

Materialwissenschaftliche Aspekte der Methanersetzung in flüssigem Zinn

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc. Thomas Michael Emmerich
aus Gelsenkirchen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Anton Möslang

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2018

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die hier vorliegende Dissertation mit dem eingereichten und genehmigten Prüfungsexemplar der Doktorarbeit übereinstimmt.

Karlsruhe, den 17.08.2018

Thomas Emmerich

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei Herrn Prof. Thomas Wetzels für seine Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit bedanken. Herrn Prof. Anton Möslang danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Jürgen Konys und Herrn Dr. Carsten Schroer danke ich, dass sie mir die Möglichkeit zur Promotion in der Abteilung Korrosion geboten haben. Dabei gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. Carsten Schroer, für die direkte Betreuung meiner Arbeit, die vielen umfangreichen Diskussionen und Gedankenanstöße.

Bei Herrn Dr. Valentyn Tsisar und Frau Adeline Durand möchte ich mich für die Unterstützung bei den zusätzlichen Korrosionsversuchen bedanken.

Für die PVD-Beschichtung meiner Proben bin ich Herrn Dr. Michael Stüber und seiner Arbeitsgruppe sehr verbunden. Dankbar bin ich auch Herrn Dr. Holger Geßwein und Frau Christina Odemer für die durchgeführten XRD-Analysen.

Ferner möchte ich mich bei den Herren Jürgen Moch, Josef Novotny, Alexandr Skrypnik, Friedrich Wacker und Olaf Wedemeyer ganz herzlich bedanken, für die technische Unterstützung und ihren Ratschlägen hinsichtlich Mess-, Vakuum- und Anlagentechnik. Mein Dank gilt auch Frau Julia Lorenz für die galvanischen Beschichtungen der verwendeten Dichtringe.

Den Kollegen der Abteilung IAM-AWP Korrosion möchte ich im Allgemeinen für die gute Zusammenarbeit und freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Dies gilt ebenfalls für meine neuen Arbeitskollegen der Abteilung IAM-WBM Werkstoffmechanik 2, in der ich meine Arbeit vollendet habe.

Abschließend möchte ich noch ganz herzlich meiner Familie danken, für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Geduld mit mir.

Karlsruhe, im Sommer 2018

Thomas Emmerich

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	5
2 Grundlagen	8
2.1 Thermodynamische Grundlagen	8
2.2 Stofftransport.....	11
3 Stand der Technik	13
3.1 Korrosion durch flüssiges Zinn	13
3.2 Materialschädigung durch Wasserstoff und Kohlenstoff.....	16
3.3 Prozesse zur Schutzschichterzeugung	17
3.3.1 Thermochemisches Oxidwachstum	17
3.3.2 Thermochemisches Nitridwachstum	18
3.3.3 Thermochemisches Karbidwachstum.....	19
3.3.4 Physical Vapor Deposition.....	21
3.4 Separationsmembranen.....	22
3.5 Elektrochemischer Kohlenstoffsensor	25
3.5.1 Funktionsprinzip	25
3.5.2 Elektrolyt.....	28
3.6 Analysemethoden.....	30
3.6.1 Analyse von Feststoffen	30
3.6.2 Analyse von Gasen	33
4 Theoretische Betrachtung des TDM-Prozesses	35
5 Versuchsdurchführung	39
5.1 Probenmaterial.....	39
5.2 Erzeugung der Korrosionsschutzschichten.....	40
5.2.1 Anlagenaufbau für thermochemisches Schichtwachstum	40
5.2.2 Niederdruckaufkohlen	41
5.2.3 Nitrierung.....	46
5.2.4 Oxidation	51
5.2.5 Beschichtung mittels PVD	54
5.3 Aufbau und Durchführung der Korrosionsversuche	55
5.3.1 Rohrproben	55
5.3.2 Charakterisierung des Korrosionssystems der Rohrproben	59
5.3.3 Zylinderproben	65
5.3.4 Charakterisierung des Korrosionssystems der Zylinderproben	67
5.3.5 Plättchenproben	71
5.3.6 Charakterisierung des Korrosionssystems der Plättchenproben	72
5.4 Permeationsmessungen und Kohlenstoffsensortest.....	72
5.4.1 Anlagenaufbau für Permeationsmessungen und Kohlenstoffsensortest... ..	72
5.4.2 Versuchsdurchführung Wasserstoffpermeation	75

5.4.3 Versuchsdurchführung Kohlenstoffpermeation	77
5.4.4 Versuchsdurchführung Kohlenstoffsensortest.....	79
5.5 Charakterisierung der Analysetechniken	80
6 Ergebnisse und Diskussion	82
6.1 Korrosionsversuche in flüssigem Zinn.....	82
6.1.1 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus Eisen	82
6.1.2 Korrosionsversuche an Rohrproben aus 1.4301 und 1.4571.....	86
6.1.3 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus 1.4571	91
6.1.4 Korrosionsversuche an Rohrproben aus 2.4650 und 2.4663.....	97
6.1.5 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus 2.4663.....	106
6.2 Analyse der Korrosionsprozesse	110
6.2.1 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Korrosion.....	110
6.2.2 Selektives Entfernen von Nickel.....	115
6.2.3 Wachstum von Stannidschichten.....	119
6.2.4 Ursachen der Stannidschäden.....	121
6.3 Test der Schutzschichten in flüssigem Zinn	122
6.3.1 Oxidierte Randschichten	122
6.3.2 Nitrierte Randschichten	123
6.3.3 PVD-beschichtete Proben	124
6.3.4 Bewertung der Schichtbeständigkeit und Schutzwirkung.....	125
6.4 Wasserstoffpermeation.....	128
6.4.1 Beobachtung und Fehleranalyse der Wasserstoffpermeation	128
6.4.2 Berechnete Wasserstoffpermeabilität von Fe- und Ni-Membranen	135
6.5 Kohlenstoffpermeation	137
6.5.1 Versuche zur Messung von Kohlenstoffpermeation.....	137
6.5.2 Auswertung der gemessenen Kohlenstoffpermeation	138
6.6 Test der Kohlenstoffsensoren.....	141
6.6.1 Messwerte der Kohlenstoffsensortests	141
6.6.2 Diskussion der Sensormesswerte.....	145
7 Schlussfolgerung und Ausblick.....	148
7.1 Schlussfolgerung.....	148
7.2 Ausblick.....	150
Literaturverzeichnis.....	152

Nomenklatur

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
γ_i	Aktivitätskoeffizient	-
η	dynamische Viskosität	kg/m×s
θ	Winkel	°
λ	Wellenlänge	m
μ	chemisches Potential	J/mol
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potential	J/mol
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	Massendichte	kg/m ³
φ	Volumenanteil	-
Φ	elektrisches Potential	V
χ	Stoffmengenanteil in kondensierten Phasen	-
ω	Massenanteil	-

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit/Wert
a	Aktivität	-
A	Fläche	m ²
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m ³
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
E	Energie	J
F	Faraday-Konstante	96485,3365 C/mol
G	Freie Enthalpie	J
h	Henry Konstante	-
h_P	Plancksches Wirkungsquantum	6,626070040×10 ⁻³⁴ J/s
J	Stoffstromdichte	mol/m ² ×s
k	Boltzmann-Konstante	1,3806488×10 ⁻²³ J/K
K	Gleichgewichtskonstante	-
K_V	Durchflusskoeffizient	-
m	Masse	kg
M	molare Masse	g/mol
n	Anzahl	-
n_i	Stoffmenge	mol
\dot{N}	Stoffstrom	mol/s
p	Druck	bar
P	Permeabilität	mol/m×s
P'	Permeabilität Wasserstoff	mol/m×s×Pa ^{1/2}
Q	Aktivierungsenergie	J/mol

Nomenklatur

r	Radius		m
R	allgemeine Gaskonstante	8,3144621 J/mol×K	
s	Dicke		m
t	Zeit		s
T	Temperatur		K oder °C
U	Spannung		V
v	Geschwindigkeit		m/s
v_L	Lichtgeschwindigkeit	299792458 m/s	
V	Volumen		m ³
\dot{V}	Volumenstrom		m ³ /s
x	Strecke		m
X^*	Konvertierungsgrad		-
\tilde{y}	Stoffmengenanteil in Gasphasen		-
z	elektrische Ladung		C

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
EDX	energiedispersive Röntgenstrahlen
OM	optisches Mikroskop
PBV	Pilling-Bedworth-Verhältnis
ppm	parts-per-million
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
TDM	Thermal Decomposition of Methane
Vol.-%	Volumen-Prozent
Vol.-ppm	Volumen-Anteil-pro-Millionen
XRD	Röntgendiffraktometrie

Zusammenfassung

Diese Arbeit thematisiert materialwissenschaftliche Aspekte der thermischen Methanzerersetzung in flüssigem Zinn. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, ohne Freisetzung von Kohlendioxid aus Methan Wasserstoff zu erzeugen und den produzierten Kohlenstoff in fester Form aus dem Prozess zu entfernen. Für die Konvertierung werden Prozesstemperaturen von mindestens 700 °C benötigt. Allerdings verursacht flüssiges Zinn bei den meisten metallischen Werkstoffen Korrosion durch Lösung sowie durch Bildung intermetallischer Phasen.

In der vorliegenden Arbeit wird daher zunächst die Korrosion möglicher metallischer Strukturwerkstoffe qualitativ und quantitativ ausgewertet. Anschließend wird untersucht, ob Oberflächenschichten die metallischen Strukturwerkstoffe gegen Korrosion schützen können und welche Eigenschaften sie dafür aufweisen müssen. Im letzten Teil dieser Arbeit werden Membranen, zur Produktabtrennung, sowie Sensoren, zur Überwachung des Prozesses in einem entsprechenden Reaktor, getestet.

Unbeschichtete Proben aus möglichen metallischen Strukturwerkstoffen, wie austenitische Stähle und Nickel-Basislegierungen, weisen nach den Laborversuchen in flüssigem Zinn verhältnismäßig hohe Materialverluste auf. Damit werden Restzeiten bis zum Ausfall sehr kurz sein, falls es zum Versagen einer Schutzschicht kommt. Die Korrosion wird hauptsächlich durch die Löslichkeit der Legierungselemente in der Schmelze und der Bildung von intermetallischen Phasen verursacht. Speziell die hohe Löslichkeit von Nickel in flüssigem Zinn führt zum selektiven Entfernen dieses Elements, wodurch die Korrosionsstrukturen entsprechend an Nickel verarmt sind. Die schlechter löslichen Elemente, insbesondere Chrom und Molybdän, verbleiben hingegen in den korrodierten Bereichen als α - oder σ -Phasen. Auf den Proben aus Eisen und Stahl bilden sich eher Schichten aus intermetallischen Phasen als bei den Nickel-Basislegierungen, da die Löslichkeit von Eisen im Vergleich zu Nickel geringer ist.

Die Korrosionstests an beschichteten Proben, mit den entwickelten Oberflächenschichten aus Karbiden, Nitriden oder Oxiden, zeigen, dass die Schutzwirkung der Oberflächenschichten gegenüber der Schmelze zunächst von der Kontinuität der Schicht abhängt. Um die Schichtdichtigkeit und eine effektive Schutzwirkung zu gewährleisten, müssen nicht nur die Beständigkeit der Schichtmaterialien gegenüber dem flüssigen Zinn, sondern auch Phasenumwandlungen der Schichtmaterialien auf der Seite des Substrates berücksichtigt werden.

Um Membranen und Sensoren für spätere Reaktoren zur thermischen Methanzerersetzung untersuchen zu können, wird eine Versuchsanlage konstruiert. Zur Verifizierung der Funktionsweise der Anlage und im Hinblick auf die Produktabtrennung von Wasserstoff wird die Permeabilität von Eisen- und Nickel-Folien für Wasserstoff ermittelt. Die mit der konstruierten Versuchsanlage bestimmten Permeabilitätswerte sind ähnlich zu

den in der technischen Literatur beschriebenen Werten, was die Funktionsfähigkeit der Anlage bestätigt.

In weiterführenden Versuchen wird die Permeation von Kohlenstoff durch Eisen-Membranen beobachtet. Die Permeation ist im gewählten experimentellen Aufbau abhängig von der Kohlenstoffaktivität auf der Eintrittsseite, aber auch von der Oxidationsneigung von Eisen und Kohlenstoff auf der Austrittsseite. Außerdem erfolgt, aufgrund der Versuchsdurchführung, zeitgleich zur Kohlenstoffpermeation eine signifikante Wasserstoffpermeation.

In Hinblick auf Kohlenstoffsensoren zeigen Funktionstests, dass die Sensoren nicht selektiv auf Kohlenstoff, sondern auch auf Wasserstoff reagieren. Für den Einsatz in einem Reaktor müssen die Sensoren demnach für unterschiedliche Methankonvertierungsgrade und Temperaturen kalibriert werden.

Abstract

In this work material related aspects of the thermal decomposition of methane in liquid tin are analysed. This process allows to produce hydrogen out of methane without carbon dioxide and also to remove the produced carbon as a solid from the process. For the conversion process temperatures of at least 700 °C are necessary. Liquid tin causes, however, corrosion of most metallic materials due to solution and the formation of intermetallic compounds.

Therefore, first the corrosion on possible metallic structural materials is qualitatively and quantitatively analysed in this work. Subsequently, it is investigated whether surface layers may protect metallic structural against corrosion and which properties they have to possess. In the last part of this work, membranes, for the separation of products, and sensors, for monitoring the process in respective reactors are tested.

After the laboratory scale corrosion tests on unprotected samples made of possible structural metallic alloys, like austenitic steels and nickel-based alloys, severely high material losses are observed. Therefore, grace periods will be very short in case protective surface layers fail. The corrosion is mainly caused by the solubility of the alloying elements in the melt. Especially the high solubility of nickel in liquid tin leads to selective removal of this element, which causes nickel depletion of the corrosion structures. The low soluble elements, especially chromium and molybdenum, mainly remain in the corroded areas as α - or σ -phases. On samples of iron and steel layers of intermetallic compounds form earlier than on nickel-based alloys, due to the comparatively lower solubility of iron than nickel.

The corrosion tests on samples with the developed coatings made of carbide, nitride, or oxide layers show that the protection of the layers against the melt is mainly determined by the layers continuity. Furthermore, not only the stability of the layer material against liquid tin, but also phase transformations of the layer material on the side facing the alloy have to be considered, to ensure the layers density and effective protection. To analyse membranes and sensors, for later reactors for the thermal decomposition of methane, a testing facility is constructed. To verify the functionality of the testing facility as well as in respect to the product separation of hydrogen measurements are performed on iron- and nickel-foils to determine the permeability of hydrogen. Using the constructed testing facility similar hydrogen permeability values were determined as in technical literature and thus the functionality of the facility verified.

During further experiments carbon permeation through an iron-membrane is observed. In the chosen experimental setup the permeation depends on carbon activity at the inlet side and the oxidation tendency of iron and carbon at the outlet side. Furthermore, due to the testing procedure, significant hydrogen permeation occurs at the same time as the carbon permeation.

In regard to carbon sensors functionality tests show that the sensors do not react exclusively on carbon, but also on hydrogen. For the implementation in a reactor the sensors have to be calibrated for different methane conversion ratios and temperatures.

1 Einleitung

Die Nutzung von Wasserstoff (H), anstelle auf Kohlenstoff (C) basierender fossiler Energieträger, bietet eine Möglichkeit den Klimawandel positiv zu beeinflussen, weil damit die Freisetzung des klimaschädlichen Stoffes Kohlenstoffdioxid (CO₂) vermieden werden kann [1,2]. Weil Wasserstoff, im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen, kein primärer Energieträger ist, muss dieser erst durch die Umwandlung anderer Energieträger erzeugt werden.

Allerdings setzen existierende Verfahren zur Wasserstofferzeugung, wie die Kohlevergasung ($C + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2$) und die Umwandlung von Methan mit Wasserdampf ($CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$), ebenfalls CO₂ frei [1–9]. Eine CO₂-freie Alternative ist die thermische Zersetzung von Methan ($CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2$; thermal decomposition of methane, TDM) in Wasserstoff und festem Kohlenstoff bei Temperaturen über 700 °C [5,6,10].

In bisherigen Verfahren lagert sich der Kohlenstoff auf den katalytisch wirkenden Oberflächen der Reaktorwände ab, wodurch die Reaktoren bereits nach kurzer Dauer verstopfen. Die Kohlenstoffablagerung wird durch den Einsatz von Katalysatorschüttungen zusätzlich verstärkt [5].

Um bei der thermischen Methanzerersetzung eine Reaktorverstopfung zu verhindern, postulieren u.a. Steinberg et al. [5] die Verwendung eines flüssigmetallgefüllten Reaktors. Damit kann zunächst eine Ablagerung von Kohlenstoff auf den Reaktorwänden verhindert werden, indem prozesstechnisch der Kontakt der Gasblasen zu den Reaktorwänden unterbunden wird. Des Weiteren dient das Flüssigmetall als Wärmeträger und unterstützt zugleich die Kohlenstoffabtrennung, da aufgrund der höheren Dichte des Flüssigmetalls der Kohlenstoff in fester Form aufschwimmt und somit entfernt werden kann [5].

Das Flüssigmetall muss für den Einsatz daher oberhalb von 700 °C thermisch stabil sein. Ferner darf es weder Karbide noch Hydride bilden, damit der Reaktor nicht durch nichtmetallische Feststoffe verstopft wird. Diese Kriterien erfüllt insbesondere das Flüssigmetall Zinn (Sn) [11,12], weshalb es in dieser Arbeit und einer parallel erfolgenden Reaktorentwicklung [13,14] verwendet wird.

Im Hinblick auf die materialwissenschaftlichen Aspekte für einen Reaktor zur thermischen Methanzerersetzung müssen die Werkstoffe, welche als Strukturmaterialien eingesetzt werden, zunächst hochtemperaturfest sein. Allerdings korrodiert Sn die meisten Metalle, insbesondere Stähle und Nickel (Ni)-Basislegierungen [11]. Auch Niob (Nb) und Molybdän (Mo), die in anderen Flüssigmetallen wegen ihrer geringen Löslichkeit beständig sind [15–17], korrodieren durch die Bildung intermetallischer Phasen [18,19].

