschiede in den Korrosionseigenschaften zeigen sollten. Es wird vermutet, dass das tiefer liegende Porenband zu keiner signifikanten Degradation des Materials führen sollte. Im Gegensatz dazu sollten ihre Lage die Poren an der Oberfläche des Materials aufgrund direkten Kontakts mit der flüssigen Blei-Legierung zu einer schnelleren Auflösung führen. Auch die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Aluminide steht dabei im Fokus. Sie unterscheiden sich in der Höhe des Aluminiumgehalts in der Schicht und der Fähigkeit stabile Oxide auszubilden.

Aus diesem Grund richtet sich die Auswahl nach der zu erwartenden Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Aluminide bei gleichzeitiger Porenanwesenheit und ihrer Verteilung in der Aluminidschicht, Tab. 17.

**Tab. 17** Wärmebehandlungen für die CORRIDA-Proben mit dem resultierenden Aluminidschichtaufbau

WB I	WB II	WB III	WB IV
1050°C-1 min 770°C-3 min	770°C-20h 1050°C-1 min 770°C-3 min	770°C-2h Abkühlen im Ofen mit einer Rampe von 2°C/min	770°C-20h
Schichtaufbau: 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2. Fe <sub>3</sub> Al 3. α-Fe(Mischkristall)	Schichtaufbau: 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2. Fe <sub>3</sub> Al 3. α-Fe(Mischkristall)	Schichtaufbau 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2. Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> +FeAl <sub>2</sub> (19+12 μm) 3. FeAl 4. Fe <sub>3</sub> Al 5. α-Fe(Mischkristall)	Schichtaufbau 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2. FeAl <sub>2</sub> (12 μm) 3. FeAl 4. Fe <sub>3</sub> Al 5. α-Fe(Mischkristall)
Defekte: Poren <sup>2</sup> (tiefliegenden Poren-Porenband)-7,7 μm <sup>2</sup> /μm	Defekte: Poren <sup>1</sup> +Pore <sup>2</sup> -14,7 μm <sup>2</sup> /μm (die Summe aus oberflächennahen Poren und Porenband)	Defekte: Poren <sup>1</sup> (oberflächennahe Poren)weniger als 0,2 μm <sup>2</sup> /μm Kleine Risse	Defekte: Poren <sup>1</sup> (oberflächennahe Poren)- 2,7 μm <sup>2</sup> /μm

## 5.6 Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit der Eisenaluminide in sauerstoffhaltigen flüssigen Blei-Wismut-Eutektika

In diesem Teil der Arbeit wurde die Berechnung der thermodynamischen Stabilitätseigenschaften von Eisenaluminidphasen in sauerstoffhaltigen, flüssigen Bleilegierungen durchgeführt. In früheren Arbeiten (34; 63) wurde immer auf die mechanische Stabilität der Aluminide fokussiert, wo nur die duktilen Phasen (mit geringerem Al-Gehalt), wie FeAl und Fe<sub>3</sub>Al als bevorzugt angesehen wurde. Des Weiteren ist es wichtig, nicht nur die Phasentransformationen bei der Optimierung der Wärmebehandlung zu verstehen, sondern auch welche Aluminidphasen (auch mit hohem Al-Gehalt, obwohl diese spröder sind) unter den Korrosions-Bedingungen von Vorteil sind.

Die Berechnungen für die Stabilitätsbedingungen von verschiedenen Eisenaluminidphasen in flüssiger sauerstoffhaltiger Pb-Bi-Schmelze basieren auf folgenden Annahmen:

- 1) Das System befindet sich im Gleichgewicht  $\Delta_R G=0$  (freie Reaktionsenthalpie);
- 2) Zwei Phasen existieren (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ); Fe löst sich bis zur Sättigung

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln K \quad (25)$$

( $\Delta_R G^0$ : freie Standardreaktionsenthalpie (die Werte für die Ausbildung von Eisenaluminiden wurden anhand der Literaturquelle (40) verwendet); R: allgemeine Gaskonstante; K: Massenwirkungskonstante (wird anhand Gl.25 berechnet)

Mit Hilfe von Gleichung 25 lassen sich Gleichgewichtspartialdrucke bei gegebenen Aktivitäten berechnen. Somit können Aussagen über die thermodynamische Stabilität einzelner Eisenaluminidphasen in Abhängigkeit ihrer Aktivität (bei einer Eisenaktivität von 1 für den Fall der Fe-Sättigung im LBE) und ihres Sauerstoffpartialdrucks getroffen werden. Falls beide Phasen, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (hier wurde die Analyse anhand einer Aluminidphase- $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  betrachtet), existieren, gilt:



Die Massenwirkungsgesetze für die Reaktionen (26 – 27) mit der Annahme, dass Aktivitäten reiner Stoffe immer gleich 1 sind, lauten dann wie folgt:

$$K_{\text{Fe}_2\text{Al}_5} = a_{\text{Fe}}^{-1} a_{\text{Al}}^{-5/2} \quad (28)$$

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = P_{\text{O}_2}^{-1} a_{\text{Al}}^{-4/3} \quad (29)$$

( $P_{\text{O}_2}$ : ist der Sauerstoffpartialdruck, der notwendig ist um das Oxid auszubilden, und wird anhand der Literaturquelle (13) in Co umgerechnet (Gl.31);  $a_{\text{Fe}}=1$  (Sättigung))

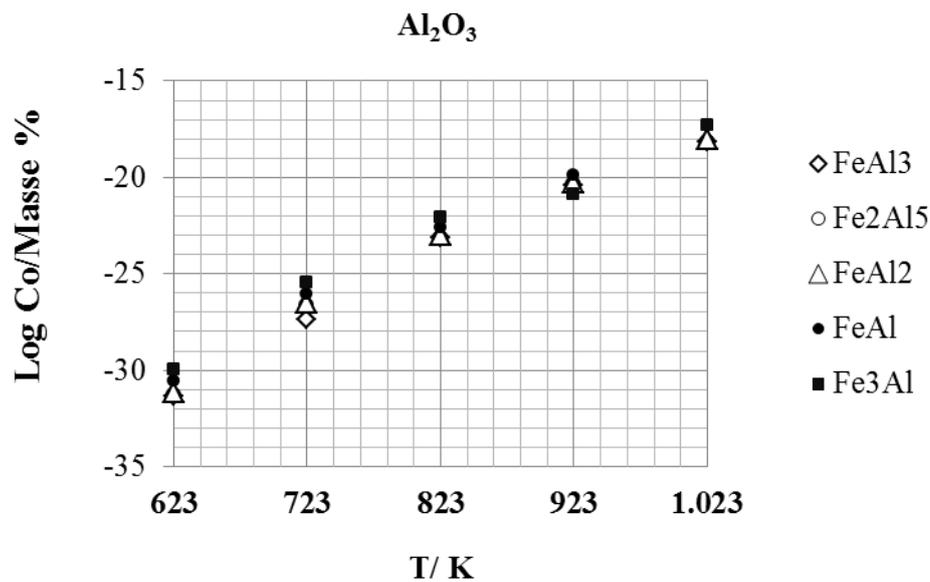
Zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, Sauerstoffpartialdruck und Aluminiumaktivität, die für die gleichzeitige Existenz der drei Phasen notwendig sind. Das Lösen der Gleichungen (28) und (29) für die Aluminiumaktivität führt zum folgenden Ergebnis für den Sauerstoffpartialdruck (13):

$$P_{O_2} = K_{Fe_2Al_5}^{0,53} K_{Al_2O_3}^{-1} \quad (30)$$

$$P_{O_2} = (C_o / \text{Masse}\%)^2 \exp\left(13,558 - \frac{32005}{T/K}\right) \quad (31)$$

Die Gleichung (30) stellt den Gleichgewichtspartialdruck für die  $Al_2O_3$ -Bildung aus  $Fe_2Al_5$  bei Fe-gesättigtem LBE dar. Anhand der Gleichung (30) und (31) kann die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Blei-Wismut-Eutektikum berechnet werden. Die Ergebnisse der berechneten Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Art der gleichzeitig existierenden Phasen sind in Abb. 66 dargestellt.