Die Einzigen der bislang untersuchten Werkstoffe, die einen angemessenen Korrosionswiderstand gegenüber flüssigem Sn bei über 600 °C zeigen, sind Rhenium (Re), Wolfram (W) und Mo–50Re [15,17] sowie Chrom (Cr)- oder Tantal (Ta)-Karbide, Aluminiumoxidkeramik, Graphit und Quarz [11,15,16]. Letztere werden zwar zurzeit für Prozesse mit flüssigem Sn eingesetzt, sind aber vergleichsweise schwerer zu handhaben.

Es ist allerdings denkbar, die Beständigkeit der Metalle durch Schutzschichten gegen die Flüssigmetalle zu erhöhen. Dann könnten auch alternativ austenitische Stähle wie 1.4571 und Ni-Basislegierungen wie 2.4663 bis zu ihrer thermomechanischen maximalen Einsatztemperatur von etwa 700 [20] bzw. 1100 °C [21] verwendet werden.

Mögliche Schutzschichten sind Karbide, Nitride oder Oxide, welche mit den nichtmetallischen Elementen Kohlenstoff, Stickstoff (N) bzw. Sauerstoff (O) erzeugt werden.

Die Schutzwirkung aller drei Schichtsysteme ist bereits gegenüber anderen Flüssigmetallen sowie bei geringeren Temperaturen nachgewiesen worden [22–24]. Grund für die Stabilität der Schichten gegenüber den Schmelzen ist in den meisten Fällen die geringe Löslichkeit der Schichtwerkstoffe in den Flüssigmetallen. Im Falle der Oxidschichten wird trotz ihrer Löslichkeit in flüssigen Bleilegierungen eine gute Schutzwirkung erzielt, da die Schichten durch einen geregelten Sauerstoffgehalt in der Schmelze stabilisiert werden [23].

Gegenüber dem flüssigen Sn wurde die Beständigkeit von Cr- und Ta-Karbiden [15] nur für die Reinstoffe nachgewiesen. Die Karbide sind aufgrund der geringen Kohlenstofflöslichkeit in flüssigem Sn [12] gegenüber der Schmelze stabil. Des Weiteren werden die Karbide bei der thermischen Methanzerersetzung durch den produzierten Kohlenstoff zusätzlich stabilisiert.

In Versuchen bei Temperaturen unterhalb 500 °C, wurde eine gewisse Schutzwirkung von Eisen (Fe)-Nitridschichten auf Stählen gegenüber flüssigem Sn für mehrere Wochen beobachtet [24,25]. Die Nitride sind, aufgrund der geringen Stickstofflöslichkeit in flüssigem Sn [12], gegenüber der Schmelze stabil. Im Gegensatz zu Karbiden werden Nitride während der Methanzerersetzung nicht zusätzlich stabilisiert.

In Versuchen, nahe dem Schmelzpunkt von Sn, können nanometerdicke Oxidschichten Stähle für mehrere Stunden schützen [26]. Ihre vergleichsweise geringe Stabilität kann durch die Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Sn bedingt sein [12], wobei der im Methanzersetzungsprozess produzierte Wasserstoff zusätzlich destabilisierend auf die Schichten wirken wird. Insgesamt wird von den Oxidschichten daher eine geringe Stabilität oder gar eine Auflösung erwartet. Da Oxidschichten jedoch leicht zu erzeugen sind, können sie als ein Kurzzeitschutz dienen, um damit erste Versuche zur Analyse des Methanzersetzungsprozesses zu ermöglichen. Neben dem Schutz gegen die Korrosion durch flüssiges Sn verhindern die Oberflächenschichten auch mögliche Reaktionen des produzierten Wasserstoffs und Kohlenstoffs mit den metallischen Strukturmaterialien.

Neben den Strukturwerkstoffen können zur Optimierung bzw. Überwachung des Methanzersetzungsprozesses Separationsmembranen und Sensoren eingesetzt werden. Mithilfe der Membranen kann die Abtrennung der Reaktionsprodukte von dem nicht-konvertierten Methan unterstützt werden. Die Sensoren können als Komponente zur lokalen Messung des Methankonvertierungsgrades im Reaktor eingesetzt werden. Aufgrund der erwarteten Flüssigmetallkorrosion ist es vorgesehen, die Membranen und Sensoren zunächst in der Gasphase oberhalb der Schmelze einzusetzen.

Bisher wurden weder die metallischen Strukturwerkstoffe noch die Schutzschichten oder die Membranen und Sensoren auf ihre Anwendbarkeit unter den besonderen Prozessbedingungen getestet, die für einen Sn-gefüllten Reaktor zur thermischen Methanzerersetzung erwartet werden. In diese Lücke zielt die vorliegende Arbeit.

Um das Verhalten von austenitischen Stählen und Ni-Basislegierungen gegenüber flüssigem Sn bei Temperaturen ähnlich des Methanzersetzungsprozesses zu analysieren, werden im ersten Abschnitt dieser Arbeit die Werkstoffe zunächst ohne Schutzschichten in Laborversuchen bei 500 °C und 700 °C bzw. 700 °C und 1000 °C getestet.

Mittels der Korrosionsprodukte können die Korrosionsprozesse von flüssigem Sn an Legierungen ermittelt werden. Ferner können anhand der beobachteten Materialverluste Restzeiten bis zum Ausfall abgeschätzt werden, sollte es bei beschichteten Werkstoffen zu einem Versagen der Schutzschichten kommen.

In Bezug auf die Korrosionsschutzschichten werden im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit erste Oberflächenschichten auf Basis von Karbiden, Nitriden und Oxiden entwickelt.

Anschließend wird die Stabilität und Schutzwirkung der Schichten gegenüber flüssigem Sn bei 700 und 1000 °C analysiert. Dabei wird auch das Verhalten der Schichten bei Temperaturwechsel und eine mögliche Interdiffusion der Schichtbestandteile mit den Legierungen untersucht.

Um die Trennwirkung von Separationsmembranen für Wasserstoff und Kohlenstoff testen zu können, wird eine Versuchsanlage konstruiert. Mit dieser Anlage werden im dritten Teil dieser Arbeit zunächst Permeationsuntersuchungen an Eisen- und Nickel-Folien im Bereich von 500 bis 700 °C durchgeführt.

Die Eisen-Folien werden auch als Membranen in elektrochemischen Sensoren für die Kohlenstoffmessung eingebaut. Die Kohlenstoffsensoren werden in ersten Versuchen im Temperaturbereich von 500 bis 700 °C auf ihre Messfähigkeit hin getestet und hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber wasserstoffhaltigen Gasgemischen untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Als Basis für die später aufgeführten Erläuterungen und verwendeten Formeln wird in zwei Abschnitten speziell auf die Darstellung von Reaktionen, Gemischen sowie von Stofftransport eingegangen.

Die thermische Zersetzung von Methan und generell chemische als auch physikalische Reaktionen lassen sich mithilfe der Thermodynamik beschreiben und teilweise auch vorhersagen. Damit eine physikalische oder chemische Reaktion bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p abläuft, muss die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ sein [27–29]:

$$\Delta G|_{T,p} < 0. \quad (1)$$

Ist der Prozess im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist die freie Enthalpie minimal oder [27–29]

$$\Delta G|_{T,p} = 0. \quad (2)$$

Die Änderung der freien Enthalpie steht in Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der betrachteten (homogenen) Phase über die partielle molare freie Enthalpie oder das chemische Potential μ_i des involvierten Stoffes i , das der Komponente i in der Phase zugeordnet wird [28]. Aus der Differenz der chemischen Potentiale der Produkte und Edukte, multipliziert mit ihren stöchiometrischen Koeffizienten ν_i aus der Reaktionsgleichung, kann die Änderung der freien Enthalpie ΔG berechnet werden [27–29]:

$$\Delta G = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \mu_i. \quad (3)$$

Das chemische Potential eines Stoffes i in der betrachteten Phase kann dabei über das chemische Potential in dem gewählten Standardzustand μ_i^0 und einen Term, welcher von der Zusammensetzung der Phase abhängt, beschrieben werden [28]. Für ideale Gase in idealen Gasmischungen kann das chemische Potential des Stoffes i für den Standardzustand des reinen Gases bei dem Referenzdruck p^0 und der betrachteten Temperatur als

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (4)$$

dargestellt werden. Dabei bezeichnet T die Temperatur in K, R die allgemeine Gaskonstante und p_i den Partialdruck des Stoffes i [27–29].

Für ideale Mischungen kondensierter Phasen (fest, flüssig) kann die Abhängigkeit von der Zusammensetzung mittels des Stoffmengenanteils χ_i formuliert werden, sodass sich für das chemische Potential des Stoffes i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i \quad (5)$$

ergibt [27–29].

Wird Gleichung 5 in 3 eingesetzt, so folgt

$$\Delta G = \left(\sum_{\text{Produkte}} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \mu_i^0 \right) + RT \ln \frac{\prod_{\text{Produkte}} \chi_i^{|\nu_i|}}{\prod_{\text{Edukte}} \chi_i^{|\nu_i|}}. \quad (6)$$

Der vordere Term ist die Änderung der freien Enthalpie im Standardzustand oder ΔG^0 . Der Term im Logarithmus wird als die Gleichgewichtskonstante K , auch Massenwirkungskonstante, bezeichnet:

$$K_\chi = \frac{\prod_{\text{Produkte}} \chi_i^{|\nu_i|}}{\prod_{\text{Edukte}} \chi_i^{|\nu_i|}}. \quad (7)$$

Auf Basis von thermodynamischen Daten lassen sich somit die Zusammensetzungen von Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht abschätzen. Gleichung 6 lässt sich demnach auch verkürzt als

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (8)$$

darstellen.

Für nicht-ideale kondensierte Mischungen kann das Verhalten eines Stoffes i mittels der Aktivität a_i beschrieben werden, welche aus dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und dem Stoffmengenanteil χ_i gebildet wird:

$$a_i = \gamma_i \chi_i. \quad (9)$$

Dabei ist γ_i von der Temperatur und den Gehalten aller Komponenten der Mischung abhängig. In zwei Fällen kann γ_i jedoch als unabhängig von dem Gehalt des Stoffes angesehen werden: Erstens, für den Fall der idealen Lösung (Raoult'sches Gesetz, $\chi_i \rightarrow 1$ und $\gamma_i = 1$) und zweitens für den Fall der ideal verdünnten Lösung (Henry'sches Gesetz, $\chi_i \rightarrow 0$) [28]. Diese beiden Gesetze können eine Lösung annähernd beschreiben. So gilt das Raoult'sche Gesetz meist für das Lösungsmittel, während das Henry'sche Gesetz den gelösten Stoff repräsentiert. Im Falle des letzteren Gesetzes kann der Zusammenhang zwischen der Aktivität a_i und dem Gehalt über die Henry-Konstante h_i formuliert werden:

$$a_i = h_i \chi_i. \quad (10)$$

Dabei ist h_i unabhängig von dem Stoffmengenanteil χ_i , aber abhängig von Temperatur und der Zusammensetzung des Lösungsmittels [28]. Für den reinen festen Stoff sowie die gesättigte Lösung mit dem Gehalt $\chi_{i,S}$ (Löslichkeit) gilt $a_i = 1$. Wenn ferner das Henry'sche Gesetz bis zur Löslichkeitsgrenze gültig ist, entspricht Gleichung 10

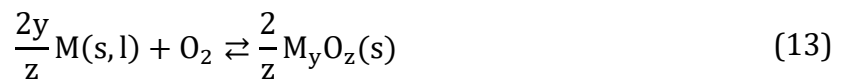
$$h_i = \frac{1}{\chi_{i,S}} \quad (11)$$

Gleichung 10 kann somit auch zu der Aktivität umgestellt werden:

$$a_i = \frac{\chi_i}{\chi_{i,S}} \approx \frac{\omega_i}{\omega_{i,S}}. \quad (12)$$

Damit entspricht die Aktivität nur noch dem Verhältnis zwischen dem aktuellen Gehalt sowie dem Gehalt bei der Sättigung, bei einer bestimmten Temperatur und ist folglich unabhängig von der Konzentrationsskala (z.B. ω in Massenanteil, Massen-%).

Als Anwendungsbeispiel für diese Gleichungen wird die Bildung eines festen Oxides betrachtet und der für die Stabilität notwendige Sauerstoffpartialdruck pO_2 bestimmt. Die Bildung eines Oxides mit der allgemeinen Zusammensetzung M_yO_z aus einem Metall M (fest-s, flüssig-l) und 1 mol gasförmigen Sauerstoff kann über die stöchiometrische Reaktion



beschrieben werden [28]. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist

$$K_{M/M_yO_z} = \frac{a_{M_yO_z}^{2/z}}{a_M^{2y/z} (pO_2/p^0)} \quad (14)$$

mit a_M als die Aktivität des oxidierten Metalls sowie mit $a_{M_yO_z}$ der Aktivität des Oxides. Für die Bildung eines reinen Oxides ($a_{M_yO_z} = 1$) aus dem reinen Metall ($a_M = 1$) ist die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{M/M_yO_z} = \frac{1}{pO_2/p^0}. \quad (15)$$

Für das thermodynamische Gleichgewicht kann die Gleichgewichtskonstante durch Gleichung 8 ersetzt werden und zu pO_2 umgestellt werden:

$$pO_2 = p^0 \exp \frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (16)$$

Mit thermodynamischen Daten und dem Referenzdruck p^0 kann so der theoretische Grenzwert des Sauerstoffpartialdrucks für die Bildung bzw. die Zersetzung eines festen Oxides M_yO_z abgeschätzt werden.

2.2 Stofftransport

Der Transport von Stoffteilchen, zu bzw. von einem Ort, kann durch Diffusion oder Konvektion erfolgen.

Diffusion basiert auf der allgemeinen ungerichteten Bewegung von Stoffteilchen [30]. Existiert ein Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradient für einen Stoff i , ist der Teilchenstrom von i durch eine Fläche A in einer Richtung größer in die Entgegengesetzte, d.h. es existiert ein Nettoteilchenfluss [30,31]. Im Falle eines Konzentrationsgradienten bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, gilt für die Stoffstromdichte J_i oftmals das erste Ficksche Gesetz [30–32]

$$J_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \quad (17)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s sowie dem linearen Konzentrationsgradienten $\Delta c_i/\Delta x$ in mol/m^4 .

Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess, bei dem die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_i mithilfe einer Arrhenius-Gleichung dargestellt werden kann

$$D_i = D_{i,0} e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (18)$$

mit dem Diffusionskoeffizient $D_{i,0}$ im Standardzustand, der Aktivierungsenergie Q , der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T [30,32,33]. Der Diffusionskoeffizient ist ebenfalls abhängig von dem Aggregatzustand der Mischung sowie von den Komponenten und ihren Konzentrationen in der Mischung [33].

Die zeitliche Änderung der lokalen Konzentration wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben [30,32]

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} \quad (19)$$

mit der Zeit t .

Im atomistischen Bild besteht die Bewegung der betrachteten Teilchen in kristallinen Feststoffen aus Sprüngen von einem Gitter- bzw. Zwischengitterplatz zu einem anderen Platz des Gitters [30].

Als mögliche Mechanismen werden der Leerstellen-, der Zwischengitter- sowie der Interstitialcy-Mechanismus genannt. Bei dem Leerstellenmechanismus bewegen sich die Atome durch den Kristall, indem sie auf einen benachbarten unbesetzten Gitterplatz springen und von dort aus auf die nächste Leerstelle [30,32,34].

Im Falle des Zwischengitterplatzmechanismus springen die im Zwischengitter befindlichen Teilchen direkt von einem Zwischengitterplatz zum Nächsten. Dieser Mechanismus tritt insbesondere bei Teilchen auf, die kleiner als die Wirtsgitterteilchen sind [30,32,34].

Bei dem Interstitialcy-Mechanismus verdrängt ein Zwischengitterteilchen ein Gitterteilchen und nimmt dessen Platz ein. Das neue Zwischengitterteilchen verfährt in der glei-

chen Weise weiter. Dieser Mechanismus tritt auf, wenn Gitter- und Zwischengitterteilchen etwa gleich groß sind [30].

Defekte in der Gitterstruktur wie Versetzungen, Korngrenzen und freie Oberflächen ermöglichen, aufgrund der höheren Anzahl an Leerstellen, eine schnellere Diffusion als im ungestörten Gitter [32].

In Flüssigkeiten erfolgt die Diffusion vergleichsweise schneller als in festen Stoffen, da keine periodische Fernordnung existiert. Dies bietet mehr Bewegungsmöglichkeiten und somit eine schnellere Diffusion der Stoffteilchen [32].

Die Größenordnung von D_i in Flüssigkeiten kann über die modifizierte Stokes-Einstein-Gleichung approximiert werden, wenn die Komponenten, wie Moleküle oder Atome, des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels in etwa den gleichen Durchmesser haben:

$$D_i = \frac{kT}{4\pi\eta r}. \quad (20)$$

Dabei bezeichnet k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamischen Viskosität des Lösungsmittels und r den Radius der diffundierenden Komponente [35,36].

Im Falle von Konvektion werden die in Flüssigkeiten oder Gasen gelösten Stoffe durch die Strömung des Wirtsmediums transportiert. Die Strömung des Mediums, welche auch als Konvektionsstrom bezeichnet wird, kann durch externe Mittel, wie beispielsweise Pumpen, erzwungen sein oder aufgrund von instabiler Massendichteverteilung im Medium entstehen (freie Konvektion). Dichteunterschiede können durch Temperaturgradienten erzeugt werden und führen zum Aufsteigen des Mediums aus tiefer liegenden Schichten, wenn dort die Dichte geringer ist [31].

Die Stoffstromdichte eines Stoffes i kann aus dessen Stoffmengenkonzentration c_i sowie der Strömungsgeschwindigkeit des Mediums v (m/s) berechnet werden [31]:

$$J_i = c_i v \quad (21)$$

Sollten in dem Medium zusätzlich Konzentrationsgradienten existieren, überlagern sich Diffusion und Konvektion [31].

3 Stand der Technik

3.1 Korrosion durch flüssiges Zinn

Flüssige Metalle wie Natrium (Na) oder Bleilegierungen korrodieren metallische Werkstoffe durch das Lösen der Legierungselemente [37–42]. Mit höheren Temperaturen steigt sowohl die Löslichkeit [41,42] als auch die Diffusion der Legierungselemente im Flüssigmetall und führt zu stärkerem Werkstoffverbrauch.

Lösen von Legierungselementen

Bei hohen Unterschieden in der Löslichkeit kann selektives Lösen auftreten. Dabei werden Elemente mit einer hohen Löslichkeit selektiv aus den Werkstoffen entfernt und in das Volumen der Schmelze transportiert. Dadurch entsteht in der oberflächennahen Zone des Werkstoffes ein Bereich, der an diesen Elementen verarmt ist. In diese Verarmungszone dringt die Schmelze üblicherweise ein [38,39]. Beispiele sind das selektive Lösen von Ni aus austenitischen Stählen in flüssigem Na bzw. Bleilegierungen [37–40] oder auch die Entzinkung von Messing durch wässrige Lösungen [43–45].

Für das selektive Lösen werden zwei mögliche Mechanismen angenommen. Im ersten Mechanismus werden die Legierungselemente zunächst nicht-selektiv gelöst. Anschließend wird das gut lösliche Element in der flüssigen Phase abtransportiert, während sich die schlecht löslichen Elemente etwa wieder beim Lösungsort ausscheiden [39,44,45]. Im Falle des zweiten Mechanismus wird das gut lösliche Element selektiv aus dem Werkstoff gelöst, wobei es mittels Feststoffdiffusion an die Werkstoffoberfläche nachgeliefert wird [37,39,44,45]. Dieser Mechanismus impliziert einen Konzentrationsgradienten unterhalb der tiefsten Eindringtiefe der Flüssigkeit [39]. Unabhängig vom Mechanismus nimmt die Geschwindigkeit des Werkstoffverbrauchs üblicherweise mit längerer Korrosionsdauer ab [40,46,47].

Für Sn wird erwartet, dass die Korrosion durch das Lösen der Legierungselemente stärker als für Na oder Bleilegierungen ist, da die Löslichkeit typischer Legierungselemente von Stählen oder Ni-Basislegierung in Sn höher ist (Tabelle 1) [41,42,48–53]. Zudem ist, ähnlich wie bei Na oder Bleilegierungen, die Löslichkeit von Ni in Sn höher als die von Fe und Cr.

Tabelle 1: Löslichkeit (in Massen-%) typischer Legierungselemente in Sn bei verschiedenen Temperaturen, entnommen aus binären Phasendiagrammen [48–53].

Temperatur in °C	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
500	7	1	0,5	< 0,5	1	1
700	*	2	1	1	5	4
1000	*	15	3	3	19	12

* Vollständig mischbar oberhalb der Schmelztemperatur von Al

Bildung und Wachstum von Stanniden

Zusätzlich zur Korrosion durch das Lösen der Legierungselemente können letztere intermetallische Phasen mit Sn (Stannide, M_xSn_y) bilden. Hierdurch wird selbst bei einer im gesamten Volumen gesättigten Schmelze Werkstoff verbraucht.

Das binäre Fe–Sn-Phasendiagramm [50] (Abbildung 1 a) zeigt vier verschiedene Fe-Stannide: Erstens auf der Sn-reichen Seite die Stannide $FeSn_2$ und $FeSn$, die von Raumtemperatur bis zu 513 °C bzw. 770 °C stabil sind; Zweitens die Fe-reicheren Stannide Fe_3Sn_2 und Fe_5Sn_3 , die sich im Temperaturbereich von 607 bis 806 °C bzw. von 765 bis 910 °C bilden können. In dem Ni–Sn-System [51] (Abbildung 1 b) ist das Sn-reiche Stannid Ni_3Sn_4 stabil von Raumtemperatur bis 798 °C. Auf der Ni-reichen Seite können sich die Stannide Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn , im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 1280 °C bzw. 1189 °C formen. Die letzten beiden Stannide haben sowohl eine Nieder- als auch eine Hochtemperaturmodifikation [54].

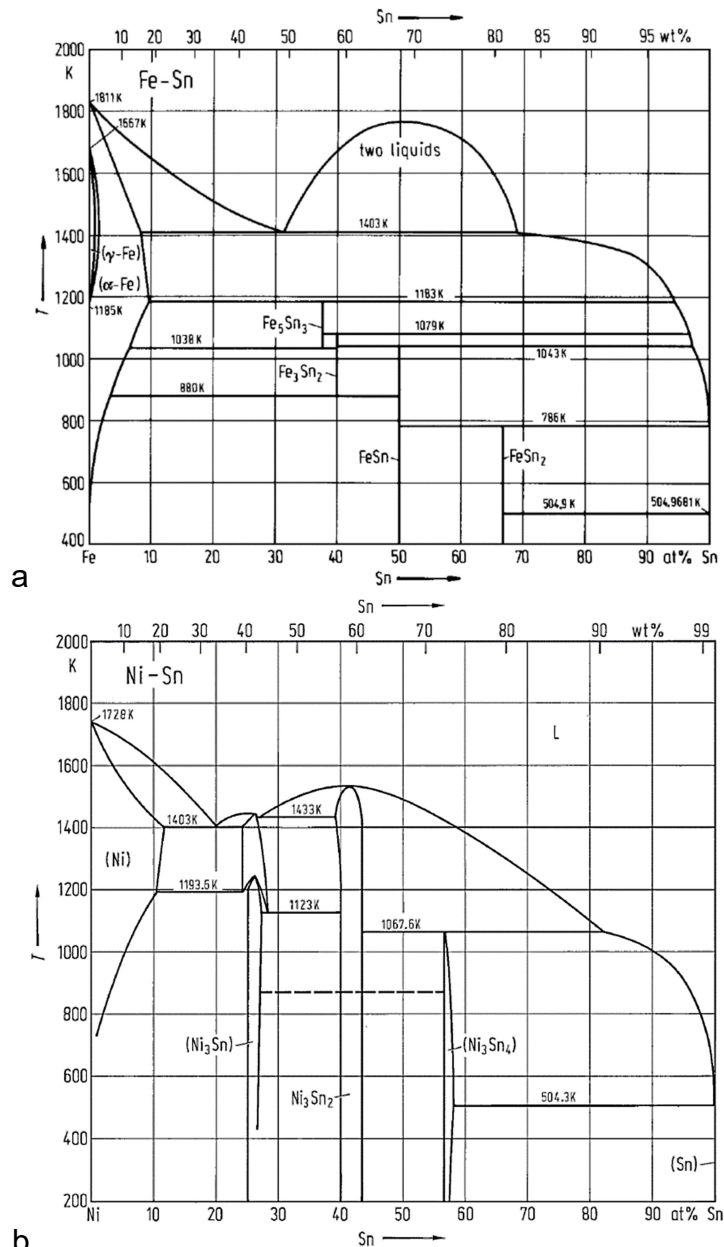


Abbildung 1: Binäre Phasendiagramme der Systeme (a) Fe–Sn [50] und (b) Ni–Sn [51].

Nach Korrosionsversuchen an Fe- [46,55–57] oder Ni-basierten [47,58] Werkstoffen in flüssigem Sn wird jedoch hauptsächlich das entsprechend Sn-reichste Fe- bzw. Ni-Stannid, das bei der jeweiligen Temperatur stabil ist, beobachtet. Ähnliche Beobachtungen werden bei Korrosionsversuchen von Fe und Stählen mit flüssigem Al gemacht [59]. Im Falle von Fe–Al ist auf den Werkstoffoberflächen hauptsächlich das Al-reichste Aluminid FeAl_3 vorhanden, das aus der lokal gesättigten Al-Schmelze ausgeschieden wurde. Somit können sich auch die Sn-reichen Stannide aus der lokal gesättigten Schmelze ausgeschieden haben.

Bei Versuchstemperaturen $< 500\text{ °C}$ wird beobachtet, dass nach der Bildung einer ersten Stannidschicht direkt auf dem Werkstoff eine zweite Schicht auf der Ersten in die Schmelze wächst [57]. Die erste Schicht scheidet sich aus der gesättigten Schmelze, die im Kontakt mit der Werkstoffoberfläche steht, aus, wohingegen die Zweite durch die Diffusion von Fe Richtung Schmelze entlang der bereits existierenden FeSn_2 -Körner wächst [57]. Die Bildung der zweiten Schicht erfolgt bereits bei Versuchsdauern $< 2\text{ min}$ [57].

Ferner folgt aus den Beobachtungen in der technischen Literatur, dass unterschiedliche Schichtstrukturen möglich sind. Auf 99,7 % reinem Fe wuchs bei 500 °C kolumnares FeSn_2 [56] und auf 99,99 % reinem Ni wurde Ni_3Sn_4 mit facettierten Oberflächen nach Lötexperimenten bei 250 °C beobachtet [58]. Im Falle einer binären Fe–Ni-Legierung, die bei 270 °C in flüssigem Sn getestet wurde, wiesen die Proben mit einem Ni-Gehalt von 40,8 Atom-% blockförmige FeSn_2 -Schichten auf, wohingegen sich bei einem Ni-Gehalt von 95 Atom-% massiv erscheinende Ni_3Sn_4 -Schichten an den Probenoberflächen bildeten [60].

Demnach wird die Kristallstruktur der Stannide offenbar durch den Ni-Gehalt der Proben beeinflusst. Ferner wurde gezeigt, dass die Struktur von FeSn_2 -Schichten auf 99,9 % reinem Fe ebenfalls durch die Temperatur und Schmelzzusammensetzung beeinflusst wird [55]. Mit längerer Kontaktdauer können Segmente der gebildeten Stannidschichten abplatzen, was insbesondere bei FeSn_2 [55] und Ni_3Sn_4 [58,60] beobachtet wurde. Manche Legierungselemente in Stählen oder Ni-Basislegierungen wie Cr [49] und Al [48] bilden keine stabilen binären Stannide.

In Diffusionsversuchen mit Fe–Sn- und Ni–Sn-Paarungen werden Stannide mit geringem Sn-Gehalt zwischen einer vorher gewachsenen Schicht aus dem Sn-reichsten Stannid und dem Fe bzw. Ni beobachtet, d.h. FeSn zwischen FeSn_2 und Fe bzw. Ni_3Sn_2 oder Ni_3Sn zwischen Ni_3Sn_4 und Ni [61]. Ein ähnlicher Effekt wird bei Aluminiden auf Fe oder Stählen beobachtet, bei denen sich Fe_2Al_5 zwischen dem FeAl_3 und den Werkstoffen bildet [59]. Im Falle des Systems Fe–Al diffundiert hauptsächlich Al durch die vorher gebildeten Aluminidschichten und verursacht weiteres Wachstum der intermetallischen Phase an der Grenzfläche Werkstoff/Schicht. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Zufuhr von Al zu der Grenzfläche ab, sodass die nötige Konzentration für das Al-reiche Aluminid nicht länger erfüllt wird. Als Folge bildet sich das Aluminid mit dem nächst geringeren Al-Gehalt [59].

Bei den binären Stanniden wurde aufgrund von Versuchsergebnissen gefolgert, dass Sn schneller als die anderen Elemente in FeSn, FeSn₂ und Ni₃Sn₄ diffundiert, währenddessen Ni schneller als Sn in Ni₃Sn und Ni₃Sn₂ diffundiert [61]. Dies impliziert, dass die Stannide entsprechend hauptsächlich an der Grenzfläche Werkstoff/Stannid bzw. an der Grenzfläche Stannid/Schmelze wachsen. In beiden Fällen führt das Stannidwachstum zum Werkstoffverbrauch. Sollten diese Schichten teilweise oder vollständig abplatzen, werden mögliche reduzierende Einflüsse der wachsenden Stannide auf den Werkstoffverbrauch beeinträchtigt.

Es wurde bislang jedoch noch nicht untersucht, wie sich Fe- und Ni-basierte Werkstoffe mit mehreren Legierungselementen bei Temperaturen, wie sie für die thermische Methanzerersetzung erwartet werden, in flüssigem Sn verhalten. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit Fokus auf die Korrosionsprozesse und Materialverluste.

3.2 Materialschädigung durch Wasserstoff und Kohlenstoff

Zusätzlich zu der Korrosion durch flüssiges Sn kann eine Schädigung der Werkstoffe durch Wasserstoff und Kohlenstoff, die im TDM-Prozess produziert wurden, erfolgen.

Atomarer Wasserstoff kann sich aufgrund seiner Größe leicht im Metallgitter lösen und diffundieren. Als Folge entstehen Versprödung, innerer Druck sowie Rissbildung [32,34]. Die Wasserstoffversprödung entsteht, wenn sich der gelöste Wasserstoff an Rissspitzen, Korngrenzen, Versetzungen anreichert oder die Bindungskräfte des Metalls herabsetzt, was spröden Bruch begünstigt [32,34]. Der wasserstoffinduzierte Druck entwickelt sich, wenn der Wasserstoff beispielsweise an Defekten (z.B. Versetzungen, Ausscheidungen) zu einem Wasserstoffmolekül rekombiniert oder mit nicht-/metallischen Legierungselementen Hydride bildet [32,34]. Dies kann zu Mikrorissen im Metall führen [32,34].

Im Falle des Kohlenstoffs ist die Art der Werkstoffschädigung abhängig von dem Unterschied in der Kohlenstoffaktivität zwischen Umgebung ($a_{C,Umgebung}$) und Legierung ($a_{C,Legierung}$). $a_{C,Legierung}$ wird durch kohlenstoffaffine Elemente (Cr, Mo, W,...) verringert und durch Legierungselemente wie Ni, Kobalt (Co) sowie Kupfer (Cu) erhöht [62,63]. Somit kann mehr bzw. weniger Kohlenstoff in der Legierung gelöst werden, bevor die Sättigungskonzentration erreicht ist.

Wenn $a_{C,Umgebung} < a_{C,Legierung}$ und Wasserstoff oder Sauerstoff in der Umgebung vorhanden sind, wird der Kohlenstoff aus den Legierungen entfernt [32,34]. Ist $a_{C,Umgebung} > a_{C,Legierung}$, wie bei Aufkohlungsverfahren, wird Kohlenstoff in den Legierungen gelöst. Darüber hinaus können Legierungselemente Karbide bilden, wenn $a_{C,Legierung}$ gleich oder höher als die nötige Kohlenstoffaktivität ist [62–66].

Für den Fall $a_{C,Umgebung} \gg a_{C,Legierung}$, insbesondere $a_{C,Umgebung} \gg 1$, kann im Temperaturbereich von etwa 400 – 900 °C Metal Dusting auftreten. Die Art der Werkstoffschädigung durch Metal Dusting ist dabei abhängig vom Legierungssystem. Bei niedriglegierten Stählen bildet sich durch die hohe Kohlenstoffaktivität der Umgebung zunächst Zementit (Fe₃C), auf dem sich im Laufe der Zeit Graphit abscheidet [64,65,67,68]. Aufgrund der geringeren Kohlenstoffaktivität von Graphit im Vergleich zum Zementit ($a_C=1,3$) zersetzt

sich letzterer in $3\text{Fe}+\text{C}$ [69]. Das Gemisch aus Kohlenstoff, einzelnen Fe_3C - sowie Fe-Partikeln wird als „Coke“ und der entsprechende Prozess als „Coking“ bezeichnet. Die Partikel können im weiteren Verlauf als Keimstellen für Kohlenstoffablagerungen dienen. Weiteres Zementitwachstum an der Grenzfläche Zementit/Werkstoff verursacht zudem Spannungen und Defekte [64,65,67,68]. An den Defekten ist es wiederum möglich, dass die Umwandlung von Zementit zu Kohlenstoff und Fe erfolgt.

Im Falle von niedriglegierten Ni-Basiswerkstoffen löst sich der Kohlenstoff in der Matrix bis zur Sättigung und scheidet sich schließlich als Graphit im Metall aus [64,67,68]. Die Ausscheidung erfolgt vorzugsweise an Keimstellen, wie Matrixdefekten und insbesondere an Korngrenzen, bei einer bevorzugten Orientierung der Graphitbasalebene (0001) entlang der (111) Ebenen des Ni. Die Graphitausscheidung zerstört das Nickelgitter als auch die Kornstruktur, wobei einzelne Nickelpartikel aus dem Werkstoff herausgedrückt werden. Diese freien Partikel können als Keimstelle für weitere Kohlenstoffablagerungen dienen [64,67,68].

In Hinblick auf hochlegierte Werkstoffe können kohlenstoffaffine Elemente wie Cr, Ti, Mo und W zunächst Karbide bilden, die anschließend jedoch durch den Sauerstoff in der Metal-Dusting-Atmosphäre selektiv oxidiert werden. Diese Oxide bilden keine dichte, schützende Schicht, sondern sind eher porös und verringern nicht die weitere Eindiffusion des Kohlenstoffs. Die Umwandlung von Karbiden zu Oxiden verursacht eine Volumenzunahme, die den umgebenden Werkstoff schädigt [67,70,71]. Durch die Umwandlung wird der Kohlenstoff wieder freigesetzt und löst sich im Werkstoff [67,70,71].

3.3 Prozesse zur Schutzschichterzeugung

Die für diese Arbeit untersuchten Schutzschichten bestehen aus einer Metallkomponente sowie den Nichtmetallen Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff. Die Schutzwirkung dieser Schichtmaterialien wurde bereits in anderen Flüssigmetallsystemen erfolgreich nachgewiesen.