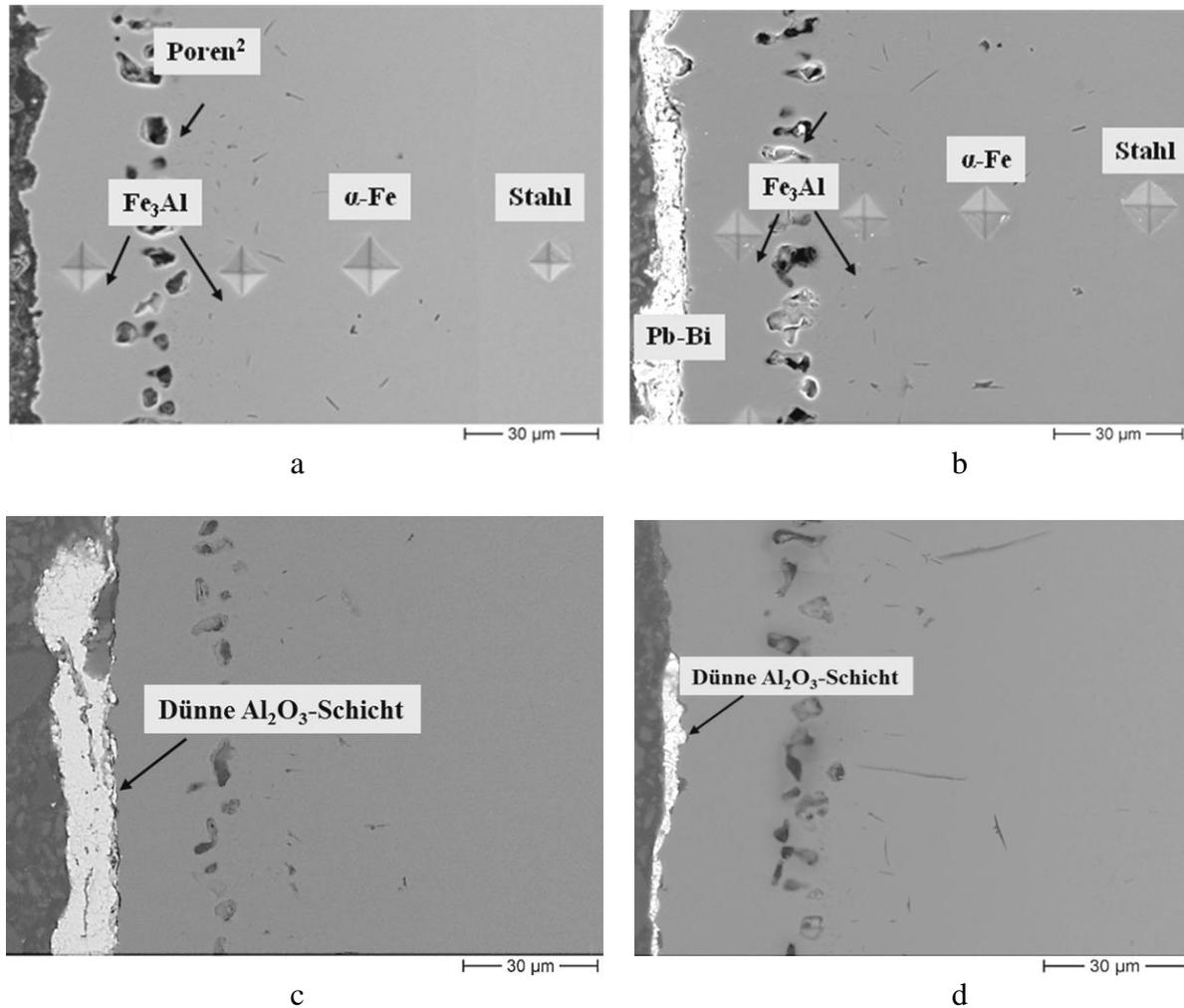
Die Ergebnisse in Abb. 66 zeigen, dass alle Eisenaluminide  $Al_2O_3$  bilden sollten, da die benötigten Sauerstoffkonzentrationen viel niedriger liegen als im CORRIDA-Kreislauf ( $10^{-7}$  Masse %). Dabei wurden keine Unterschiede bei den Oxidationsneigungen zwischen den einzelnen Aluminiden festgestellt. Alle Werte der notwendigen Sauerstoffgehalte liegen nahe beieinander.



**Abb. 66** Thermodynamische Stabilitätsdiagramme für verschiedene Aluminide in Abhängigkeit von Temperatur.

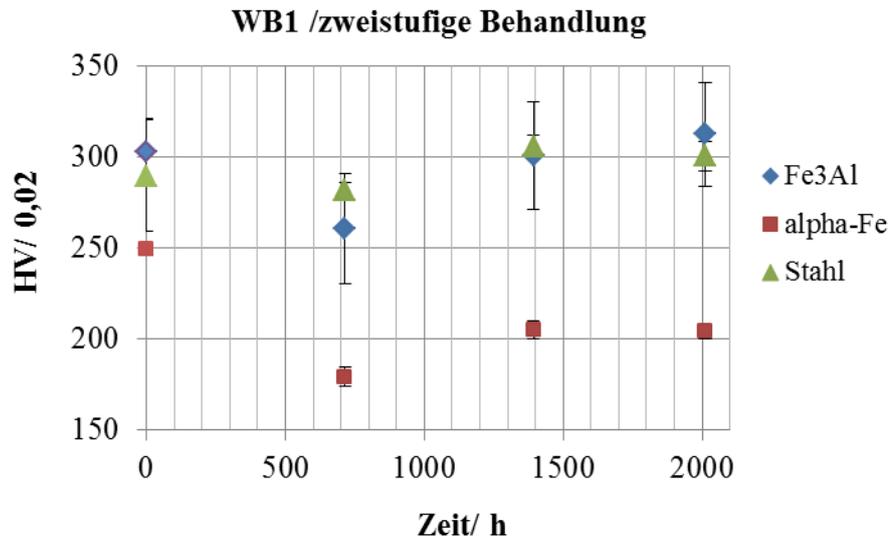
### 5.7 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der zweistufigen Behandlung

Alle Proben zeigten nach verschiedenen Auslagerungszeiten keinen Lösungsangriff oder Eindringen von Flüssigmetall (Abb. 67). Auch wurde keine Veränderung in der Struktur der Legierungsschicht festgestellt. Der Al-Gehalt in der Oberfläche reicht aus, um durch selektive Oxidation eine sehr dünne schützende Al-Oxidschicht zu bilden (Abb. 67 c - d).



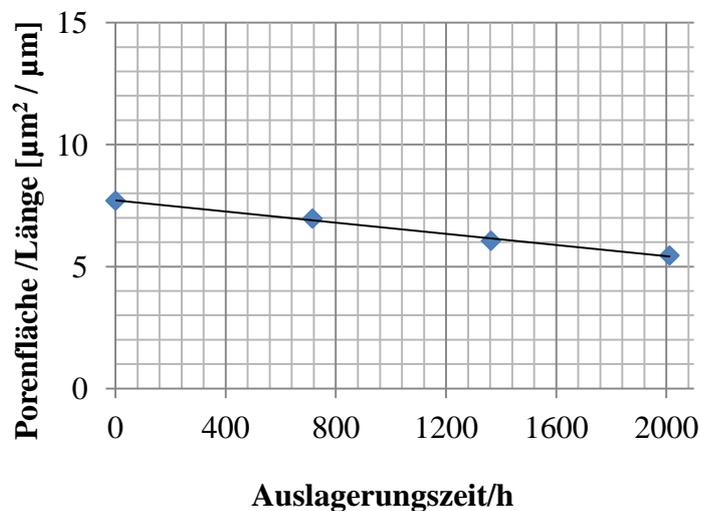
**Abb. 67** WB I-Aluminidschicht: a) Ausgangszustand; b) 715 h; c) 1363 h und d) 2011 h.

Die Mikrohärtigkeit sowohl der einzelnen Aluminide und auch des Stahls während der Auslagerung im Flüssigmetall zeigten eine leichte Reduzierung der Werte nach 715h: beim Stahl (etwa um 4%) und mehr als 30% bei der duktilen  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Phase und beim  $\alpha\text{-Fe}$ -Mischkristall (Abb. 68). Eine weitere Auslagerung führte zu einer Erhöhung der Werte für den  $\alpha\text{-Fe}$ -Mischkristall als auch des Aluminids und des Stahls.



**Abb. 68** Mikrohärteänderungen der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 550°C.

Die Porenfläche zeigt eine Reduzierung mit der Zeit im Flüssigmetall (Abb.69). Nach der kompletten Auslagerungszeit wurde diese um 30 % reduziert.



**Abb. 69** Porenfläche des Porenbandes in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 550°C.

Entsprechend der Arbeit (64) führt die Behandlung der Eisenaluminide mit Al-Gehalt ab 25 at% bei niedrigeren Temperaturen (520°C) zur Reduzierung der Leerstellenkonzentration und Poren. Die Ursache dafür kann vermutlich die Aluminiumdiffusion in der Nähe der Pore sein. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen der Al-Konzentration in der Nähe von Poren nach 715 Stunden der Auslagerung im Flüssigmetall bei 550°C mittels EDX-Analyse durchgeführt. Es wird in Abb.70 gezeigt, dass in der Nähe der Poren eine leichte Al-Anreicherung

(Punkt 4) im Vergleich zum Ausgangszustand stattfindet, wobei es an der Oberfläche eine Tendenz zur Konzentrationserhöhung von Eisen (Punkt 1) und Chrom gibt (Abb. 70). Vermutlich kann man die Cr-Anreicherung als Oxid interpretieren, weil Punkt 2 auch einen  $O_2$ -Peak nachweist. Die Aluminiumanreicherung (Punkt 4) könnte durch die Aluminiumdiffusion (Massentransport in der Nähe der Pore) innerhalb in der  $Fe_3Al$ -Phase verursacht sein. Der Diffusionskoeffizient von Al in der  $Fe_3Al$ -Phase ist  $D_{Al} = 8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei  $550^\circ\text{C}$  (Eisen hat bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  einen geringeren Diffusionskoeffizienten  $D_{Fe} = 2.06 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), (41).