Die Schutzschichten können über zwei verschiedene Wege auf den Werkstoffen erzeugt werden: Zum einen können die Schichtmaterialien sofort mit beiden Komponenten mithilfe von Abscheidungsprozessen auf den Werkstoffen aufgetragen werden; Zum anderen können auch nur die nichtmetallischen Komponenten extern an die Werkstoffe zugeführt werden. Beim letzteren Prozess reagieren die Nichtmetalle mit den Legierungselementen der Werkstoffe, wodurch Schichten wachsen. Das Schichtwachstum kann mittels thermochemischer Prozesse gezielt beeinflusst werden.

Die für die thermochemischen Prozesse verwendeten Verfahren sind in den folgenden drei Unterkapiteln beschrieben, gefolgt von einem Abschnitt für einen Abscheidungsprozess.

3.3.1 Thermochemisches Oxidwachstum

Das Pilling-Bedworth-Verhältnis (*PBV*) zeigt die mögliche Schutzwirkung und Dichtigkeit von gewachsenen Oxidschichten auf. Das *PBV* ist das Verhältnis des molaren Volumens des gewachsenen Oxides zu dem verbrauchten Metall bzw. zur Legierung, aus dem das Oxid entsteht [64,72–74]:

$$PBV = \frac{\tilde{V}_{\text{Oxid}}}{\tilde{V}_{\text{Metall}}} = \frac{\frac{\tilde{M}_{\text{Oxid}}}{\rho_{\text{Oxid}}}}{n \frac{\tilde{M}_{\text{Metall}}}{\rho_{\text{Metall}}}} \quad (22)$$

Das molare Volumen des Oxides (\tilde{V}_{Oxid}) ergibt sich aus dem Verhältnis der molaren Masse des Oxides sowie dessen Massendichte ($\tilde{M}_{\text{Oxid}}/\rho_{\text{Oxid}}$) während sich das molare Volumen des bei der Oxidbildung verbrauchten Metalls ($\tilde{V}_{\text{Metall}}$) aus der Anzahl (n) der Metallatome pro Oxideinheit, dem Molgewicht des Metalls ($\tilde{M}_{\text{Metall}}$) und der Massendichte (ρ_{Metall}) ergibt. Somit ist das PBV ein Maß der Volumenänderung vom Metall zum Oxid. Für $PBV < 1$ (MgO 0,81; Na₂O 0,97 [64]) ist das Volumen des Oxides geringer als das des verbrauchten Metalls. Auf ebenen Oberflächen entstehen dadurch Zugspannungen in den Schichten und nicht durchgängige Oxidschichten [64,73]. Werte > 1 entsprechen einer Volumenzunahme, die zu dichten Schichten und Druckspannungen führen kann [64,73]. Bei $PBV \geq 3$ ist die Volumenzunahme jedoch so groß, dass deutliche Wachstumsspannungen entstehen, die Risse parallel zur Metalloberfläche, Aufwölben oder Abplatzen der Schichten verursachen können [64,73,74]. Das Prinzip des PBV ist ebenso auf Karbid- und Nitridschichten übertragbar.

Die Oxidschichten müssen in einen TDM-Reaktor ex-situ erzeugt werden, da während des TDM-Prozesses kein Sauerstoff vorhanden ist. Verglichen mit den Karbid- und Nitridschichten ist die Erzeugung von Oxidschichten einfacher, da zum einen Oxide chemisch stabiler als Carbide oder Nitride sind, und zum anderen Sauerstoff oftmals in der Atmosphäre ausreichend vorhanden ist. So bilden nichtrostende Stähle bereits bei Umgebungsbedingungen schützende Cr-Oxidschichten [34], die meist vom Typ Cr₂O₃ sind und für Cr₂O₃/Cr ein PBV von etwa 2,07 [64] haben. Bei höheren Temperaturen (~ 800 °C) steigen die Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungselemente zur Oberfläche und die Oxidationskinetik [34,75]. Dadurch können mikrometerdicke Oxidschichten auf den Werkstoffen entstehen. Nichtrostende Stähle können auch in erwärmter konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) passiviert werden, wodurch fest haftende, gleichmäßige, nanometerdünne und dichte Oxidschichten wachsen [26,76].

Die Stabilität der mit Salpetersäure erzeugten Oxidschichten gegenüber flüssigem Sn wurde von Zhao et al. [26] für einen rostfreien AISI 304 Stahl (1.4301) untersucht. Bei der Testtemperatur 250 °C hatten die erzeugten Schichten eine Beständigkeit von mindestens 8 h [26]. Im Rahmen dieser Arbeit wird geprüft, ob die Oxidschichten auch bei den deutlich höheren Temperaturen der thermischen Methanzerersetzung beständig sind und welche Eigenschaften ihre Beständigkeit erhöhen.

3.3.2 Thermochemisches Nitridwachstum

Auch die Nitridschichten müssen ex-situ erzeugt werden, da in dem TDM-Prozess kein Stickstoff vorhanden ist. Die berechneten PBV möglicher Nitride wie CrN/Cr [77] oder Cr₂N/Cr [78] betragen 1,486 bzw. 1,207. Daher wird angenommen, dass die Nitride als

durchgängige, dichte Schichten wachsen und in den Schichten nur geringe Druckspannungen herrschen.

Zur thermochemischen Erzeugung von Nitridschichten muss die Prozessatmosphäre so frei wie möglich von Sauerstoff sein, da ansonsten die Legierungselemente Oxid- anstelle von Nitridschichten bilden werden [34,79,80]. Die Oxidationsgefahr kann zudem durch das Beimischen von Wasserstoff zum Prozessgas verringert werden [34]. In der Industrie wird die Gasnitrierung angewandt, um bei niedriglegierten Nitrierwerkstoffen (z.B. 1.8507) die Verschleißbeständigkeit und Schwingfestigkeit zu erhöhen [34].

Dazu werden die Stähle bei einer Temperatur $T < 590$ °C einer ammoniakhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Ammoniak (NH_3) wird aufgrund seiner guten Dissoziationseigenschaft eingesetzt, während reiner Stickstoff bei den Temperaturen aufgrund seiner Dreifachbindung überwiegend stabil bleibt [34]. Für die Dissoziation von Stickstoff werden Prozesstemperaturen um 800 °C oder eine Plasmaaktivierung benötigt. Höhere Prozesstemperaturen begünstigen die Dissoziation von Stickstoff, erhöhen aber auch die Gefahr innerer Nitridbildung im Substrat [79–81]. Mit längerer Versuchsdauer wachsen existierende Nitride, was zu durchgängigen und dickeren Schichten führen kann.

Die Schutzwirkung von Nitridschichten gegen die Korrosion durch flüssiges Sn bei Versuchstemperaturen von 500 °C wurde von Morris et al. [24,25] für Melonite-QPQ nitrierbehandelte Stähle untersucht. Die Nitrierbehandlung Melonite-QPQ ist eine Abfolge von Salzbadnitrieren, Politur der Oberflächen und abschließender Oxidation für die Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionswiderstände von Stählen [24,25]. In Korrosionstests mit flüssigem Sn schützten die Schichten die Stähle bei Versuchstemperaturen von 250 °C für mehr als 8 Wochen und bei 450 °C für mehr als 4 Wochen [24,25]. Die untersuchten Fe-Nitridschichten degradierten jedoch auf der Legierungsseite, da der Stickstoff aus der Schicht in die Legierung diffundierte. Dadurch entstanden Defekte in der Nitridschicht, durch die das Sn eindringen und die Schichten unterwandern konnte [24,25].

Es wäre daher denkbar, dass Schichten aus Nitriden, die thermodynamisch stabiler als Eisennitride sind (z.B. Cr-Nitride), die Legierungen bei höheren Temperaturen und für längere Zeiten gegen Sn Korrosion schützen. Solche Schichten werden daher in der vorliegenden Arbeit untersucht.

3.3.3 Thermochemisches Karbidwachstum

Im Falle der Karbide ist es denkbar, dass während des TDM-Prozesses der produzierte Kohlenstoff mit den kohlenstoffaffinen Legierungselementen der Werkstoffe reagiert und somit in-situ Karbidschichten wachsen. Sollte das in-situ Wachstum nicht möglich sein, können die Schichten auf den Werkstoffen vor ihrem Einsatz mittels Aufkohlungsprozessen thermochemisch erzeugt werden. Die berechneten *PBV* [64] möglicher Karbide wie $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{Cr}$ oder $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Cr}$ betragen 1,142 bzw. 1,094. Es wird daher angenommen, dass Karbide als durchgängige Schichten wachsen können und nur geringe Druckspannungen in den Schichten vorliegen.

Ein Aufkohlungsprozess, mit sehr guten Aufkohlungseigenschaften, geringer Oxidationsgefahr und ohne Verwendung von Plasma, ist das Niederdruckaufkohlen [34,66,82,83]. Dieser Prozess wird in der Industrie zur Einsatzhärtung niedriglegierter Stähle (z.B. 1.7131) verwendet [34].

Zu Beginn des Niederdruckaufkohlens werden die Werkstoffe zur Minderung der Oxidationsgefahr bei geringem Druck ($< 10^{-2}$ mbar) auf Prozesstemperatur erhitzt. Bei Prozesstemperaturen zwischen 650 und 1050 °C werden Kohlenwasserstoffe wie Ethylen (C_2H_4), Propan (C_3H_8) oder Acetylen (C_2H_2) über das Material geleitet, während der Prozessdruck im Bereich von 5 bis 10 mbar gehalten wird.

Die hohen Temperaturen ermöglichen es den Kohlenwasserstoffen an den Werkstoffoberflächen zu pyrolysieren, während der eingestellte Druck eine homogene Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe und das Abdampfen von Legierungselementen wie Cr sowie Mangan (Mn) verhindert [34,66,83].

Eine homogene Pyrolyse ist unerwünscht, weil sich dabei die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase und nicht an den Werkstoffoberflächen zersetzen. Zusätzlich wird bei der homogenen Pyrolyse Ruß produziert, welcher nicht nur die Kohlenstoffaktivität auf 1 senkt, sondern auch eine Verstopfung des Reaktors verursachen kann.

Bevorzugt wird Acetylen als Aufkohlungsgas verwendet, da es aufgrund seiner Instabilität schon bei geringeren Temperaturen als die anderen Kohlenwasserstoffe pyrolysiert. Vergleichsweise stabilere und längere Kohlenwasserstoffe wie Propan wandeln sich hingegen zunächst in andere Kohlenwasserstoffe um, sodass nicht die gesamte Menge als Kohlenstoffquelle dient [34,83–85]. Jedoch sind aufgrund der Instabilität des Acetylens sicherheitstechnische Maßnahmen erforderlich [83].

Im Unterschied zu anderen Aufkohlungsverfahren, wie z.B. Aufkohlung in Kohlenstoffpulver (Packaufkohlung), können mit Kohlenwasserstoffen hohe Kohlenstoffaktivitäten in der Gasphase erreicht werden, was die Aufkohlung von Werkstoffen beschleunigt und die Prozessdauer verkürzt.

Zudem kann bei der Gasaufkohlung die Kohlenstoffaktivität über den Volumenstrom der Kohlenwasserstoffe und dem Beimischen weiterer Gasen (H_2 , Inertgase) reguliert werden [34,66].

Des Weiteren ist es möglich die Dicke der aufgekohlten Randschicht gezielt einzustellen, indem die Werkstücke während des Prozesses ohne Zufuhr von Kohlenwasserstoffen auf Prozesstemperatur gehalten werden (Diffusionsintervalle) [66].

Nach den Beobachtungen von Young et al. [64] ist es jedoch nicht möglich, mittels Aufkohlung über die Gasphase dichte Karbidschichten auf kommerziell verfügbaren, hochlegierten Werkstoffen zu erzeugen. Hauptsächlich wird die Bildung von inneren Karbiden, die Versprödung der Werkstoffe und bei sehr langen Aufkohlungsdauern sogar das Auftreten von Metal Dusting beobachtet [64]. Diese Phänomene werden durch die höhere Permeabilität der Legierung für Kohlenstoff im Vergleich zu den anderen Legierungselementen, wie Cr, und dem geringen molaren Volumen der Karbide verursacht [64].

Karbidschichten sind zu Beginn der Flüssigmetalltechnologie als Korrosionsschutz eingesetzt worden [22]. Für ihre Erzeugung wurde die eingesetzte Bismutschmelze mit dem kohlenstoffaffinen Element Zirkon (Zr) legiert. Die auf den Werkstoffoberflächen adsorbierten Zirkonatome reagieren sowohl mit Stickstoff als auch mit Kohlenstoff in der Legierung und bilden $ZrN+ZrC$ Schichten. Jedoch bildet Zr ebenfalls mit dem in der Schmelze gelösten Sauerstoff ZrO_2 , weshalb zusätzlich sauerstoffaffine Elemente wie Ti der Schmelze beigemischt werden müssen, damit genügend Zr zur Schichtbildung verfügbar ist [22].

Ob sich auch Karbidschichten mittels Niederdruckaufkohlen erzeugen lassen und ob diese die Legierungen gegen flüssiges Sn schützen ist allerdings noch unklar. Dies soll in der vorliegenden Arbeit erprobt werden.

3.3.4 Physical Vapor Deposition

Beim Physical Vapor Deposition (PVD) -Verfahren wird die Schicht als vollständiges Material, d.h. sowohl die metallische als auch die nichtmetallische Komponente, auf den zu beschichtenden Werkstoff (Substrat) abgeschieden.

Dazu wird bei Drücken im Bereich von Hoch- bis Feinvakuum das Schichtmaterial verdampft bzw. zerstäubt [86–88]. Beim Verdampfen wird das feste Schichtmaterial durch Erhitzen in Tiegeln oder mittels Elektronenstrahlen bzw. Laser in die Gasphase überführt [86–88]. Für das Zerstäuben (Sputtern) wird, mithilfe eines Inertgases sowie Anlegen einer elektrischen Gleichspannung, zwischen Schichtmaterial (Target) und Substrat ein Plasma erzeugt [86–88]. Die positiven Plasmaionen (z.B. Ar^+) werden zu dem negativ geladenen Target hin beschleunigt und können beim Auftreffen Targetatome herauslösen. Die Qualität sowie Dichte des Plasmas und damit auch die Abscheidegeschwindigkeit können durch das Einsetzen einer Wechselspannung oder durch Magnetfelder (Magnetron-Sputtern) gesteigert werden [86–88].

Die in die Gasphase überführten Teilchen des Schichtmaterials kondensieren anschließend auf dem Substrat. Damit die Teilchen auf dem Weg zum Substrat nicht zu stark gestreut werden, wird bei geringen Drücken gearbeitet.

Für eine gute Schichtqualität muss die Substratoberfläche möglichst eben und frei von Verunreinigungen sein, da ansonsten die Schichten ungleichmäßig wachsen bzw. nicht gut haften [89,90]. Die Oberflächenqualität kann in dem PVD-Prozess verbessert werden, indem leicht auf dem Substrat anhaftende Teilchen, mithilfe der Plasma-Ionen, entfernt werden (Plasmaätzen) [34,89].

Die Morphologie der entstehenden Schicht wird von mehreren Prozessparametern [89] wie Substrattemperatur, Prozessdruck und Abscheidegeschwindigkeit beeinflusst [90]. Von diesen ist die Substrattemperatur ein sehr wichtiger Faktor, da zum einen mit zunehmender Substrattemperatur die Diffusion begünstigt wird, was zu grobkörnigeren Schichten führt [90]. Sollte zum anderen das Schichtmaterial einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als das Substrat haben, kann die Substrattemperatur während des Beschichtens so gewählt werden, dass sie in etwa der späteren Einsatztemperatur entspricht. Somit treten zwar bei Raumtemperatur Druckspannungen in den

Schichten auf, jedoch können so gefährlich hohe Zugspannungen und Risse während des Einsatzes vermieden werden [88].

Ein PVD-Prozess kann um zusätzliche Targets erweitert werden, sodass mehrlagige oder gradierte Schichten aus verschiedenen Schichtmaterialien erzeugt werden können [86,87]. Somit können u.a. die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat reduziert werden.

Nach Korrosionstests in flüssigem Sn an mit Titannitrid (TiN) bedampften Proben blieb an den Proben kein Sn haften [25]. Dies deutet auf eine sehr geringe Wechselwirkung hin. Aufgrund der hohen Herstellungskosten wurde dieser Weg von Morris et al. jedoch nicht weiter verfolgt [25]. In dieser Arbeit wird er allerdings als Vergleich, zu den mit thermochemischen Prozessen hergestellten Schichten, benutzt.

3.4 Separationsmembranen

Mithilfe von permeablen Membranen können Stoffe selektiv aus einer Stoffmischung entfernt werden, z.B. auch die Produkte aus dem TDM-Prozess. Membranen sind für die Trennung von Stoffen eine Alternative zu Destillation oder Refraktion [2,7–9,91]. Der kontinuierliche Entzug von Produkten verbessert generell die Effektivität eines Reaktors [2,6–9,91]. Es ist wünschenswert, dass die Stoffabtrennung nahezu vollständig und bei hoher Stoffstromdichte erfolgt.

Das Trennprinzip von Membranen hängt davon ab, ob die Membran porös oder dicht ist. Im Fall von porösen Membranen wird der abzutrennende Stoff (Permeat) von den anderen Stoffen einer Mischung (Retentat) aufgrund der molekularen Siebwirkung der Membran entfernt [91]. Im Falle von dichten Membranen erfolgt die Trennwirkung durch die Lösung und Diffusion des Permeats in dem Membranwerkstoff [91], sodass generell die Selektivität der dichten Membranen höher ist als die poröser Membranen.

Die Stoffstromdichte durch dichte Membranen kann mit dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 17) beschrieben werden. Die Konzentrationsdifferenz zwischen Eintrittsseite und Austrittsseite der Membran kann dabei höchstens der Sättigungskonzentration $c_{i,S}$ entsprechen. Wenn die Dicke s der Membran konstant bleibt und der Diffusionskoeffizient D unabhängig von der Konzentration in der Membran ist ($D \neq f(c_i)$), liefert das Ficksche Gesetz für die maximal mögliche Stoffstromdichte:

$$J = D c_{i,S} \frac{1}{s}. \quad (23)$$

Das Produkt von D und $c_{i,S}$ ist materialspezifisch und wird als die Permeabilität P [92] bezeichnet:

$$P = Dc_{i,S} \quad (24)$$

Mithilfe von Diffusionsdaten [93,94] und Daten zur Löslichkeit [93,95–97] kann somit die Permeabilität von metallischen Werkstoffen z.B. für Kohlenstoff berechnet werden, was grafisch in Abbildung 2 dargestellt ist.

Im Falle der Membranen zur Kohlenstoffabtrennung ist es sehr wichtig zu berücksichtigen, dass die Werkstoffe möglichst keine oder höchstens metastabile Karbide bilden, damit die Membranen nicht degradieren. Als Membranen zur Kohlenstoffabtrennung für die Messung von Kohlenstoff in Flüssigmetallen wurden Fe, austenitischer Stahl und Ni verwendet, jedoch ohne vorangehende Bestimmung des Durchgangs von Kohlenstoff durch die Membranwerkstoffe [98–101]. In der technischen Literatur werden im Wesentlichen Permeabilitätswerte von Metallen für Kohlenstoff indirekt über die Bildung von inneren Karbiden bestimmt [102,103].

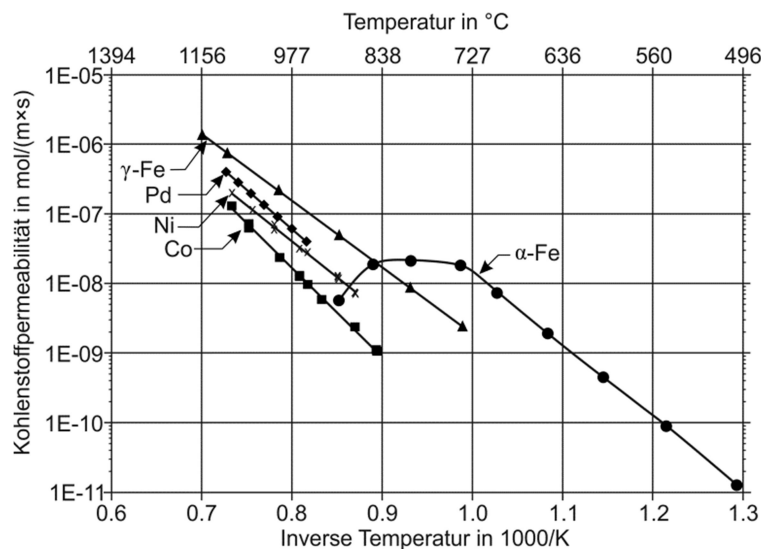


Abbildung 2: Berechnete und interpolierte Kohlenstoffpermeabilität metallischer Werkstoffe [93–96,102]

Im Falle von Wasserstoff muss bei der Berechnung der Permeabilität zusätzlich die Zersetzung des Wasserstoffmoleküls berücksichtigt werden, da sich Wasserstoff atomar im Werkstoff löst ($H_2(g) = 2 H$ (Membran)). Wenn für den gelösten Wasserstoff das Henrysche Gesetz gilt, kann die Wasserstoffaktivität des gelösten Wasserstoffs a_H mit dem Sievertschen Gesetz dargestellt werden [28,104]:

$$a_H = K_{H_2/H} \sqrt{p_{H_2}/p^0} \quad (25)$$

$K_{H_2/H}$ ist eine legierungs- und temperaturabhängige Dissoziationskonstante, p_{H_2} der Wasserstoffpartialdruck in der Prozessatmosphäre und p^0 der Referenzdruck.

Die Aktivität a_H kann auch mittels Henryschen Gesetz (Gleichung 11) durch die Konzentration des in der Membran gelösten Wasserstoffs c_H und der Henry-Konstante für Wasserstoff h_H ersetzt werden, wodurch Gleichung 25 umgeformt wird zu [28]:

$$c_H = \frac{K_{H_2/H}}{h_h} \sqrt{p_{H_2}/p^0}. \quad (26)$$

Wenn das Henrysche und damit auch das Sievertsche Gesetz bis zur Sättigungskonzentration mit den entsprechenden Gleichgewichtspartialdrücken gelten, folgt analog zu Gleichung 12

$$\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,S}}} = \frac{\chi_H}{\chi_{H,S}} \approx \frac{c_H}{c_{H,S}} \quad (27)$$

wonach die Wasserstoffkonzentration c_H

$$c_H = c_{H,S} \sqrt{p_{H_2}/p_{H_2,S}} \quad (28)$$

entspricht. In Anlehnung an Gleichung 23 und 24 ergibt sich damit die Stoffstromdichte

$$J = \frac{P_H}{\sqrt{p_{H_2,S}}} \frac{\Delta\sqrt{p_{H_2}}}{s} \quad (29)$$

mit $\Delta\sqrt{p_{H_2}}$ als Differenz der Wurzeln der Wasserstoffpartialdrücke an der Eintritt- und der Austrittsseite der Membran [28,92]. Der Faktor $\frac{P_H}{\sqrt{p_{H_2,S}}}$ ist dabei die über den Sättigungspartialdruck standardisierte Permeabilität und soll als P' bezeichnet werden. P' entspricht der Wasserstoffpermeabilität, wie sie in der technischen Literatur aufgeführt ist.

Die Wasserstoffpermeabilitäten von metallischen Membranmaterialien sind in Abbildung 3 über der Temperatur aufgetragen. Diese berücksichtigen ebenfalls keine Degradation der Membranwerkstoffe.

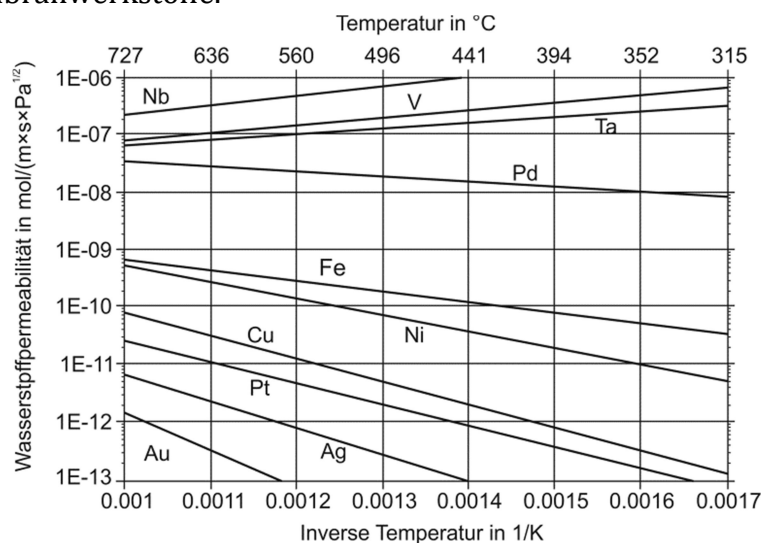


Abbildung 3: Wasserstoffpermeabilität metallischer Werkstoffe [6,92].

In der technischen Literatur werden als Membranmaterialien zur Wasserstoffabtrennung neben metallischen, hauptsächlich Palladium (Pd)-Basislegierungen, weitere Ansätze genannt, welche von keramischen, über Molekularsiebe bis zu Polymermembranen reichen (Tabelle 2) [6,105].

Im Hinblick auf den Einsatz der Membranen in einen TDM-Reaktor sollte die Einsatztemperatur von Membranen im Bereich von 500 - 700 °C liegen, um zum einen möglichst hohe Stoffströme zu ermöglichen und zum anderen, um zeitgleich zu verhindern, dass sich das nicht konvertierte Methan an den katalytisch wirkenden Oberflächen [106,107] der Membranen zersetzt. Im Falle der Membranen zur Wasserstoffabtrennung werden, aufgrund der Anforderungen an die Temperaturstabilität, bei möglichst hoher Wasserstoffselektivität und Stoffstromdichte, zunächst metallische Membranen in Betracht gezogen (Tabelle 2).

Es ist jedoch von Interesse, wie sich die Werkstoffe und die Permeabilitäten verhalten, wenn zeitgleich Wasserstoff und Kohlenstoff durch die Membranen durchtreten können. Eine Abschätzung ist aufgrund der unterschiedlichen Einheiten der Permeabilitätswerte für Kohlenstoff- und Wasserstoff dahingehend nicht möglich.

Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener wasserstoffselektiver Membranen [105].

	Dichte Polymere	Mikroporöse Keramik	Dichte Keramik	Poröser Kohlenstoff	Dichte Metalle
Temperaturbereich in °C	< 100	200-600	600-900	500-900	300-600
H ₂ -Selektivität	Gering	Mittel	Sehr Hoch	Gering	Sehr Hoch
H ₂ -Stoffstromdichte	Gering	Hoch	Mittel	Mittel	Hoch
Degradierung durch	HCl, SO _x , CO ₂	-	H ₂ S	Aggressive Dämpfe, Organika	H ₂ S, HCl, CO
Beispielmaterialien	Polymere	Si-, Al-, Zr-, Ti-Oxide, Zeolithe	SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ}	Kohlenstoff	Palladium Legierungen
Transportmechanismen	Lösung/Diffusion	Molekulares Sieben	Lösung/Diffusion	Oberflächendiffusion, molekulares Sieben	Lösung/Diffusion

3.5 Elektrochemischer Kohlenstoffsensor

3.5.1 Funktionsprinzip

Elektrochemische Kohlenstoffsensoren wurden insbesondere für die Überwachung von mit flüssigen Na gefüllten Systemen entwickelt und eingesetzt [98,99,101,108–110]. In diesen Systemen ist a_c meist < 1 . Die Kohlenstoffsensoren wurden auch in der Gasphase getestet [109–111], wobei sich bei $a_c=1$ Kohlenstoff auf den Sensoren ablagerte.

Die Tests, mit den in der technischen Literatur beschriebenen elektrochemischen Sensoren, haben gezeigt, dass die gemessenen Spannungen die Kohlenstoffaktivität korrekt wiedergeben [108,110].

Ein solcher elektrochemischer Sensor beruht auf dem Prinzip der galvanischen Zelle mit zwei elektrischen Leitern (Elektroden), wobei die Elektroden voneinander durch einen Elektrolyten getrennt sind (Abbildung 4).

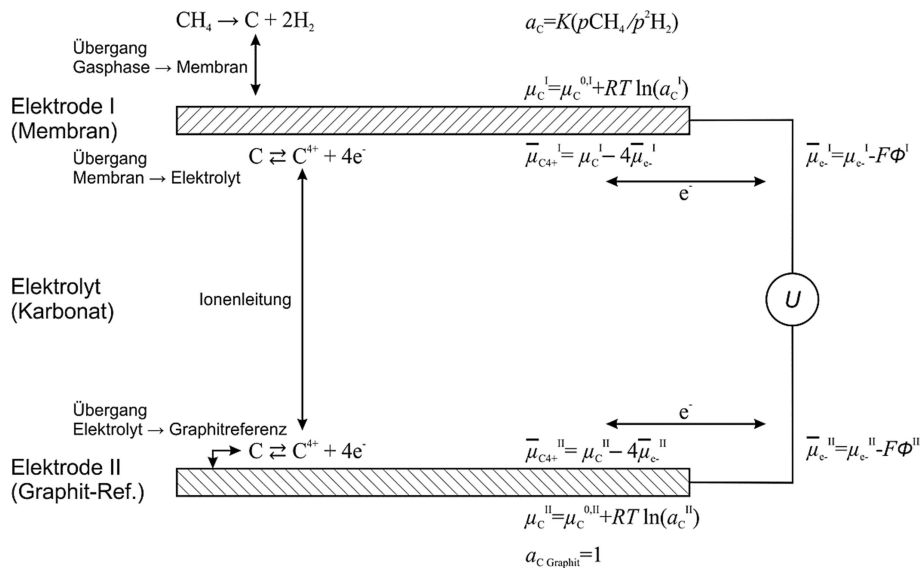


Abbildung 4: Prinzipskizze eines elektrochemischen Kohlenstoffsensors.

Die Membran ist die erste Elektrode. Sie schließt zudem die Zelle nach außen hin ab und lässt den Kohlenstoff möglichst selektiv in die Zelle ein. Die zweite Elektrode ist die Referenz mit bekanntem chemischem C-Potential, z.B. Graphit. Damit ist die Zelle als



definiert. Der Elektrolyt ist dabei im Idealfall ein reiner Ionenleiter. Es wird angenommen, dass in dem Elektrolyten Kohlenstofftransport über C^{4+} -Ionen erfolgt [98,99,109,110]. Damit läuft auf beiden Seiten des Elektrolyten die Halbzellenreaktion ab:



So würden auf der Seite mit dem höheren Kohlenstoffpotential aus Kohlenstoff sowohl C^{4+} -Ionen als auch 4 Elektronen (e^-) entstehen und entsprechend in den Elektrolyt sowie in den elektrischen Leiter übergehen, während an der Gegenelektrode C^{4+} -Ionen sowie $4e^-$ vom Elektrolyt und dem elektrischen Leiter verbraucht werden und Kohlenstoff sich auf der Elektrode ablagert.

Die notwendige Arbeit, um 1 mol einer elektrisch geladenen Substanz i (z.B. Ionen oder Elektronen) in eine Phase mit dem elektrischen Potential Φ zu transferieren, wird mit dem elektrochemischen Potential $\bar{\mu}_i$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (31)$$

beschrieben, mit dem chemischen Potential der betrachteten Phase μ_i , der elektrischen Ladung z_i und der Faraday-Konstante F [28].

Für das chemische Potential des Kohlenstoffs an den Elektroden folgt unter Berücksichtigung der Halbzellenreaktionen, d.h. der Oxidation bzw. Reduktion von Kohlenstoff (Gleichung 30),

$$\bar{\mu}_{\text{C}4+}^{\text{I}} = \mu_{\text{C}}^{\text{I}} - 4\bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{I}} \quad (32)$$

und

$$\bar{\mu}_{\text{C}4+}^{\text{II}} = \mu_{\text{C}}^{\text{II}} - 4\bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{II}} \quad (33)$$

Erfolgt kein Transport von Elektronen, so ist das elektrochemische Potential der Kohlenstoffionen im Elektrolyten konstant:

$$\bar{\mu}_{\text{C}4+}^{\text{I}} = \bar{\mu}_{\text{C}4+}^{\text{II}}. \quad (34)$$

Somit können Gleichung 32 und 33 kombiniert werden zu

$$\mu_{\text{C}}^{\text{I}} - 4\bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{I}} = \mu_{\text{C}}^{\text{II}} - 4\bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{II}} \quad (35)$$

und umgestellt zu

$$\mu_{\text{C}}^{\text{I}} - \mu_{\text{C}}^{\text{II}} = 4(\bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{\text{e}-}^{\text{II}}). \quad (36)$$

Die elektrochemischen Potentiale der Elektronen auf der rechten Seite der Gleichung 36 können über die Gleichung

$$\bar{\mu}_{\text{e}-} = \mu_{\text{e}-} - F\Phi \quad (37)$$

dargestellt werden [28].

Wenn die Leiter, die den Sensor mit einem Messgerät verbinden, aus demselben Werkstoff und auf gleicher Temperatur sind, ist das chemische Potential der Elektronen auf beiden Seiten des Messgerätes gleich $\mu_{\text{e}-}^{\text{I}} = \mu_{\text{e}-}^{\text{II}}$. Damit kann Gleichung 36 umgestellt werden zu:

$$\mu_{\text{C}}^{\text{I}} - \mu_{\text{C}}^{\text{II}} = 4F(\Phi^{\text{II}} - \Phi^{\text{I}}) = U. \quad (38)$$

Im stromlosen Fall, bei dem kein Elektronenfluss in den Leitern erfolgt, bildet das Messsignal dieses elektrochemischen Sensors die Differenz der elektrischen Potentiale ab, d.h. die Spannung U , die von einem elektrischen Spannungsmessgerät (Voltmeter) angezeigt wird. Die chemischen Potentiale können, in Anlehnung an Gleichung 5, durch Aktivitäten ersetzt werden

$$(\mu_C^{0,I} + RT \ln a_C^I) - (\mu_C^{0,II} + RT \ln a_C^{II}) = 4F(\Phi^{II} - \Phi^I) \quad (39)$$

was für $\mu_C^{0,I} = \mu_C^{0,II}$ reduziert werden kann zu:

$$U = (\Phi^{II} - \Phi^I) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_C^I}{a_C^{II}}. \quad (40)$$

In Abhängigkeit von der Aktivität des Kohlenstoffs in der Umgebung, z.B. in der TDM-Prozessatmosphäre, kann sich das chemische Potential von Kohlenstoff an der Membran ändern, sodass eine variable Differenz im chemischen Potential zwischen den beiden Elektroden entsteht [28].

3.5.2 Elektrolyt

Damit ein Ausgleich von Kohlenstoffionen im Kohlenstoffsensor erfolgen kann, muss der Elektrolyt Kohlenstoffionen bilden können und die dazugehörige Reaktion reversibel sein. Insbesondere äquimolare Schmelzen aus Natriumkarbonat (Na_2CO_3) und Lithiumkarbonat (Li_2CO_3), die einen eutektischen Schmelzpunkt von 498 °C besitzen, haben sich als brauchbar herausgestellt [99,101,109].

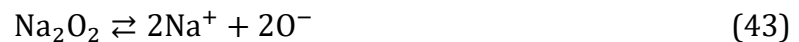
Die Karbonate können sich zersetzen: Im Falle von Natriumkarbonat bei höheren Sauerstoffpartialdrücken ($pO_2 \gtrsim 10^{-5}$ bar) geschieht dies über die Reaktion



und bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken durch die Umwandlung [101,112]:



Auch die entstehenden Oxide können sich zersetzen, und zwar nach



sowie



Das Auftreten von Na_2O_2 , d.h. des Peroxidions O^- , sollte dabei möglichst vermieden werden, weil es die Elektrolysereaktionen und damit auch die Spannungen verfälschen würde [101]. Das Sauerstoffion O^{2-} wird hingegen für die Zellreaktionen benötigt, da der Kohlenstoff damit über die Reaktion

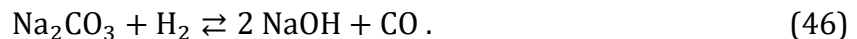


zu einem Karbonation an den Elektroden oxidiert werden kann. Das Karbonation kann dann durch die Schmelze diffundieren und an der anderen Elektrode wieder zu Kohlenstoff und Oxidion reduziert werden [101,109,112]. Die gesamte Elektrodenreaktion, bezogen auf Kohlenstoff, entspricht damit der Gleichung 30.