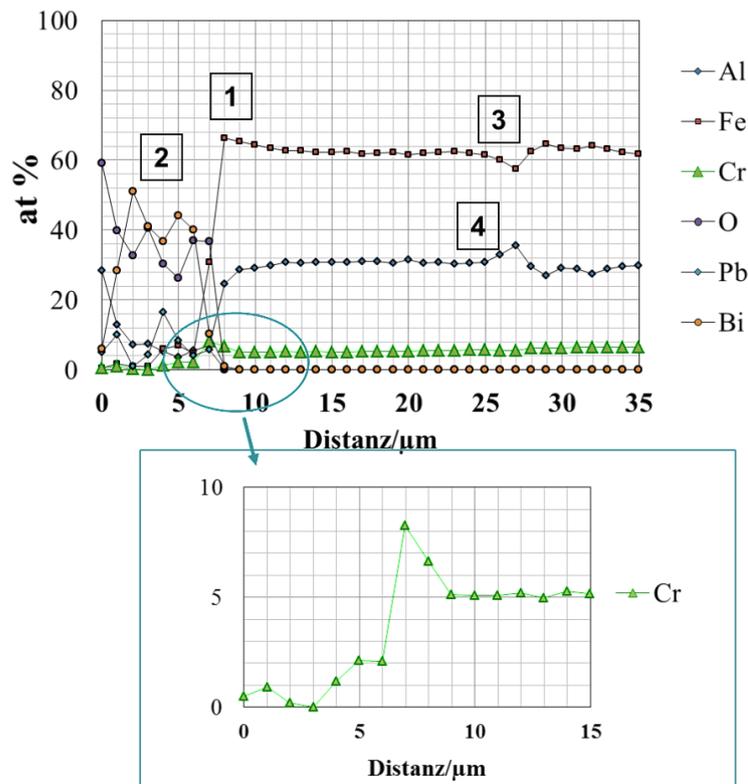
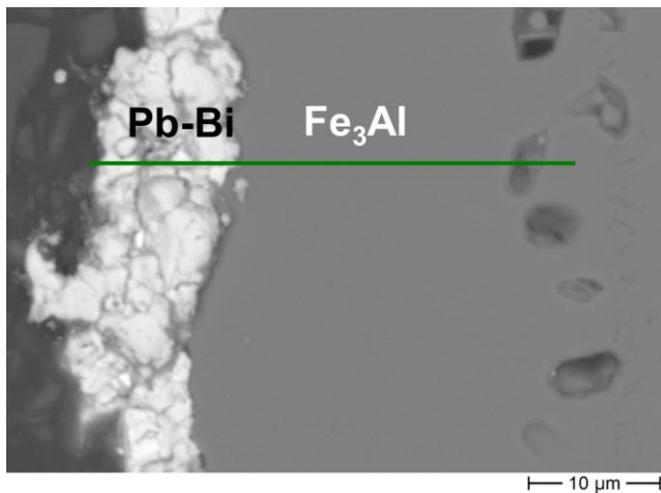
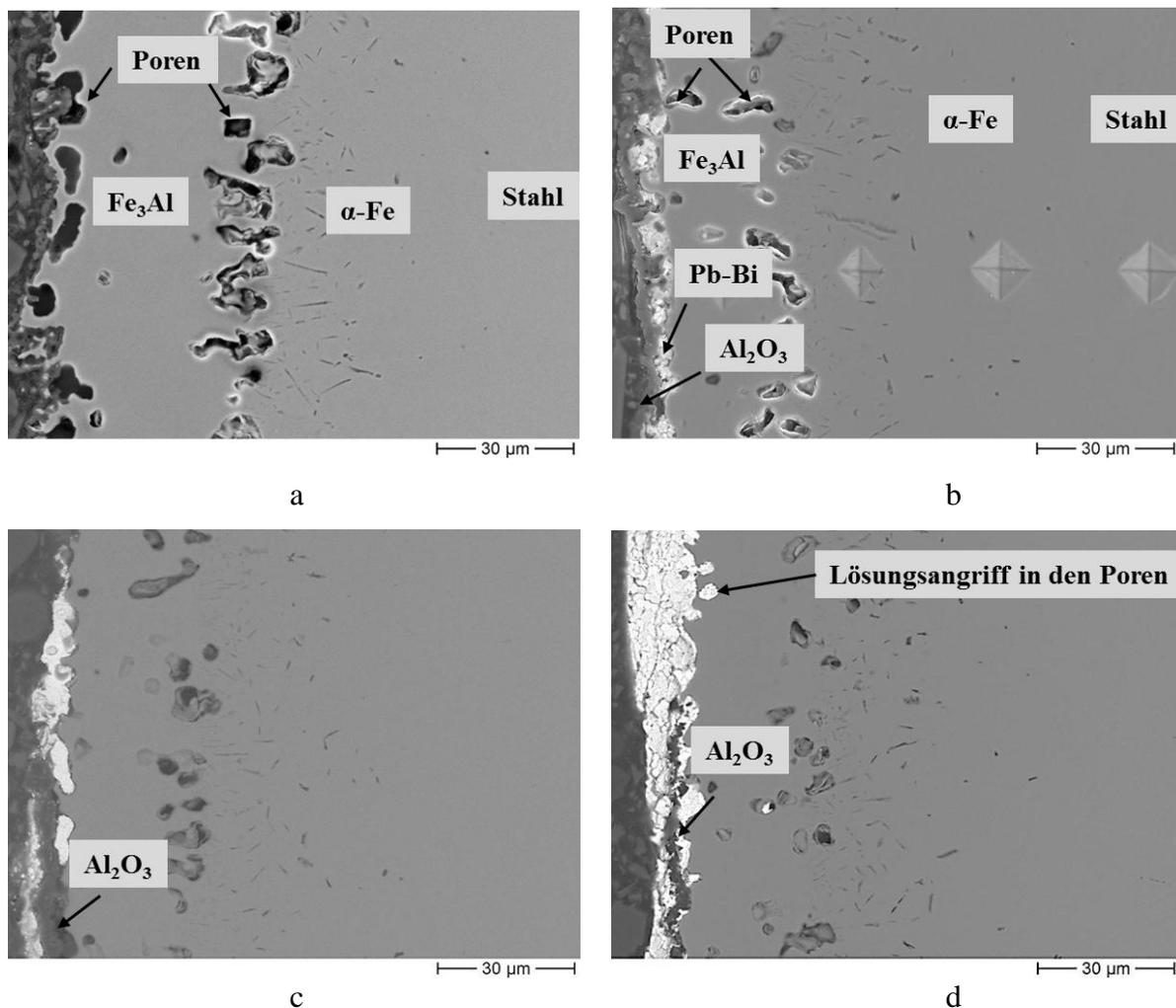


Abb.70 EDX-Analyse von WBI-715h.

## 5.8 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der dreistufigen Behandlung

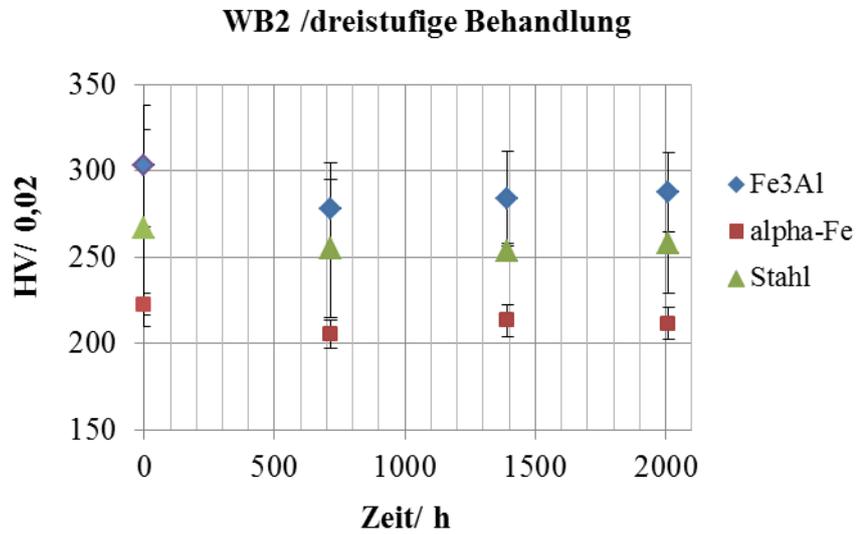
Auch nach der dreistufigen Behandlung wurde keine Veränderungen bei der elementaren Zusammensetzung der Aluminidschicht nachgewiesen. Sowohl an der Material- als auch an der Flüssigmetalloberfläche wurde eine unregelmäßige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachtet, ein dunkler Bereich an der Probenoberfläche (Abb. 71). In den bereits nach der Wärmebehandlung vorhandenen, oberflächennahen Poren<sup>1</sup> hat sich flüssiges Blei-Wismuth ( $\text{PbBi}$ ) eingelagert. Das Flüssigmetalleindringen findet an den Stellen statt, wo vermutlich die Aluminiumoxidschicht durch das Rollen an den Porenspitzen beschädigt wurde (Abb. 71 b – d). Bei längeren Auslagerungszeiten lösten sich die Poren<sup>1</sup> (sie werden mit dem Flüssigmetall komplett geschlossen) fast komplett in der Bleilegierung auf, was durch das Eindringen von Blei in das Material gekennzeichnet ist (Abb. 71 c – d).



**Abb. 71** WB II-Aluminidschicht: a) Ausgangszustand; b) 715 h; c) 1363 h und d) 2011 h.

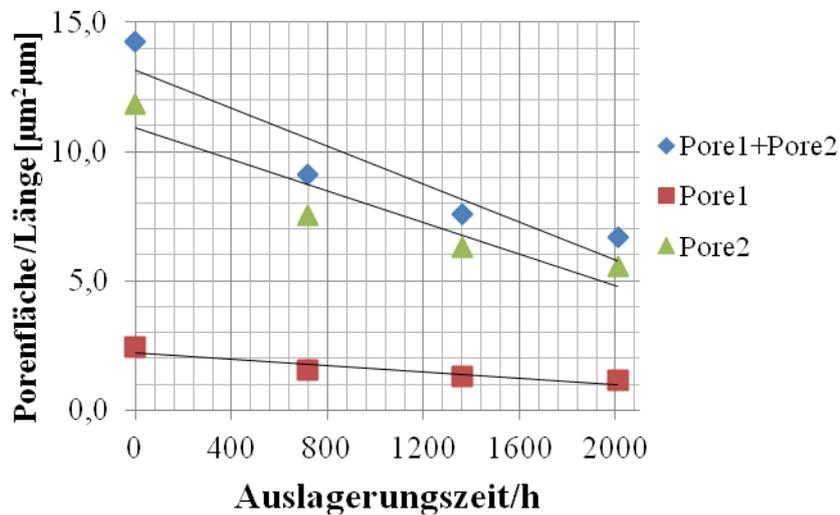
Sowohl Stahl als auch die Aluminide zeigen keine signifikante Entfestigung (Abb. 72).

Die Verringerung der Porenfläche tritt überwiegend durch das Eindringen des Flüssigmetalls in die Poren<sup>1</sup> („Auflösung“) auf (Abb. 73). Es wurden etwa 80 % der Poren<sup>1</sup> nach 2011 h „aufgelöst“ (Abb.71d).



**Abb. 72** Mikrohärteänderungen der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 550°C.

Das Porenband (Poren<sup>2</sup>) reduzierte sich um ca. 40 % (Abb.73).



**Abb. 73** Porenfläche in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 550°C.

### 5.9 Auslagerung der Aluminidschichten im Flüssigmetall nach der einstufigen Behandlung

Die ausgebildete Aluminidschicht nach der einstufigen Behandlung bei 770°C mit 2 Stunden bleibt nach der Auslagerung bei allen Zeiten im Flüssigmetall (Abb. 74) erhalten. Der Korrosionsangriff nach 715 Stunden kann durch das Eindringen entlang der ausgebildeten Rissen, die noch während der Wärmebehandlung entstehen, erklärt werden (Abb. 74b). Signifikante Rissausbildung an der spröderen Phase wurde nach 1363 h beobachtet. Aufgrund fehlender Blei-Wismut-Spuren konnte sie bei der Präparation entstanden sein, dafür spricht die unbeschädigte Al-Oxidschicht (Abb. 74c). Nach längerer Zeit wurde das Al-Oxid in einer Entfernung von der Materialoberfläche im Pb-Bi nachgewiesen (Abb. 74d). Dies kann durch die mechanische Instabilität der Materialoberfläche (Entstehung der Risse in der Aluminidschicht) erklärt werden, die im Weiteren zum Abreißen oder zur Beschädigung der Oxidschicht an dieser Stelle führte. Die Porenfläche bleibt aber konstant und beträgt unter  $0,5 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}$ .

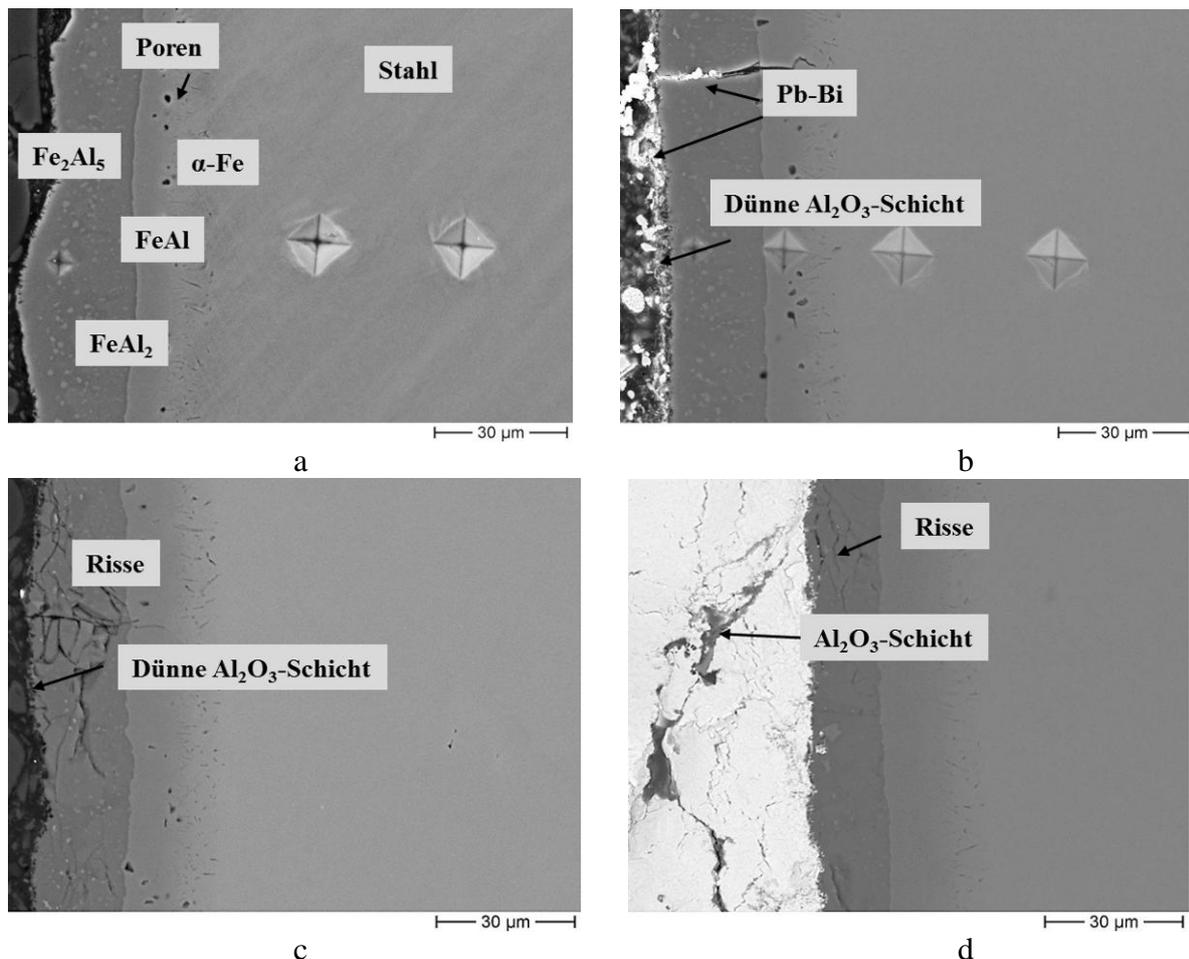
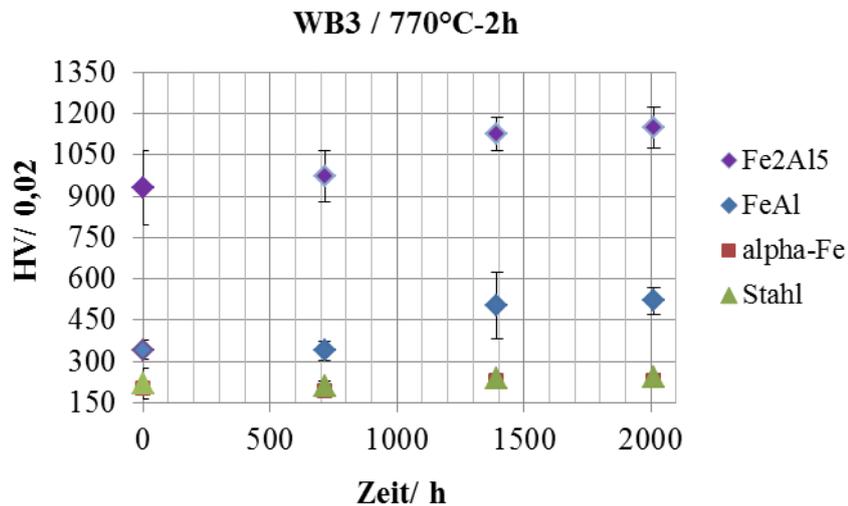


Abb. 74 WB III-Aluminidschicht: a) Ausgangszustand; b) 715 h; c) 1363 h und d) 2011 h.

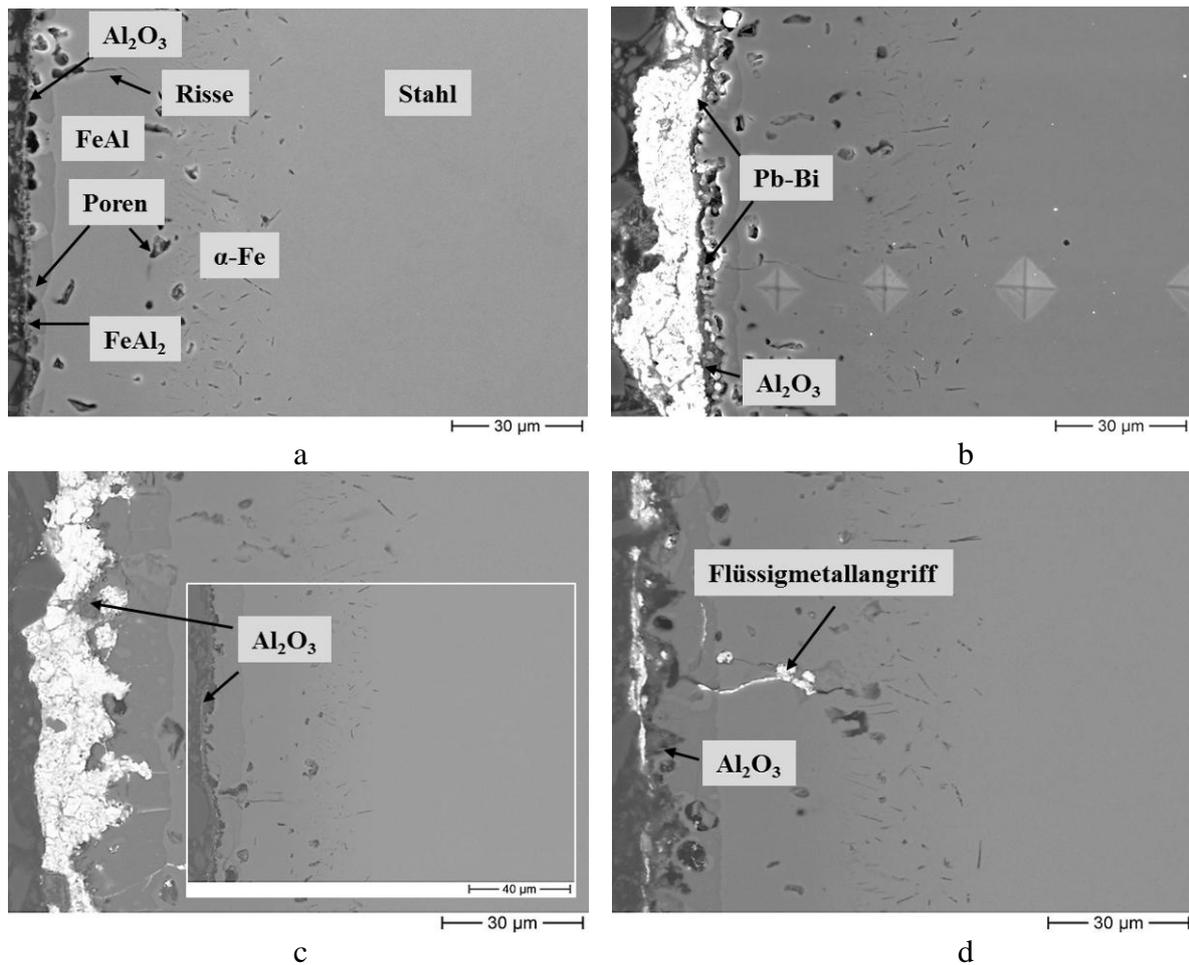
Es wurde eine deutliche Erhöhung der Härte­werte (um ca. 20%) der spröderen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ –Phase nach der Auslagerung bei 1363h und 2011h beobachtet (Abb. 75). Dies stimmt mit dem Nachweis der signifikanten Rissausbildung (die während der Probenpräparation entstanden sind) nach diesen Auslagerungszeiten überein (Abb. 74c-d). Auch die duktile Phase ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) zeigte eine Erhöhung von Härte­werten nach den Auslagerungszeiten von 1363 und 2011 h, bei gleichzeitiger Erhaltung des Härte­zustandes des Mischkristalls und des Stahls (Abb. 75).