Da bei der Zersetzung von Natriumkarbonat CO bzw. CO₂ entsteht (Gleichung 41 und 43), ist es denkbar, die Bildung von Na₂O₂ nicht nur über den Sauerstoffpartialdruck pO_2 , sondern auch mithilfe eines Kohlenmonoxid- (pCO) bzw. Kohlendioxidpartialdruck (pCO_2) zu vermeiden.

Für Na₂CO₃ wurden Gleichgewichtsdiagramme für verschiedene Partialdrücke von Sauerstoff, CO und CO₂ mithilfe des Programms HSC 5.0 [113] berechnet. Diese sind in Abbildung 5 dargestellt. Um Na₂CO₃ zu stabilisieren, sollten bei z.B. 500 °C $pCO > 10^{-25}$ bzw. $pCO_2 > 10^{-14}$ bar eingestellt werden, wobei im letzteren Fall das Phasenfeld von Na₂CO₃ hauptsächlich unabhängig von pO_2 ist. Die Diagramme deuten ebenfalls an, dass Na₂CO₃ gezielt zu Na₂O zersetzt werden kann, was zudem eine wahrscheinlichere Bildung von Sauerstoffionen impliziert, indem z.B. bei 500 °C und $pO_2 < 10^{-5}$ bar pCO bzw. pCO_2 verringert wird. Einen ähnlichen Effekt hat eine Temperaturerhöhung von 500 auf 700 °C.

In Hinblick auf den späteren Einsatz in dem TDM-Reaktor ist eine Wechselwirkung von Wasserstoff mit dem Elektrolyten ebenfalls denkbar. Eine mögliche Reaktion von Natriumkarbonat mit Wasserstoff ist die Bildung von Natriumhydroxid und CO:



Dies würde zu einer Veränderung der Schmelze führen und das OH⁻-Ion kann zusätzlich die Zellelektrochemie verändern. Inwiefern der Wasserstoff die Messung der Kohlenstoffaktivität tatsächlich beeinflusst, wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

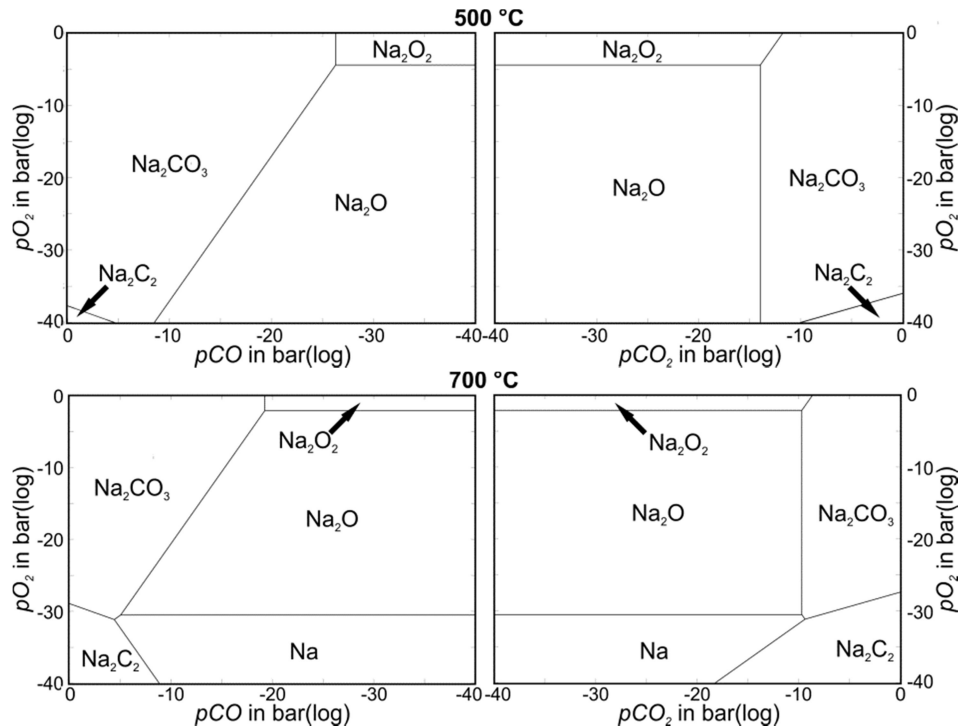


Abbildung 5: Gleichgewichtsdiagramme von Natriumkarbonat für 500 und 700 °C, in Abhängigkeit von Sauerstoff- (pO_2), Kohlenmonoxid- (pCO) und Kohlenstoffdioxidpartialdruck (pCO_2).

3.6 Analysemethoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden feste und gasförmige Stoffe untersucht. Für die mikrostrukturelle Analyse der festen Stoffe werden ein optisches Mikroskop (OM) mit Auflicht und ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Die Zusammensetzung der Feststoffphasen wird mit der energiedispersiven Röntgen (engl.: energy dispersive X-ray, EDX)-Analyse bestimmt. Bei einigen Proben wird zusätzlich die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction, XRD)-Analyse sowie eine Variante der XRD-Analyse mit streifendem Einfall angewendet, um die Phasen zu identifizieren.

In Bezug auf die Untersuchung der gasförmigen Stoffe werden die quantitativen Gehalte der Gasgemische mit einem Massenspektrometer bestimmt.

3.6.1 Analyse von Feststoffen

In einem REM wird ein Elektronenstrahl (Primärstrahl) über die Probenoberfläche bewegt, wobei die Primärelektronen in den Werkstoff eindringen und verschiedene Effekte auslösen (Abbildung 6) [114,115].

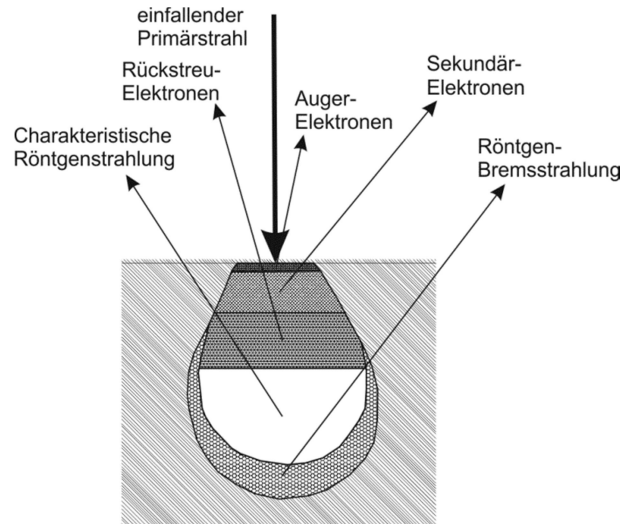


Abbildung 6: Anregungsvolumen des einfallenden Elektronenstrahls in der Probe sowie die erzeugten Effekte [115].

Durch den Elektronenstrahl werden zum einen die Werkstoffatome angeregt, wodurch die nur leicht gebundenen Elektronen das Leitungsband der Atome als Sekundärelektronen verlassen [114,115]. Die Sekundärelektronen haben eine geringe Energie, sodass nur solche aus dem oberflächennahen Bereich aus der Probe austreten.

Zum anderen können die Primärelektronen auch an den Atomen des Werkstoffes zurückgestreut werden und werden dann als Rückstreuelektronen bezeichnet [114,115]. Die Rückstreuung erfolgt eher an schweren Elementen (Mo, Sn), als an vergleichsweise kleinen und leichten Elementen (Al, Cr, Fe). Hinsichtlich der untersuchten Probe, sind die mit Sekundärelektronen erzeugten Abbildungen primär topografie- und die mit Rückstreuelektronen eher zusammensetzungsspezifisch.

Die elementare Zusammensetzung von Proben kann über emittierte Röntgenstrahlung bestimmt werden. Bei der EDX-Analyse wird die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente anhand der Energie ausgewertet. Die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung ist in Abbildung 7 dargestellt.

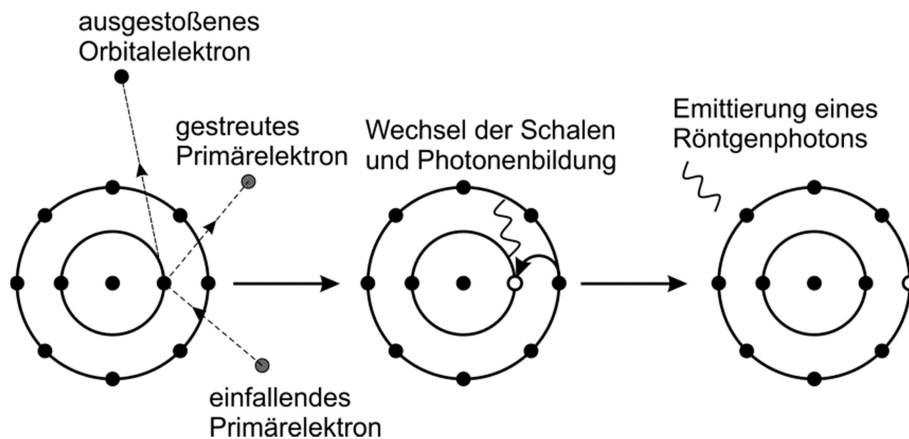


Abbildung 7: Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung [114].

Zu Beginn der Erzeugung der Röntgenstrahlung stoßen die Primärelektronen aus den Werkstoffatomen Elektronen von den inneren Schalen. Danach wechselt ein Elektron von den äußeren Schalen auf den freigewordenen Platz, wobei die Energiedifferenz zwischen den Schalen ($E_{\text{Außen}} - E_{\text{Innen}}$) über Röntgenstrahlung abgegeben wird [114]

$$E_{\text{Außen}} - E_{\text{Innen}} = \frac{h_P v_L}{\lambda} \quad (47)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h_P , der Lichtgeschwindigkeit v_L und der Wellenlänge λ . Weil die Energie der erzeugten Röntgenstrahlung charakteristisch für die verschiedenen Elemente und Schalenübergänge ist, kann die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden [114,115]. Die Energie von leichten Elementen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff kann jedoch durch das Fenster des Detektors signifikant abgeschwächt werden, sodass vergleichsweise geringere Intensitäten gemessen werden.

Für die quantitative Auswertung der Elementgehalte kann von der Messung eine standardlose ZAF-Korrektur durchgeführt werden. Die ZAF-Korrektur berücksichtigt die Einflüsse der Ordnungszahl (Z), der Absorption (A) und der Fluoreszenz (F) [114,115]. Die Bestimmung der Elementgehalte mittels einer EDX-Analyse kann sehr schnell erfolgen (< 1 min für eine Punktanalyse), jedoch muss zum einen berücksichtigt werden, dass die Informationen stets aus einem größeren Volumen unterhalb der beobachteten Oberfläche stammen, wie in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist. Zum anderen kann die Messung zusätzlich, von an den Probenoberflächen adsorbierten Molekülen, beeinflusst werden. Die adsorbierten Moleküle verursachen vergleichsweise höhere Intensitäten, als vom Material gemessen, und werden als Artefakte registriert.

Feststoffphasen können mittels der XRD-Analyse unterschieden werden. Das Prinzip der XRD-Analyse kann mit der selektiven Reflexion von Röntgenstrahlung an Kristallebenen (Abbildung 7) und der Braggschen-Gleichung (Gleichung 48) beschrieben werden.

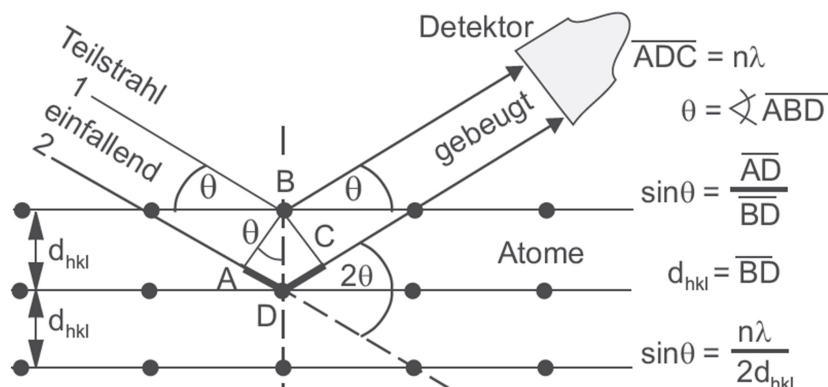


Abbildung 8: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen und Ableitung der Braggschen-Gleichung [116].

In einen Kristall, dessen Atome in Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen und mit dem Abstand d_{hkl} angeordnet sind, wird ein Teil eines monochromatischen, einfallenden

Röntgenstrahls (Teilstrahl 1) im kernnahen Bereich der Kristallatome reflektiert [116]. Der Ausfallwinkel des Röntgenstrahls ist nach dem Reflexionsgesetz gleich dem Einfallswinkel (θ). Andere Teilstrahlen können weiter in den Kristall eindringen und an den tiefer liegenden Netzebenen reflektiert werden. So wird z.B. Teilstrahl 2 an der nächsten Netzebene reflektiert und legt im Vergleich zu Teilstrahl 1 eine um \overline{ADC} längere Strecke zurück. Dadurch sind die reflektierten Teilstrahlen phasenverschoben und interferieren miteinander. Ist die Strecke \overline{ADC} nicht ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge λ interferieren die reflektierten Teilstrahlen nur schwach konstruktiv oder destruktiv [116]. Somit erfolgt konstruktive Interferenz nur bei bestimmten Winkeln θ , welche von der Wellenlänge λ , der verwendeten Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen d_{hkl} des Kristalls abhängen [116]. Diese Abhängigkeit wird durch die Braggsche-Gleichung beschrieben:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda. \quad (48)$$

Bei der XRD-Analyse in einem Goniometer wird während der Messung der Winkel θ verändert, sodass winkelabhängige Intensitäten aufgezeichnet werden.

Da die Verteilung der winkelabhängigen Intensitäten materialspezifisch ist, können die aufgezeichneten Daten mit Literaturdaten verglichen und so die Phasen bestimmt werden. Die Phasenidentifizierung kann jedoch nicht mehr eindeutig erfolgen, wenn viele verschiedene Phasen mit ähnlichen Intensitätsverteilungen im Werkstoff vorhanden sind.

Eine Variation der Messung ist die Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall, bei dem der Einfallswinkel auf $\theta \leq 3^\circ$ festgesetzt ist und nur der Aufnahmewinkel des Detektors variabel ist. Dies verlängert die Wegstrecke im oberflächennahen Bereich und verringert die Eindringtiefe, wodurch Oberflächenschichten genauer analysiert werden können [116].

3.6.2 Analyse von Gasen

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung von Gasgemischen mit einem Massenspektrometer werden die einzelnen ionisierten Gaskomponenten aufgrund ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung (m/z) voneinander unterschieden.

Für die Analyse wird das Gas zunächst positiv ionisiert, z.B. durch die kinetische Energie von Elektronen einer Glühkathode (Elektronenstoßionisation). Durch ein elektrisches Feld werden die positiven Ionen im Analysator beschleunigt, der die Ionen aufgrund ihres Verhältnisses von m/z trennt [117,118]. Dabei kann, aufgrund unterschiedlicher Massen bei gleicher Ladung, z.B. Helium⁺ (He⁺) von Neon⁺ (Ne⁺) unterschieden werden. Andererseits bedeutet es aber auch, dass CO⁺ nicht von N₂⁺ unterschieden werden kann. In einem Quadrupol-Analysator erfolgt die Trennung über elektrische Felder und der Pfadstabilität der Ionen [117,118].

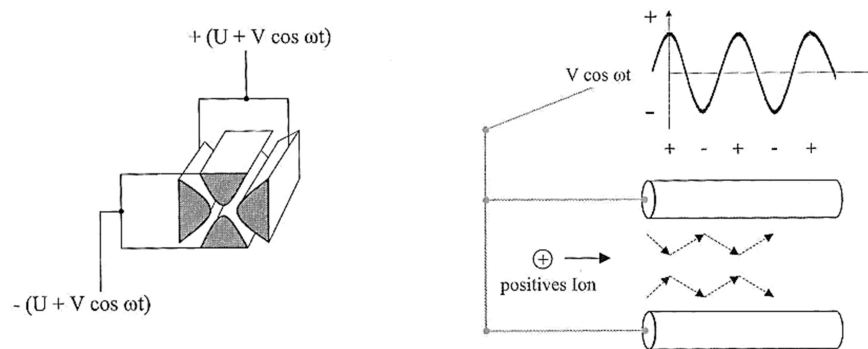


Abbildung 9: Vereinfachte Darstellung und Funktionsprinzip eines Quadrupols [117].

Wie in Abbildung 9 dargestellt ist, wird auf vier, idealerweise hyperbolischen Stäben, überkreuzt eine Spannung mit konstanter und alternierender Komponente angelegt. Wenn die positiven Ionen in den Quadrupol eintreten, werden sie durch die positive bzw. negative Gleichspannung an den Stäben entsprechend zu bzw. aus der Mittelachse gelenkt. Die zusätzlich angelegte Wechselspannung führt zu einem Schwingen der Ionen aus der Mittelachse zu den Stäben hin bzw. weg. Dabei ist die Wechselspannung der horizontal und vertikal angeordneten Stäbe zueinander um eine halbe Phase (π) verschoben.