**Abb. 75** Mikro­härte­änderungen der einzelnen Phasen in Ab­hän­gig­keit von der Auslagerungszeit bei 550°C.

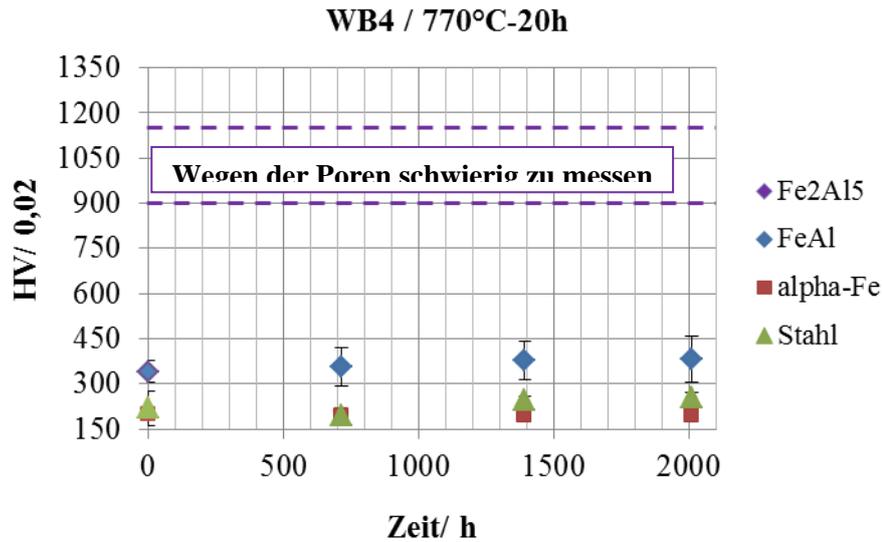
Die Aluminidstruktur bei einstufiger Behandlung bei 770°C-20h zeichnet sich durch geringere Schichtdicken von spröderen Phasen bei gleichzeitig poröser Oberfläche aus. Der Korrosionsangriff kann auch durch das Eindringen von Flüssigmetall bei beschädigter Al-Oxidschicht in die oberflächennähen Poren und in die vorhandenen Risse bei gleichzeitiger Erhaltung der Aluminidstruktur gekennzeichnet sein (Abb. 76 b – d).

Die Ausbildung von Rissen könnte durch Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten einzelner Aluminide erklärt werden. Die spröderen Phasen haben einen Ausdehnungskoeffizient, der bei 550°C etwa um 70 % höher als bei den duktilen Phasen ist (40). Deshalb zeigen duktile Phasen eine geringere Schrumpfung als sprödere Phasen.



**Abb. 76** WB IV-Aluminidschicht: a) Ausgangszustand; b) 715 h; c) 1363 h und d) 2011 h.

Wegen der Schwierigkeiten bei der Mikrohärtebestimmung von spröderen Phasen (zu kleine Dicken für den entsprechenden Vickers-Eindruck) sind die Ergebnisse nur von den duktilen Phasen in Abb. 77 dargestellt. Es findet auch eine leichte Härtung sowohl der Aluminide als auch des Stahls statt.

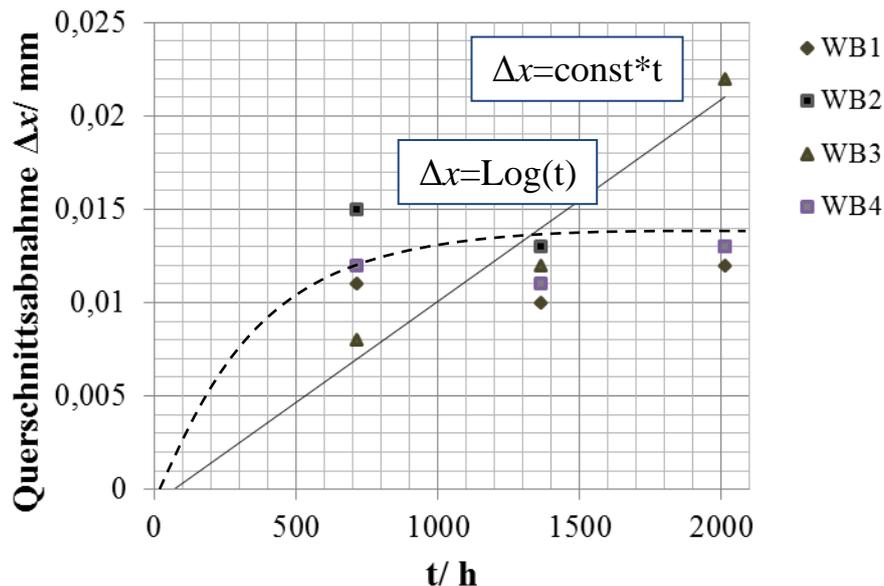


**Abb. 77** Mikrohärteänderungen der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 550°C.

### 5.10 Materialdegradation

Die Materialdegradation durch Korrosion (in unserem Fall als Querschnittsabnahme charakterisiert) wurde durch „Auflösung“ von Poren<sup>1</sup> besonders begünstigt (Abb. 78).

Das Eindringen des Flüssigmetalls durch die Poren<sup>1</sup> kann einem logarithmischen Zeitgesetz des Materialverlusts angenähert werden. Die Bildung von Rissen (die während der der Probenpräparation entstehen) führt zu einem linearen Gesetz des Materialverlusts.



**Abb. 78** Querschnittsabnahme in Abhängigkeit der Aluminidschicht und Auslagerungszeit bei 550°C.

Als Korrosionsrate werden hier zwei Einflussfaktoren diskutiert:

- 1.) Materialverlust durch Oxidation oder Materialauflösung in flüssigen Blei-Wismut und
- 2.) mechanischer Abrieb oder Instabilität der Oberfläche.

Der erste Faktor findet hier kaum statt, da keine Ausbildung von dicken Oxiden oder Materialauflösungsbereichen beobachtet wurde. Fehlende Aluminidauflösung wurde auch mit den thermodynamischen Berechnungen (im Kapitel 5.6) nachgewiesen. Alle Aluminide weisen niedrigere Löslichkeit auf (Abb. 66). Der zweite Faktor hat mehr Bestätigungen gefunden. Deswegen werden wir hier nur die Korrosions-Degradationsrate betrachten. Die maximal geschätzte Degradationsrate beträgt 22  $\mu\text{m}$  nach 2011 Stunden (WB III). Die Korrosionsrate ist um 20 % höher als bei T91-Stahl, ohne Beschichtung (65), wobei die Korrosionsrate analog zum ersten Faktor (hier geht es um signifikante Oxidation) betrachtet wurde. Die niedrigste Korrosionsrate wurde bei der Aluminidschicht nach der WB I nachgewiesen und liefert einen Wert von etwa 12,3  $\mu\text{m}$  nach 2011 Stunden. Wie aus Abb. 78 folgt, weist die Querschnittsabnahme fast gleiche Werte nach allen Auslagerungszeiten auf. Dies kann durch die Porenflächereduzierung im Volumen (dieser führte zur Schrumpfung der Materialoberfläche) oder durch den Abrieb der Materialoberfläche (nach dem Kontakt mit strömendem Blei-Wismut-Eutektikum) erklärt werden.

### 5.11 Diskussion der Korrosionsbeständigkeit der optimierten Aluminidschichten

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sind vier Aluminidschichten bezüglich ihrer Oberflächenbeschaffenheit und des Al-Gehalts untersucht worden.

Alle Aluminidschichten weisen keine Veränderungen der elementaren Zusammensetzung nach der Auslagerung in dem flüssigen Pb-Bi-Eutektikum auf.

Die wesentlichen Korrosionserscheinungen der untersuchten Aluminide sind nur auf die Porosität an der Oberfläche und die Rissneigung in den spröderen Phasen zurückzuführen. Die Anwesenheit der Poren an der Oberfläche begünstigt die Aluminiumoxidausbildung, sowohl nach der Wärmebehandlung als auch bei der Auslagerung im sauerstoffhaltigen Flüssigmetall. Aber nach dem Kontakt zwischen der dünnen Al-Oxidschicht und dem fließenden Flüssigmetall verhalten sich die Poren vermutlich ähnlich wie Spitzen. Die Al-Oxidschicht rollte sich an die Poren-Spitzen und wird abgerissen. Dann löst sie sich von der Metalloberfläche und schwimmt im anhafteten Flüssigmetall.

Die Korrosionsbeanspruchung durch die Risse ist im Vergleich zur Porosität deutlich höher.

Die Risse entstehen oft wegen der weiteren Härtezunahme durch sprödere Phasen oder durch Unterschiede in Ausdehnungskoeffizienten benachbarter Aluminide nach der Auslagerung im Flüssigmetall. Die bei der Wärmebehandlung ausgebildete dünne Al-Oxidschicht reißt an den Stellen, wo die Risse sich ausbilden. Dadurch wird das Eindringen des flüssigen Pb-Bi-Eutektikums in das Material begünstigt.

Auch wurde keine deutlich erkennbare Ausbildung von anderen Oxiden (Spinell, Magnetit etc.) beobachtet. Es liegt an der anwesenden Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche nach der Wärmebehandlung und an der dominierenden Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff und den eingestellten  $O_2$ -Konzentrationsgradient in den Aluminidschichten (ähnlich wie in der Kapitel 3.2), der die Ausbildung dieser Oxide verhindert.

Die beobachtete Verringerung der Fläche von Poren<sup>2</sup> (Porenband zwischen  $Fe_3Al$  und  $\alpha$ -Fe) nach zweistufiger Behandlung konnte durch die weitere Al-Diffusion in die Poren erklärt werden. Dies führte zur Porenheilung. Auch die Reduzierung vom Härtewert bei  $\alpha$ -Fe, kann dadurch erklärt werden, weil die Verringerung von Punktdefekten (oder der Leerstellenkonzentration) in den Aluminiden zur Reduzierung vom Härtewert führt (64).

Nach dreistufiger Behandlung findet keine signifikante Härteveränderung bei gleichzeitiger Porenbandreduktion statt. Der Unterschied zu zweistufiger Behandlung liegt in der vorhandenen geringeren Leerstellenkonzentration, die nach langsamer Abkühlung von 770°C (Vorbehandlungstemperatur) auf 23 °C (im Vergleich zu zweistufiger Behandlung mit Abkühlung von 1050°C auf 23°C) entsteht. Der Einfluss der schnellen Abkühlungsrate auf die Leerstel-

lenkonzentration wurde in (66) nach dem Umschmelzen (bei 1000°C) im Detail untersucht. Dort wurde festgestellt, dass eine höhere Abkühlungsrate zur höheren Leerstellenkonzentration (Ausbildung von Leerstellencluster) durch die Übersättigung mit so genannten „thermischen Leerstellen“ führt.

Als Einsatzschicht für Blei-Wismut Kreisläufe unter Sauerstoffkontrolle eignet sich die duktile Aluminidschicht nach der Vergütung. Diese Schicht besitzt keine Porosität an der Oberfläche als auch keine Neigung zur Ausbildung von Rissen. Der Materialverlust ist 12 µm nach 2011 Stunden. Das tiefer liegende Porenband spielt dabei keine Rolle beim Kontakt zwischen der Probe und dem Flüssigmetall. Im Gegenteil, durch das Porenband wird die Diffusion von Al zur Oberfläche erleichtert. Gleichfalls kann die Möglichkeit der Porenreduktion (Selbstheilung) durch die Aluminiumdiffusion innerhalb von Fe<sub>3</sub>Al-Phase nicht ausgeschlossen werden.

## 6. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit sind binäre Ni-Cr- und ternäre Ni-Cr-Al-Modelllegierungen bezüglich Oxidations- und Auflösungsneigung in der Abhängigkeit vom Cr und Al-Gehalt in flüssigem stehendem Blei unter kontrollierten Bedingungen untersucht worden.

Die Durchführung der lokalen Sauerstoffkontrolle ermöglichte eine deutliche Definierung von physikalisch-chemischen Prozessen auf der Materialoberfläche (Auflösung, Oxidation) während des Experiments. Der Vertrauensbereich der Sauerstoffsonden zeigt in Bezug auf das erwartete elektrochemische Sauerstoffpotential für Pb/PbO eine vielversprechende Genauigkeit, insbesondere da thermoelektrische Effekte in der elektrischen Schaltung durch den Sensor und Voltmeter angemessen berücksichtigt wurden (49). Auch das Einsetzen von binären bzw. ternären Ni-Cr-Modelllegierungen ließ es zu, die wesentlichen Korrosionsmechanismen entsprechend dem Cr-Gehalt und Al-Gehalt beobachten zu können.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich anhand verschiedener Korrosionseffekte in zwei Gruppen unterteilen: die erste Gruppe ist durch die niedrigeren Cr -Gehalte (25-35 Masse%) und die Gruppe zwei durch den höchsten Cr-Gehalt (48 Masse%) gekennzeichnet. Im ersten Fall wurde die Ausbildung von porösen Cr-Oxidschichten nicht direkt an der Materialoberfläche, sondern im anhaftenden Blei beobachtet. Die geringeren Cr-Gehalte können nicht die Ausbildung einer deckenden Cr-Oxidschicht auf der Materialoberfläche gewährleisten. Mittels XPS-Analyse wurde auf der Oberfläche nach der „Voroxidation“ eine höhere NiO-Konzentration im Vergleich zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nachgewiesen. Durch den fortschreitenden Ni-Auflösungsprozess dringt flüssiges Blei in das Material ein und bedingt einen Sauerstoffgradient, in dem der Chromauflösungsvorgang stattfinden kann. Chromatome wandern durch sauerstoffverarmtes Blei zu Stellen, wo die Sauerstoffkonzentration hoch genug ist für die Oxidation. Wenn der Chromgehalt groß genug ist, um die Materialoberfläche vollständig mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nach der „Voroxidation“ zu bedecken, wird der Gesamtprozess in Richtung der Oxidation verschoben. Dies war besonders bei der Verringerung der Auslagerungstemperatur von  $750^\circ\text{C}$  auf  $650^\circ\text{C}$  sehr ausgeprägt. Es wurden keine prinzipiellen Unterschiede im Korrosionsprozess zwischen den binären und ternären Ni-Cr-Modelllegierungen beobachtet. Die Cr-Oxidation wird teilweise durch die Al-Oxidation ersetzt. Aber geringere Al-Gehalte (1-3 Masse%) ermöglichen keine Ausbildung einer deckenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und deshalb kann eine weitere Ni- und Cr-Auflösung stattfinden. Im Gegensatz dazu reichte ein Al-Gehalt von 5 Masse% aus, die Ausbildung einer Oxidmischungsschicht, in einer Entfernung von der Materialoberfläche auszu-

bilden. Die Verringerung der Auslagerungstemperatur hemmte den Nickelauflösungsprozess zusätzlich.

Die Kurzzeit-Experimente lassen leider keine deutlichen Schlüsse auf das Langzeit-Korrosionsverhalten zu. In Abhängigkeit von der Qualität und der Oxidschichtlage können zwei Szenarien ablaufen. In Betracht kommen nur die Oxidschichten, die sich entweder an der Oberfläche oder nur in einer sehr geringen Distanz von der Materialoberfläche ausbilden. Wenn die Oxidschicht dicht ist und sich direkt an der Materialoberfläche bildet, wird sie die Materialoberfläche vor Flüssigmetallangriffen weiter schützen können. Andernfalls begünstigen die vorhandenen Poren in der Schicht und eine gewisse Entfernung von der Materialoberfläche das Flüssigmetalleindringen in das Material, wo Auflösung stattfinden kann. Die resultierende Korrosion kann durch den entsprechenden Mechanismus für geringere Cr-Gehalte (wie im Kapitel 3.5) beschrieben werden.

Für ein besseres Verständnis des Oxidations- und Auflösungsverhaltens der untersuchten Ni-Cr-Legierungen ist es notwendig, sie separat in sauerstoffhaltigem Gas und im Flüssigmetall ohne Sauerstoffzugabe, bei derselben Temperatur zu testen. Daraus können Informationen über das reine Oxidations- und Auflösungsvermögen in Abhängigkeit vom Cr- oder Al-Gehalt gewonnen werden.

Die Ergebnisse können als Grundlage für Beschichtungskonzepte dienen, wobei die Beschichtung höhere Cr-Gehalte haben sollten. Im Falle von Ni-Cr-Stählen lässt sich weiterhin festhalten, dass der Übergang zu höheren Cr-Gehalten ab 48 Masse%, sich sehr positiv auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt. Allerdings sind Legierungen mit so hohen Chromgehalten aufgrund ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften (Versprödung) nicht in nuklearen Reaktoren einsetzbar.

Der zweite Aspekt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Optimierung von Aluminidschichten an der Oberfläche von T91-Stahl, die durch die Wärmebehandlung von Aluminiumschichten entstanden sind. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Aufklärung des Porenbildungsprozesses. Hier wurde die Klassifizierung der Poren entsprechend der Lage, dem Aluminiumverbrauch durch Phasentransformation in den Aluminiden und deren Auswirkung auf die Volumenänderung der Schicht durchgeführt. Die Wärmebehandlung bei Temperaturen höher als der Schmelzpunkt von Aluminium führte zur Ausbildung von zwei Arten von Poren: Poren<sup>1</sup>, an der Oberfläche der Aluminidschicht, und Poren<sup>2</sup>, tief im Aluminidvolumen. Es wurde festgestellt, dass die Ausbildung von bestimmten Poren von der ausgebildeten Aluminidschicht abhängt. Wenn die Aluminidschicht überwiegend aus

den duktilen Phasen wie FeAl oder Fe<sub>3</sub>Al besteht, bilden sich Poren<sup>2</sup> und sind in Form eines Bandes an der Grenze zwischen Fe<sub>3</sub>Al und  $\alpha$ -Fe im Materialvolumen angeordnet. Diese Poren werden durch die zahlreichen Phasentransformationen in der Kontaktstelle zwischen der Al-Schmelze und dem Stahl erklärt, wo beim Übergang von einer weniger dichteren Phase in eine dichtere Phase Leerstellen entstehen.