Aus der Überlagerung dieser zwei Spannungen entsteht das Filterprinzip des Quadrupols [117,118]. Die schweren Ionen werden stärker durch die Gleichspannung abgelenkt, als sie schwingen. Die leichten Ionen hingegen können aufgrund ihrer geringeren Masse eher durch die Wechselspannung aus der Mittelachse herausschwingen. Damit dienen die horizontal angeordneten Stäbe als „high pass filter“, der nur von Ionen mit einer Mindestmasse passiert werden kann, während die vertikal angeordneten Stäbe als „low pass filter“ arbeiten, sodass nur Ionen bis zu einer maximalen Masse durchtreten können. Durch entsprechendes Variieren der Spannungen lassen sich der gewünschte Massenbereich sowie die gewünschte Auflösung einstellen [117,118].

Die Ionen, die das Quadrupol verlassen, können mit einem Faraday-Becher registriert werden [117,118]. Dessen Messsignal ist eine Spannung, die ein Maß für den auftretenden Ionenstrom ist. Damit die Software des Massenspektrometers die Ionenströme in Volumenanteile der Gaskomponenten umrechnen kann, wird vor der Messreihe eine Kalibrierung mit Kalibriergasgemischen durchgeführt.

4 Theoretische Betrachtung des TDM-Prozesses

Im Folgenden werden anhand einer theoretischen Betrachtung des TDM-Prozesses die mögliche Wirkung der Gasphase oberhalb des Flüssigmetallpegels auf die Werkstoffe sowie die Anforderungen an Membranen und Sensoren abgeschätzt.

So kann die lokale Kohlenstoffaktivität im thermodynamischen Gleichgewicht wie folgt bestimmt werden. Es gelten die Annahmen, dass in dem Flüssigmetall Konvertierung erfolgt ist und sich die Gasphase wie eine ideale Mischung idealer Gase verhält. Die Reaktionsgleichung von gasförmigem Methan zu festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff ist



mit der Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2 a_{\text{C}}}{p^0 p_{\text{CH}_4}} \quad (50)$$

und den Partialdrücken von Methan p_{CH_4} und Wasserstoff p_{H_2} sowie der Aktivität von festem Kohlenstoff a_{C} .

Umgestellt nach der Kohlenstoffaktivität entspricht die Gleichung [119,120]:

$$a_{\text{C}} = p^0 K \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}. \quad (51)$$

Da es sich bei der Aktivität festen Kohlenstoffs in Gasen um eine rein rechnerische Größe handelt, können sich auch Kohlenstoffaktivitäten größer als die des festen Kohlenstoffs (Graphit, $a_{\text{C}}=1$) ergeben. Für die Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K bei unterschiedlichen Temperaturen wurde für diese Arbeit die Software HSC 5.0 [113] verwendet. Das berechnete K ist oberhalb von 550 °C größer als 1, d.h. erst ab dieser Temperatur ist die Menge der Produkte größer als die der Edukte.

Die Partialdrücke von Methan und Wasserstoff stehen über den Methankonvertierungsgrad und die Stoffmengen miteinander in Verbindung. Der Konvertierungsgrad X^* ist das Verhältnis vom Umsatz, d.h., die Differenz der in den Reaktor eintretenden ($n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}}$) aus austretenden ($n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}$) Stoffmenge an Methan, zu $n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}}$:

$$X_{\text{CH}_4}^* = \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}}}. \quad (52)$$

Die Stoffmengen an produzierten Kohlenstoff bzw. Wasserstoff sind:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}}^{\text{aus}} &= (n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}), \\ n_{\text{H}_2}^{\text{aus}} &= 2(n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}) \end{aligned} \quad (53)$$

Mit diesen beiden Gleichungen sind die Stoffmengenanteile \tilde{y}_i der Gasphase und somit auch die Partialdrücke bestimmt. Für Stoffmengenanteile gilt $\tilde{y}_i = n_i / \sum_i n_i$, wodurch der Stoffmengenanteil des produzierten Wasserstoffs, mit Gleichung 52 als

$$\tilde{y}_{\text{H}_2}^{\text{aus}} = \frac{2(n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}})}{n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}} + (n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}) + 2(n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}})} = \frac{2X_{\text{CH}_4}^*}{1 + 2X_{\text{CH}_4}^*} \quad (54)$$

und der von Methan als

$$\tilde{y}_{\text{CH}_4}^{\text{aus}} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}} + (n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}) + 2(n_{\text{CH}_4}^{\text{ein}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{aus}})} = \frac{1 - X_{\text{CH}_4}^*}{1 + 2X_{\text{CH}_4}^*} \quad (55)$$

beschrieben wird. Diese Stoffmengenanteile können über Daltons Regel für ideale Gase ($p_i = \tilde{y}_i p_{\text{Gesamt}}$) in Partialdrücke umgerechnet werden. Demnach folgt für die Kohlenstoffaktivität in Gleichung 51:

$$a_{\text{C}} = p^0 K \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = p^0 K \frac{\tilde{y}_{\text{CH}_4}^{\text{aus}} p_{\text{Gesamt}}}{(\tilde{y}_{\text{H}_2}^{\text{aus}} p_{\text{Gesamt}})^2} = p^0 K \frac{p_{\text{Gesamt}}}{p_{\text{Gesamt}}^2} \frac{\tilde{y}_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}}{(\tilde{y}_{\text{H}_2}^{\text{aus}})^2}. \quad (56)$$

Für den Fall $p_{\text{Gesamt}} = p^0$, d.h. der Druck im System entspricht den Referenzdrücken der Gase, gilt:

$$a_{\text{C}} = K \frac{\tilde{y}_{\text{CH}_4}^{\text{aus}}}{(\tilde{y}_{\text{H}_2}^{\text{aus}})^2} = K \frac{1 - X_{\text{CH}_4}^*}{1 + 2X_{\text{CH}_4}^*} \frac{(1 + 2X_{\text{CH}_4}^*)^2}{(2X_{\text{CH}_4}^*)^2} = K \frac{1 + X_{\text{CH}_4}^* - 2X_{\text{CH}_4}^{*2}}{4X_{\text{CH}_4}^{*2}}. \quad (57)$$

Somit ist die Kohlenstoffaktivität nur noch von der Gleichgewichtskonstante K und den erreichten Methankonvertierungsgraden abhängig. Die maximale Konvertierung $X_{\text{CH}_4, \text{max}}^*$ wird im thermodynamischen Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff erreicht. Für $a_{\text{C}}=1$ folgt aus Gleichung 57, dass:

$$X_{\text{CH}_4, \text{max}}^* = \frac{K \mp \sqrt{9K^2 + 16K}}{4K + 8}. \quad (58)$$

Da die Subtraktion der Wurzel im Zähler negative Werte für $X_{\text{CH}_4, \text{max}}^*$ ergibt ist der Verlauf von $X_{\text{CH}_4, \text{max}}^*$ über der Temperatur für den Fall der Addition der Wurzel in Abbildung 10 dargestellt. In den nachfolgenden Berechnungen ist $X_{\text{CH}_4, \text{max}}^*$ die Obergrenze.

Der Kurvenverlauf von $X_{\text{CH}_4, \text{max}}^*$ ähnelt u.a. dem der Konvertierungskurve von [121] oder dem H_2 -Stoffmengenanteil aus [122]. Allerdings sind die Konvertierungswerte in

[121] insbesondere unterhalb von 800 °C kleiner und die Stoffmengenanteile in [122] größer, da Kohlenstoff nicht in der Gasphase berücksichtigt wird.

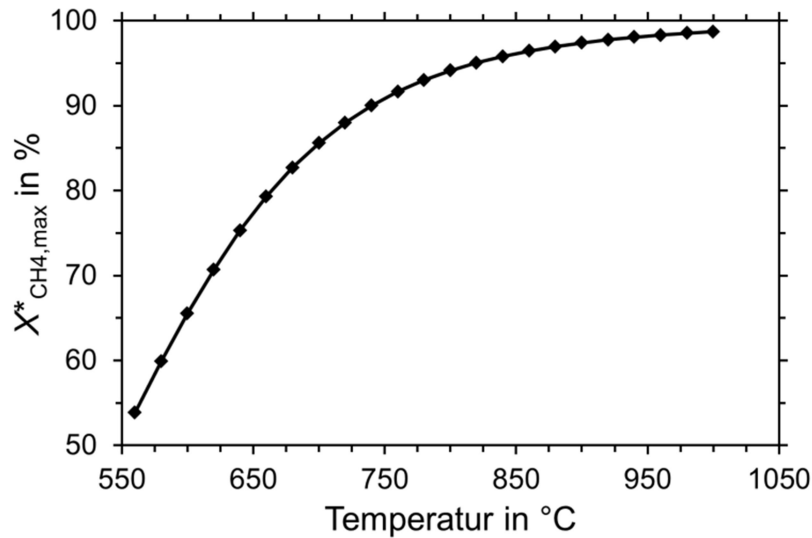


Abbildung 10: Maximal erreichbare Methankonvertierung $X_{CH_4,max}^*$ über der Temperatur.

Die berechnete Kohlenstoffaktivität in Abhängigkeit von $X_{CH_4}^*$ und K ist grafisch in Abbildung 11 dargestellt. Den Berechnungen zufolge sind hohe Kohlenstoffaktivitäten besonders bei Umsätzen unterhalb von etwa 0,3 und Temperaturen oberhalb von etwa 750 °C zu erwarten.

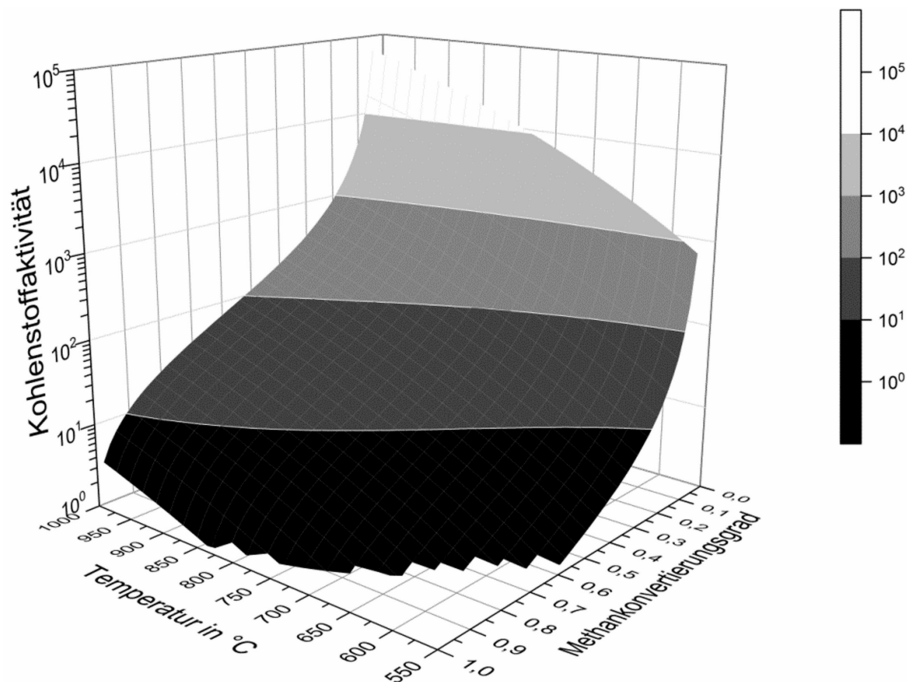


Abbildung 11: Berechnete Kohlenstoffaktivitäten in dem TDM-Prozess für unterschiedliche Methankonvertierungsgrade und Temperaturen.

Aufgrund der hohen Kohlenstoffaktivitäten besteht die Möglichkeit von Kohlenstoffablagerungen im Reaktor und Karbidbildung oder gar dem Metal Dusting von metallischen Komponenten. Es ist daher von Interesse, wie sich Sensoren mit Metallmembranen zur

Bestimmung des Konvertierungsgrades, z.B. Kohlenstoffsensoren, bei solchen Kohlenstoffaktivitäten verhalten.

Alternativ zur Kohlenstoffaktivität kann zur Bestimmung des Konvertierungsgrades auch der Wasserstoffgehalt als Messgröße herangezogen werden, da er nach Gleichung 54 nur von $X_{\text{CH}_4}^*$ abhängig ist. Der berechnete Wasserstoffgehalt ist in Abhängigkeit von Temperatur und Konvertierungsgrad in Abbildung 12 grafisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei einer Methankonvertierung oberhalb von 60 % die Gasphase im Reaktor zum Großteil Wasserstoff beinhaltet. Infolgedessen kann eine Schädigung der metallischen Komponenten durch Wasserstoff auftreten. Es stellt sich zudem die Frage, wie Kohlenstoffsensoren, falls sie zur Bestimmung des Konvertierungsgrades eingesetzt werden, auf solche Wasserstoffgehalte reagieren.

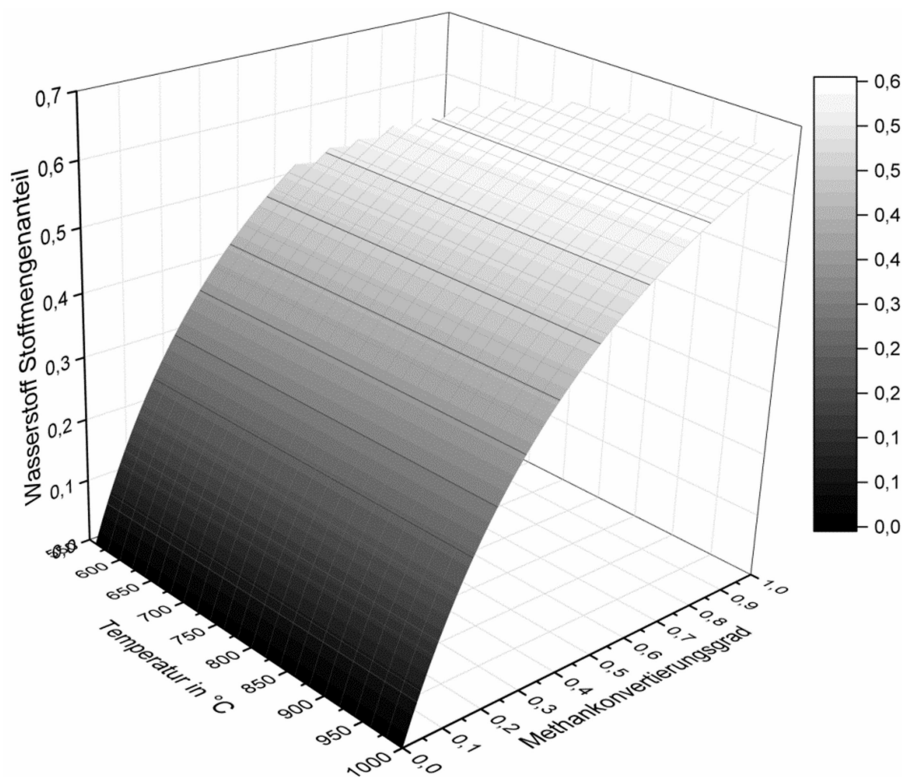


Abbildung 12: Berechnete Wasserstoff-Stoffmengenanteile im TDM-Prozess für unterschiedliche Methankonvertierungen und Temperaturen.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Probenmaterial

Die Korrosionsversuche werden insbesondere am austenitischen Stahl 1.4571 und an der Ni-Basislegierung 2.4663 durchgeführt. Weitere Korrosionsversuche erfolgen mit technisch reinem Eisen (Reinheit > 98 %), dem austenitischen Stahl 1.4301 sowie den Ni-Basislegierungen 2.4642 und 2.4650. Das Wachstum der Korrosionsschutzschichten wird zusätzlich an den Stählen 1.0038 und 1.4749 sowie an der Ni-Basislegierung 2.4816 analysiert.

Die Hauptverunreinigungen im technisch reinem Eisen sind Kalzium (Ca), Mn und Silizium (Si) [123]. Im Falle der Legierungen sind die Gehalte der wichtigsten Legierungselemente in Tabelle 3 aufgelistet. Für die Stähle sind die nominellen Zusammensetzung entsprechend ihrer Datenblätter [20,124–126] angegeben, für die Ni-Basislegierungen, die Ergebnisse der jeweiligen Chargenanalysen. Die Ni-Basislegierungen sowie 1.4571 liegen im lösungsgeglühten Zustand vor, wohingegen der Wärmebehandlungszustand von 1.0038, 1.4301 und 1.4749 unbekannt ist.

Tabelle 3: Sollzusammensetzung der untersuchten Stähle [20,124–126] und Ergebnisse der Chargenanalysen der untersuchten Ni-Basislegierungen (in Massen-%).

Legierung	Al	C	Co	Cr	Fe	Mo	Si	Ti	Ni
1.0038	-	≤ 0,17	-	-	Basis	-	-	-	-
1.4301	-	< 0,07	-	17,5- 19,5	Basis	-	-	-	8-10,5
1.4571	-	≤ 0,08	-	16,5- 18,5	Basis	2-2,50	-	5×C- 0,70	10,5- 13,5
1.4749	-	≤ 0,20	-	26,50	Basis	-	0,50	-	-
2.4642	-	0,02	-	27,85	8,70	-	0,15	-	Basis
2.4650	0,45	0,05	19,80	20,00	0,44	5,90	0,09	2,10	Basis
2.4663	0,99	0,06	11,70	21,97	1,09	8,53	0,13	0,41	Basis
2.4816	0,16	0,003	0,06	16,15	8,00	-	0,31	0,22	Basis

Die Legierungen 1.0038, 1.4749, 2.4642 und 2.4816 sind als zugeschnittene Plättchen vorhanden, mit einer Gesamtoberfläche von etwa 300 bis 400 mm². Die Legierungen 1.4571, 2.4650 und 2.4663 sind als nahtlose Rohre verfügbar, während 1.4301 ein geschweißtes Rohr ist. Die Abmessungen der Rohre betragen im Lieferzustand (Außendurchmesser×Wanddicke): 25×2 mm für 1.4301, 25×2,5 mm für 1.4571, 38×6,3 mm für 2.4650 sowie 38×11 mm für 2.4663.

Nach den Versuchen werden generell aus dem Probenmaterial Schlitze erstellt. Die Schlitze werden mit metallografischen Standardmethoden präpariert, wobei als letzten Präparationsschritt 1 µm Diamantpoliersuspension genutzt wird. Anschließend werden sie mittels OM, REM sowie EDX analysiert.