Die Poren<sup>1</sup> an der Oberfläche entstehen durch zwei verschiedene Faktoren: 1) Kirkendall-Effekt, dem Unterschied in den Diffusionsströmen von Fe und Al oder 2) Al-Oxidation. Im Gegensatz zu den Poren<sup>2</sup>, treten diese Poren nach der Phasenumwandlung zwischen den zwei spröderen Phasen der Aluminidschicht auf, besitzen kleineres Volumen als die Poren<sup>2</sup> und haben keine geordnete Verteilung.

Zudem wurde die Korrosionsbeständigkeit der Aluminidschichten in Abhängigkeit von der Höhe des Aluminiumgehalts in den Eisenaluminidschichten (entstehenden Phasen) bei gleichzeitiger Porenanwesenheit und ihrer Verteilung in der Aluminidschicht untersucht.

Die Anwesenheit der Poren<sup>1</sup> und der spröderen Phasen (mit hohem Al-Gehalt) führten oft zum Versagen, weil Flüssigmetall in die Poren oder entstehenden Risse der spröderen Phasen eindrang. Im Allgemeinen zeigten sich alle Aluminide korrosionsbeständig gegen Auflösung im flüssigen Metall.

Aus den erarbeiteten Ergebnissen folgt, dass zum Erhalt der Korrosionsbeständigkeit der Aluminidschicht, sowohl bei der Wärmebehandlung auf die entstehende Aluminidstruktur geachtet werden sollte, als auch auf die Prozesse, die hier ablaufen. Von besonderem Interesse bleiben die duktilen Phasen, bei denen das tief liegende Porenband keine Anfälligkeit zum Korrosionsangriff durch anhaftendes Flüssigmetall zeigte.

## Literatur

1. **C. Rubbia, J. Rubio, S. Buono, F. Carminati**, "Conceptual Design of a Fast Neutron Operated High Power Energy Amplifier", CERN/AT/95-44 (ET), 1995.
2. **G. Y. Lai**, "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys", ASM Int., Materials Park, OH, 1990, S. 185-197
3. **I. V. Gorynin, G. P. Karzov, V. G. Markov, V. A. Yakovlev** "Structural materials for atomic reactors with liquid metal heat-transfer agents in the form of lead or lead-bismuth alloy", Metal Science and Heat Treatment, 1999, S. 384-388.
4. **J. Zhang**, "A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth", Corrosion Science. 2009, Bd. 51, S. 1207-1227.
5. **G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov** "Temperature effect on the corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth", J. Nucl. Mater, 2002, Bd. 301, S. 23-27.
6. **C. Schroer, A. Skrypnik, O. Wedemeyer, J. Konys**, "Oxidation and dissolution of iron in flowing lead-bismuth eutectic at 450 °C", Corrosion Science, 2012, Bd. 61, 63-71.
7. **V. P. Tsisar, V. N. Fedirko, O. I. Yeliseyeva**, "Corrosion resistance of steels and armco-Fe in lead melt saturated by oxygen at 550°C", Voprosy atomnoi nauki. Harkov, 2007. Bd. N°2, S. 155-159.
8. **C. Schroer, J. Konys**, "Quantification of the Long-Term Performance of Steels T91 and 316L in Oxygen-Containing Flowing Lead-Bismuth Eutectic at 550°C", at 17th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE17), Brussels, Belgium, July 12-16, 2009.
9. **Landolt-Börnstein**, „Phasengleichgewichte, kristallographische“, Springer Verlag, 1998. Neue Serie, Band 5b.
10. **K. Hauffe**, „Oxidation von Metallen und Metallegierungen“, Springer Verlag, 1956, S.260
11. **I. Ali-Khan**, "Material behaviour and Physical Chemistry in Liquid Mtal Systems", New York : ed.by H.U.Borgstedt, Plenum Press, 1982. S. 243.
12. **G. M. Griaznov et al.**, "Material science of liquid metal systems of thermonuclear reactors", Energoatomizdat, Moscow, 1989. S. 33.
13. **C. Schroer, J. Konys**, "Physical Chemistry of Corrosion and Oxygen Control in Liquid Lead and Lead-Bismuth Eutectic", Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7364, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe Germany, 2007, S. 42.
14. **O. J. Kleppa, J. A. Weil**, "The Solubility of Copper in Liquid Lead below 950°C", J. Amer. Chem. Soc.73, Bd. 10, 1951, S. 4848-4850.

15. **T. Alden, D. A. Stevenson, J. Wulff**, “*Solubility of Nickel and Chromium in Molten Lead*” Trans.Met.Soc. AIME, Bd. 218, (2), 1958, S. 15-17.
16. **J. R. Weeks, A. J. Romano**. Liquidus Curves and Corrosion of Fe, Ti, Zr and Cu in Liquid Bi-Pb Alloys. Corrosion-NACE 25, Bd. 3, 1969, S. 131-136.
17. **G. Rosenblatt, J. R. Wilson**, “*The Solubilities of Several Transition Metals in Liquid Lead-Bismuth Eutectic*” In: “Corrosion by Liquid Metals.” Eds. J. E. Draley and J. R. Weeks, 1970, New York, London:Plenum Press, S. 469-477.
18. **A. J. Romano, C. J. Klamut, D. H. Gurinsky**, “*Investigation of container materials for Bi and Pb alloys (Part 1)*”, Thermal convection Loops, Brookhaven National Laboratory Bd. 811, 1963, S. 24.
19. **R. C. Asher, D. Davies, S. A. Beetham**, “*Some observations on the compatibility of structural materials with molten lead*”, Corrosion Science, Vol.17, 1977, S. 545-557.
20. **A. Weisenburger, M. Del Giacco, A. Jianu, G. Müller**, “*Compatibility of different steels and alloys with lead and LBE up to 750°C*”, OECD Nuclear Energy Agency – International Workshop on Technology and components of accelerator driven system, Karlsruhe, 2010.
21. **R. Ganesan, T. Gnanasekaran, R. S. Srinivasa**, “*Diffusivity, activity and solubility of oxygen in liquid lead and lead-bismuth eutectic alloy by electrochemical methods*”, J. Nucl. Mater. Bd. 349, (1-2), 2006, S. 133-149.
22. **G. Benamarti, V. Imbeni, C. Martini, G. Palombarini**, “*Behaviour of materials for accelerator driven systems in stagnant molten lead*”, J. Nucl. Mater. Bd. 279, 2000, S. 308-316.
23. **S. Buono, A. Catinaccio, C. Rubbia**, “*A Tungsten-Rhenium Alloys as a Beam Window Material for the Energy Amplifier*”, Cern: European Organisation for Nuclear Research, 1996. Report number, NOTE-96-024. .
24. **G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann**, “*Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels*”, J. Nucl. Mat. Bd. 278, 2000, S. 85-95.
25. **Y. Kurata, M. Futukawa, S. Saito**, “*Corrosion behavior of steels in liquid lead-bismuth with low oxygen concentrations*”, J. Nucl. Mat. Bd. 373 [1], 2008, S. 164-178.
26. **E. Yamaki, K. Ginestar, and L. Martinelli**, “*Dissolution mechanism of 316L in lead-bismuth eutectic at 500°C*”, Corrosion Science, Bd. 53 (10), 2011, S. 3075.
27. **L. Soler, F. J. Martín, F. Hernández and D. Gómez-Briceño**, “*Corrosion of stainless steels in lead–bismuth eutectic up to 600 °C*”, J. Nucl. Mat. , 2004, Bd. 335 (2), S. 174-179.
28. **O. Yeliseyeva, V. Tsisar**, “*Kinetic Features of Iron Oxidation in Liquid Lead Saturated with Oxygen Below and Above the Chaudron Point (570°C)*”, Oxidation of Metals, Bd. 70, 2008, S. 213-227.

29. **H. G. Michel Jakobs, R. Schmidt-Fetzer**, “Phase behavior and thermodynamic properties in the system Fe-Al” CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Bd. 33, 2009, S. 170-178.
30. **G. Müller**, „Korrosionsverhalten von Stählen in flüssigem Blei nach Behandlung mit hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen“, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6422, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe Germany, 2003, S. 95.
31. **G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, V. Engelko, A. Andreev, O. Kovaljov**, Proc 11th Conf. High Power Part.Beams. 1996. S. 809.
32. **G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß**, Surface and Coating Technology. 1998. Bd. 43, S. 108-109.
33. **A. Heinzl**, „Korrosionsverhalten von Stählen in sauerstoffbeladenem, flüssigem Pb55,5%Bi unter Berücksichtigung von Oberflächenmodifikation“, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6823, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe Germany, 2003, S. 96.
34. **H. Glasbrenner, J. Konys, K. Stein-Fechner, O. Wedemeyer**, “Comparison of microstructure and formation of intermetallic phase on F82H-mod. and MANET II”, J. Nucl. Mat. 1998, S. 258-263.
35. **G. Eggeler**, “Untersuchungen zum feueraluminieren von niedriglegiertem Stahl“, Dissertation, Technische Universität Erlangen-Nürnberg, 1985, S. 108.
36. **I. Zerner**, „Prozessstabilisierung und Ergebnisse für das Laserstrahlfügen von Aluminium-Stahl-Verbindungen“, Dissertation, Bremen: Stahltechnik, BIAS Verlag, 2002, S. 123
37. **K. Stein-Fechner, J. Konys, H. Glasbrenner**, “Influence of HIP treatment on aluminised ferritic-martensitic steels”, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6353, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe Germany.
38. **K. Bhanumurthy, W. Krauss and J. Konys**, “Solid state diffusion reaction and formation of intermetallic phases in Fe-Al system”, not published: Kontakt zum Quelle: <[www.iam.kit.edu/wpt/467.php](http://www.iam.kit.edu/wpt/467.php)>.
- 39 **J. Konys et. al.**, “Comparison of corrosion behavior of bare and hot-dip coated EUROFER steel in flowing Pb-17Li” J. Nucl. Mat, Bd. 367-370, 2007, S. 1144-1149.
40. **V. R. Ryabov**, “Aluminizing of Steel”. Moscow : Metallurgiya Publishers, 1973, Translated from Russian, published by Amerind Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi, 1985, S. 193.
41. **L. Yajiang, W. Juan, Y. Yansheng and M. Haijun**, “Diffusivity of Al and Fe near the diffusion bonding interface of Fe<sub>3</sub>Al with low carbon steel” Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, February 2005, S. 69–74.

42. **G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche**, “*Zum Angriff von Aluminiumschmelzen auf niedriglegierten Stahl*“, Werkstoffe und Korrosion, Bd. 38, 1987, S. 351-356.
43. **V. N. Yeremenko, Ya. V. Natanzon, V. I. Dybkov**, “*The effect of dissolution on the growth of the Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> interlayer in the solid iron-liquid aluminium system*“, Journal of material science, Bd. 16, 1981, S.1 748-1756.
44. **T. B. Massalski u. a.**, “*Binary Alloy Phase Diagrams*”: ASM Int., Materials, 2ed, 1990.
45. **A. Bouayad, Ch. Gerometta, A. Belkebir, A. Ambari**, “*Kinetik interaction between solid iron and molten aluminium*“, Material science and Engineering, Bd. A 363, 2003, S. 53-61.
46. **H. Gao, Y. He, P. i Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang, C. Liu**, “*Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis. Intermetallics*“, Bd. 17, 2009, S. 1041–1046.
47. **C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini**, “*Compatibility tests on steel in molten lead and lead-bismuth*“, J. Nucl. Mat., Bd. 296, 2001, S. 243.
48. **N. Gusak, P. Kendall**, “*The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature*“, Proc. Phys. Soc., 72, No. 5, Bd. 898, 1958, S. 18.
49. **C. Schroer, O. Wedemeyer, J. Konys**, “*Aspects of minimizing steel corrosion in liquid lead-alloys by addition of oxygen*“, in: 18<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Engineering (ICONE18) , American Society of Mechanical Engineers (ASME), Xi'an, China, 2010: Paper No. ICONE 18-29726.
50. **Wan Azelee Wan Abu Bakar, Mohd Yusuf Othman, Rusmidah Ali, Ching Kuan Yong**, “*Nickel Oxide Based Supported Catalysts for the In-situ Reactions of Methanation and Desulfurization in the Removal of Sour Gases from Simulated Natural Gas*“, Catal Lett., Bd. 128, 2009, S. 127-136.
51. **M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson and N. S. McIntyre**, “*X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds*“, Surf. Interface Anal., Bd. 36, 2004, S. 1550-1563.
52. **H. W. Bancroft, Nesbitt á D. Legrand á G. M.**, “*Interpretation of Ni<sub>2p</sub> XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators*“, Phys Chem Minerals. Springer-Verlag, Bd. 27, 2000, S. 357-366.
53. **Sanjay V. Kagwade, Clive R. Clayton and Gary P. Halada**, “*Causes and prevention of photochemical reduction of hexavalent chromium during x-ray photoelectron spectroscopy*“, Surf. Interface Anal. Bd. 31, 2001, S. 442-447.
54. **R. A. Rapp, K. S. Gotto**, in: **J. Braunstein, J. R. Selman (Eds.)**, „*Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts I.*“ Electrochem. soc., Pennington, NJ, 1981, S. 159.

55. **A. Weisenburger, C. Schroer, A. Jianu, A. Heinzl, J. Konys, H. Steiner, G. Müller, C. Fazio and etc.**, “*Long term corrosion on T91 and AISI 316L steel in flowing lead alloy and corrosion protection barrier development: Experiments and models*” *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 415, 2011, S. 260-269.
56. **A. S. Khanna**, “*Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*”, ASM International 2002. ISBN10: 087170-762-4.
57. **R. Böck**, „*Aluminiumabscheidung aus haloaluminathaltigen ionischen Flüssigkeiten*“, *Galvanotechnik*, 2010, Bd. 8, S. 1745-1756.
58. **C. Schroer, Z. Voß, N. Novotny, J. Konys**, „*Quantification of the Degradation of Steels Exposed to Liquid Lead-Bismuth Eutectic*“, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7224*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe Germany, 2006, S. 23.
59. **W. Pitsch**, „*Martensitumwandlung Grundlagen der Wärmebehandlung von Stahl*“, Verlag Stahleisen Düsseldorf, 1976, S. 79-91
60. **V. Schloß**, „*Martensitische Umwandlung und Ermüdung austenitischer Edelstähle, Gefügeveränderungen und Möglichkeiten der Früherkennung von Ermüdungsschädigungen*“, Dissertation TU Freiburg, 2001.
61. **M. Palm**, „*Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al based alloys*“, *Intermetallics*: Bd.13, 2005, S. 1286-1295
62. **M. Salamon, H. Mehrer**, “*Interdiffusion, Kirkendall effect, and Al self-diffusion in iron–aluminium alloys*”, *Zeitschrift für Metallkunde*: Vol. 96, No. 1, 2005, S. 4-16
63. **G. Benamati, P. Buttol, A. Casagrande and C. Fazio**, “*Effects of heat treatment and cooling rate on microstructural and mechanical characteristics of aluminide coatings on MANET steel*” *J. Nucl. Mat.*, Bd. 230 (3), 1996, S. 214-218.
64. **F. Lukáč et al.**, “*Vacancy-induced hardening in Fe-Al alloys*”, in: 16<sup>th</sup> International Conference on Positron Annihilation (ICPA-16), *Journal Physics: Conference Series* 443 (2013) 012025, S. 1-4.
65. **C. Schroer, O. Wedemeyer, and J. Konys**, “*Compatibility of Ferritic/Martensitic Steels With Flowing Lead-Bismuth Eutectic at 450°–550°C and 10<sup>-6</sup> Mass% Dissolved Oxygen*“, *Nuclear Engineering and Design*, Bd. 241, 2011 (12), S. 4913-4923.
66. **K. Yoshimi, S. Hanada, T. Haraguchi, T. Itoi and A. Inoue**, “*Nanoporous surface of FeAl formed by vacancy clustering*”, *Material Transactions*, Bd.43, No 11, 2002, S. 2897-2902.

## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Oliver Kraft für die Übernahme des Hauptreferats meiner Doktorarbeit.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens mit wertvollen Hinweisen bei der Planung und Aufbau von wissenschaftlicher Arbeit und für die Aufnahme in seinem Institut IAM-WPT (ehemaliges Institut für Materialforschung III) bin ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Haußelt dankbar.

Besonders und herzlich danke ich Herrn Dr. Jürgen Konys für die Möglichkeit in seiner Abteilung Korrosion zu arbeiten, wo ich mich nicht nur wissenschaftlich als auch menschlich gut betreut fühlte.

Auch besonders möchte ich meinen Betreuer Dr. Carsten Schroer danken, der mir sehr viel Geduld entgegen brachte und mit wertvollen Ratschlägen für das Gelingen der Arbeit sorgte.

Des Weiteren gilt meiner großer Dank an die Frauen: Heidi Hagel (auch besonderes für das Korrekturlesen), Karin Seitz und Jana Herzog, für die beste administrative Unterstützung.

Dem GETMAT-Projekt danke ich für die finanzielle Unterstützung und Möglichkeit die Fortbildungsseminare zu besuchen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Materialien und Energiespeichersysteme, vor allem Frau Dipl. Ing Vanessa Trouillet und Herr Dr. Michael Bruns für die Durchführung und Auswertung der XPS-Analysen.

Mein Dank richtet sich auch an Herr Dr. Wolfgang Krauss, Herr Dr. Juri Stuckert und ihr Team.

Auch danke ich mich bei Herr Dr. Tsisar für die interessante Diskussion über grundlegende Fragen der Flüssigmetallkorrosion, bei Herr Prof. K. Bhanumurthy für die Aufklärung der Grundlagen der Ausbildung von Intermetalliden und bei Herr Dr. Zhiqiang Zhu für eine menschliche und wissenschaftliche Unterstützung bei der Diskussion von unklaren Ergebnissen.

Anschließend möchte ich mich bei Herr Dipl. Ing. Olaf Wedemeyer für die Bereitstellung von automatisierter Sauerstoffzugabe in meiner Apparatur und bei Herr Josef Nowotny für die Hilfe bei der präzisen Optimierung meiner Probenhalterung und für die technische Unterstützung meiner Versuchsanlage bedanken.

Ganz besonders danken muss ich aber meiner Ehegattin und meinen Kindern, die mich stets bestärkt haben, wenn ich an mir gezweifelt habe.

## Publikationsliste

- 05-08.12.2011 Workshop-494.WE-Heraues-Seminar“Innovative Nuclear Power in a Closed Fuel Cycle Scenario, Physikzentrum Bad Honnef (Deutschland), Posterpräsentation
- 11-15.06.2012 International School on **M**aterials **U**nder **E**xtr<sup>e</sup>m<sup>e</sup> **C**onditions (MUNECO), Madrid (Spanien), Posterpresentation
- 09-13.09.2012 EUROCORR 2012 - The European Corrosion Congress in Istanbul (Turkei), oral presentation/ Paper
- 12-13.12.2012 2nd Japanese-German Workshop on Energy Materials Science, KIT (Deutschland), oral presentation