5.2 Erzeugung der Korrosionsschutzschichten

5.2.1 Anlagenaufbau für thermochemisches Schichtwachstum

Die Erzeugung der Schutzschichten über thermochemische Gasphasenreaktionen erfolgt in einer Anlage, die für das Niederdruckaufkohlen zur Karbidbildung konstruiert wurde. Für die Gasnitrierung zur Nitridbildung und die Oxidation zur Oxidbildung wird die Anlage entsprechend angepasst.

Ein allgemeines Schema mit den verschiedenen Modifikationen für die Erzeugung der Schutzschichten auf den Materialproben ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Volumenströme der verwendeten Gase werden mit Schwebekörperdurchflussmessern ($\dot{V}_{\max} = 1700 \text{ ml/min}$ für Luft) mit eingebauten Nadelventilen eingestellt. Zusätzlich kann ein Gemisch aus Argon (Ar) 4.6 (Reinheit $\geq 99,996 \%$) mit 5 Volumen (Vol.)-% H_2 , was im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Ar/ H_2 bezeichnet wird, durch die Anlage geleitet werden, um Oxidbildung auf den Proben zu minimieren. Reiner Wasserstoff wird aufgrund sicherheitstechnischer Aspekte nicht verwendet.

Mittels erhitzter Cu-Späne erfolgt eine Sauerstoff-Reinigung der Gase. Anschließend werden die Gase durch Di-Phosphorpentoxid (P_4O_{10})-Pulver geleitet und somit getrocknet. Mit einem Manometer, welches einen Piezo- und einen Pirani-Sensor beinhaltet, werden während des Niederdruckaufkohlens die Systemdrücke gemessen. Mittels des Piezo-Sensors wird der Druck oberhalb von 15 mbar und mit dem Pirani-Sensor unterhalb von 15 mbar bestimmt. Letzterer bestimmt den Druck über die Wärmeleitfähigkeit eines Gases und ist werksmäßig auf N_2 abgeglichen. Damit kann bei Gasgemischen und Drücken von etwa 10 mbar der angezeigte Druck um etwa 2 mbar vom tatsächlichen Druck abweichen [127].

In dem Rohrofen mit einer Quarzröhre (Außendurchmesser 50 mm) finden die eigentlichen Reaktionen statt. Dazu werden die zu beschichtenden Proben mittig in den Ofen gelegt. Rohre und zylinderförmige Stücke, auf Basis von Aluminiumoxid, reduzieren dabei den freien inneren Querschnitt der Quarzröhre und leiten die Gasgemische entlang der Probenoberflächen.

Bei der Nitrierung werden in dem Hauptofen vor die Proben zusätzlich 5 bis 10 mm lange Rohrstücke aus 1.4571 und ein Tiegel mit Spänen aus 1.4571 sowie Ti-Granulat gelegt, um den Sauerstoffpartialdruck nochmals lokal zu senken.

Die Heizgeschwindigkeit des Ofens beträgt bei allen Prozessen $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Hinter dem Ofen ist ein elektrochemischer, potentiometrischer Sauerstoffsensor (λ -Sonde) in einem Bypass eingebaut, um ihn während des Niederdruckaufkohlens vor Reaktionen und Ablagerungen von langkettigen Kohlenwasserstoffen zu schützen. Für die periodische qualitative Messung der Sauerstoffpartialdrücke werden die Ventile auf die Leitung der λ -Sonde umgestellt. Das Messsignal der λ -Sonde ist eine Spannung, die mit einem Digitalmultimeter (Innenwiderstand $> 10 \text{ G}\Omega$) abgelesen wird. Bei der Nitrierung und Oxidierung ist der Sensor hingegen kontinuierlich zugeschaltet.

Für die Erzeugung des Niederdrucks bei dem Niederdruckaufkohlen wird eine Vakuumpumpe verwendet, die eine Saugleistung von 16 l/h hat und einen minimalen Druck von etwa 10^{-4} mbar in der Anlage erzeugt. Bei der Nitrierung und Oxidierung wird die auf der Abgasseite eingebaute Gaswaschflasche verwendet, die die Rückströmung des Prozessgases und das Eindringen von Luft verhindert.

Die für die Beschichtung der Korrosionsproben verwendeten Prozessparameter wurden anhand von Plättchenproben in Vorexperimenten ermittelt. Wenn Probenmaterial nur in Form von Rohren vorlag, wurden Proben in Form von Bogensegmenten, mit einer zum Probenmaterial in Form von Plättchen vergleichbarer Gesamtoberfläche, zugeschnitten.

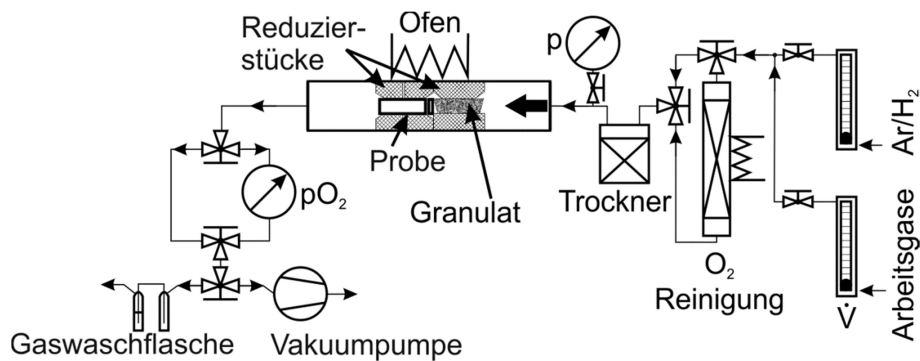


Abbildung 13: Anlagenaufbau für die thermochemische Erzeugung von Korrosionsschutzschichten. Mit Arbeitsgasen (Propan, Stickstoff oder Argon), dem Reduziergasgemisch Ar/H₂, Durchflussmessern, einer Sauerstoffreinigung, einem Trockner, einem Manometer, Ti-Granulat mit Spänen und einem Rohrstück aus 1.4571, der λ -Sonde, einer Vakuumpumpe sowie einer Gaswaschflasche.

5.2.2 Niederdruckaufkohlen

Für die Erzeugung von Karbiden wurde das Niederdruckaufkohlen angewendet und technisches Propan als Arbeitsgas eingesetzt [66,85]. Die Verfahrensschritte und Prozessparameter orientierten sich zunächst an dem Prozess des Niederdruckaufkohlens zur Einsatzhärtung von Stählen [34,66,85]. Das Verfahren und die Anlage wurden anhand einer Versuchsreihe (Tabelle 4) für die gezielte Karbidbildung angepasst.

5 Versuchsdurchführung

Tabelle 4: Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Niederdruckaufkohlen, mit Reihenummer, Zeiten, Temperaturen, Volumenströme bei Umgebungsdruck und verwendete Materialien.

Versuchsnummer	Desoxidationsdauer in h	Aufkohlungstemperatur in °C	Aufkohlungsdauer in h	\dot{V} (Ar/H ₂) in ml/min	\dot{V} (Propan) in ml/min	Verwendete Materialien und Form
1	-		1/6	-	10	
2	-		1/3	-	10	
3	-		1/2	-	10	
4	-		1	-	50	
5	-		2	-	50	Plättchen
6	-		6	-	50	1.4571
7	-		6	50	50	
8	18		6	50	50	
9	18	1000	6	50	50	
10	18		6	50	50	
11	18		6	50	50	Plättchen 1.0038 Rohr 1.4571
12	18		8	50	50	Korrosionsrohrproben 1.4301, 1.4571, 2.4650, 2.4663

Zu Beginn der Versuchsreihe waren daher das Ar/H₂, die Gasreinigung, die Reduzierstücke und die λ -Sonde noch nicht in die Anlage integriert. Der Prozess selbst bestand bei den ersten Versuchsreihen aus den drei Prozessabschnitten: Evakuieren mit Erhitzen, Aufkohlen und dem abschließenden Abkühlen (Abbildung 14).

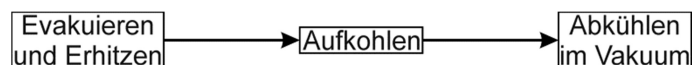


Abbildung 14: Prozessabschnitte beim Niederdruckaufkohlen.

Das Hauptaugenmerk bei der Ermittlung der Beschichtungsparameter zur Karbidbildung lag bei dem Prozessabschnitt des Aufkohlens. Daher erfolgte das Evakuieren, nachdem die Proben in den Ofen gelegt waren, stets bei Raumtemperatur ohne Gasströme, gefolgt von dem Erhitzen auf Aufkohlungstemperatur. Die Aufkohlungstemperatur betrug 1000 °C, um möglichst viel Propan zu pyrolysieren und damit eine hohe Kohlenstoffaktivität zu erzielen [66,85]. Zur Abkühlung wurden der Propan-Gasstrom, die Vakuumpumpe sowie der Ofen ausgeschaltet und damit die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach den Versuchen 1 bis 5 werden hauptsächlich Oxidschichten auf den Proben aus 1.4571 beobachtet. Erst ab Versuch 6 (Tabelle 4) werden nach 6 h Aufkohlung auf den Proben großflächige Kohlenstoffablagerungen in Form von Schichten auf den Oxidschichten beobachtet (Abbildung 15 a). Im Querschliff der Probe sind jedoch keine Kar-

bide in der Legierung zu sehen (Abbildung 15 b), da die Oxidschichten offenbar die Aufnahme des Kohlenstoffs durch die Legierung verhinderten.

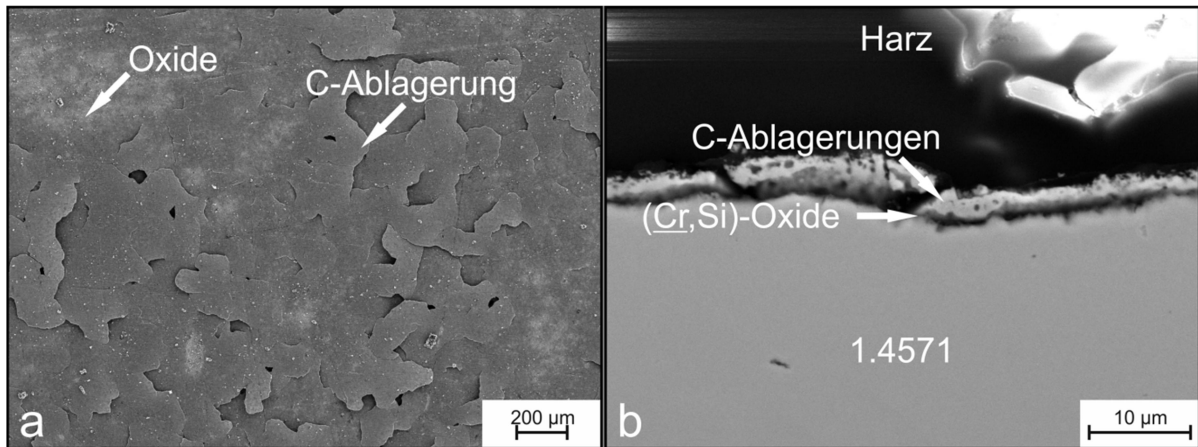


Abbildung 15: Mikrostrukturen der Probe aus Versuch 6 von der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Niederdruckaufkohlen: (a) Aufsicht auf die Oberfläche der Probe und (b) Querschliff des oberflächennahen Bereichs der Probe.

Daher wurde bei Versuch 7 zusätzlich Ar/H₂ dem Propan zugemischt, um die Oxidschichten zu destabilisieren. Jedoch wird weiterhin keine Karbidbildung beobachtet. Daraus folgt, dass der Sauerstoffgehalt und damit auch die Bildung von Oxidschichten auf den Proben signifikant reduziert werden muss. Um den Sauerstoffgehalt zu reduzieren wurden die Anlagenkomponenten zur Gasreinigung und die λ -Sonde zur Messung eingebaut. Damit sich das Propan nicht an den Cu-Spänen zersetzt, werden die Späne nur auf 200 °C erwärmt. Um von den Proben Oxide zu entfernen bzw. zumindest zu destabilisieren wird vor der Aufkohlung zusätzlich ein Prozessabschnitt zur Desoxidation der Proben eingeführt (Abbildung 16). Der Prozessabschnitt der Desoxidation dauert 18 h bei einer Temperatur von 1000 °C. Damit sich nach der Aufkohlung keine neuen Oxide bilden und dadurch Karbide zersetzt werden, erfolgt die Abkühlung der Proben unter Ar/H₂-Atmosphäre.

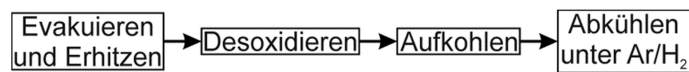


Abbildung 16: Prozessabschnitte beim Niederdruckaufkohlen mit zusätzlicher Desoxidation.

Im Querschliff der Probe aus Versuch 8 ist durch diese Verfahrensänderungen eine deutliche Bildung von Ausscheidungen in der Legierung zu beobachten (Abbildung 17 a). EDX-Analysen zeigen für die Phasen höhere Intensitäten an Cr und Mo sowie niedrigere Intensitäten an Fe und Ni, als für die umgebenden Bereiche. Da Cr und Mo kohlenstoffaffine Elemente sind [34,63] kann davon ausgegangen werden, dass diese Phasen Cr- und Mo-haltige Karbide sind.

Zu Versuch 9 wurden die Rohre und die zylinderförmigen Reduzierstücke mit in den Ofen gelegt, um die Gasgemische entlang der Probenoberflächen zu leiten. Im Querschliff der entsprechenden Probe (Abbildung 17 b) erscheinen im Vergleich zu der vorherigen Probe die Oberflächenoxide weniger kontinuierlich. Währenddessen hat sich die Anzahl der Karbide in dem oberflächennahen Bereich nicht signifikant geändert.

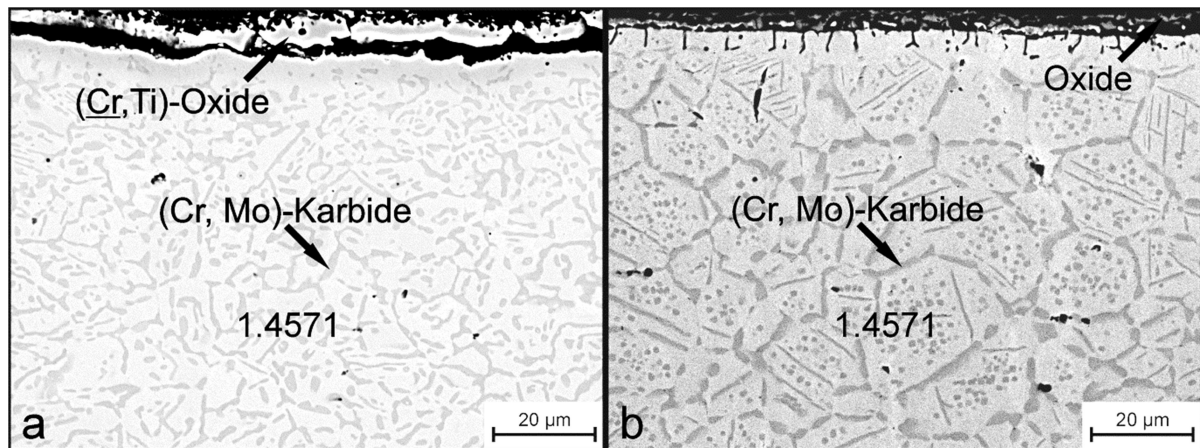


Abbildung 17: Mikrostrukturen der Proben von der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Niederdruckaufkohlen: (a) Querschliff des oberflächennahen Bereiches der Probe aus Versuch 8 und (b) Querschliff des oberflächennahen Bereichs der Probe aus Versuch 9.

Bei Versuch 10 wurde die Desoxidation bei Umgebungsdruck durchgeführt, um durch einen höheren Wasserstoffpartialdruck die Oxidbildung noch weiter zu reduzieren. Im Querschliff der Probe werden jedoch wiederholt kontinuierliche Oxidschichten und keine inneren Karbide beobachtet.

Versuch 11 wurde daher wieder nach den Parametern von Versuch 9 durchgeführt. Als Probenmaterial wurde erstmals zum Vergleich ein Plättchen von 1.0038 sowie ein Rohr aus 1.4571, im Hinblick auf die eingesetzten Rohrproben für Korrosionsversuche (Abschnitt 5.3), aufgekohlt.

Die Legierung 1.0038 zeigt durch das Aufkohlen eine deutliche Gefügeänderung. Für die in Abbildung 18 dargestellten Querschliffe wurden die Proben aus 1.0038 mit einer Lösung aus konzentrierten Mineralsäuren (32 % Salzsäure (HCl), 65 % Salpetersäure (HNO₃) und 95-97 % Schwefelsäure (H₂SO₄)) geätzt. Im gelieferten Zustand weist die Legierung im Querschliff (Abbildung 18 a) ein ferritisches-perlitisches Gefüge auf. Nach dem Aufkohlen ist sie hingegen vollkommen perlitisch (Abbildung 18 b). Das Gefüge ist dabei umso größer, je weiter es von den Außenoberflächen, z.B. von der Oberkante, entfernt ist. Die Perlitisierung bestätigt zunächst, dass unter den gewählten Prozessparametern Aufkohlung stattfindet und nicht andere Prozesse die Gefügeänderungen in den getesteten Werkstoffen verursachen. Des Weiteren macht der niedriglegierte Baustahl die Wirkung der Legierungselemente, insbesondere von Cr, in den anderen Werkstoffen deutlich. Die Legierungselemente führen entweder zu Oxidschichtwachstum und verringern damit die Kohlenstoffaufnahme oder sie bilden einzelne lokale Karbide.

Im Falle der Rohrprobe aus 1.4571 ist im Querschliff zu sehen, dass die Legierung an der Innenseite (Abbildung 18 c) des Rohres weniger Karbide gebildet hat als an der Außenseite (Abbildung 18 d).

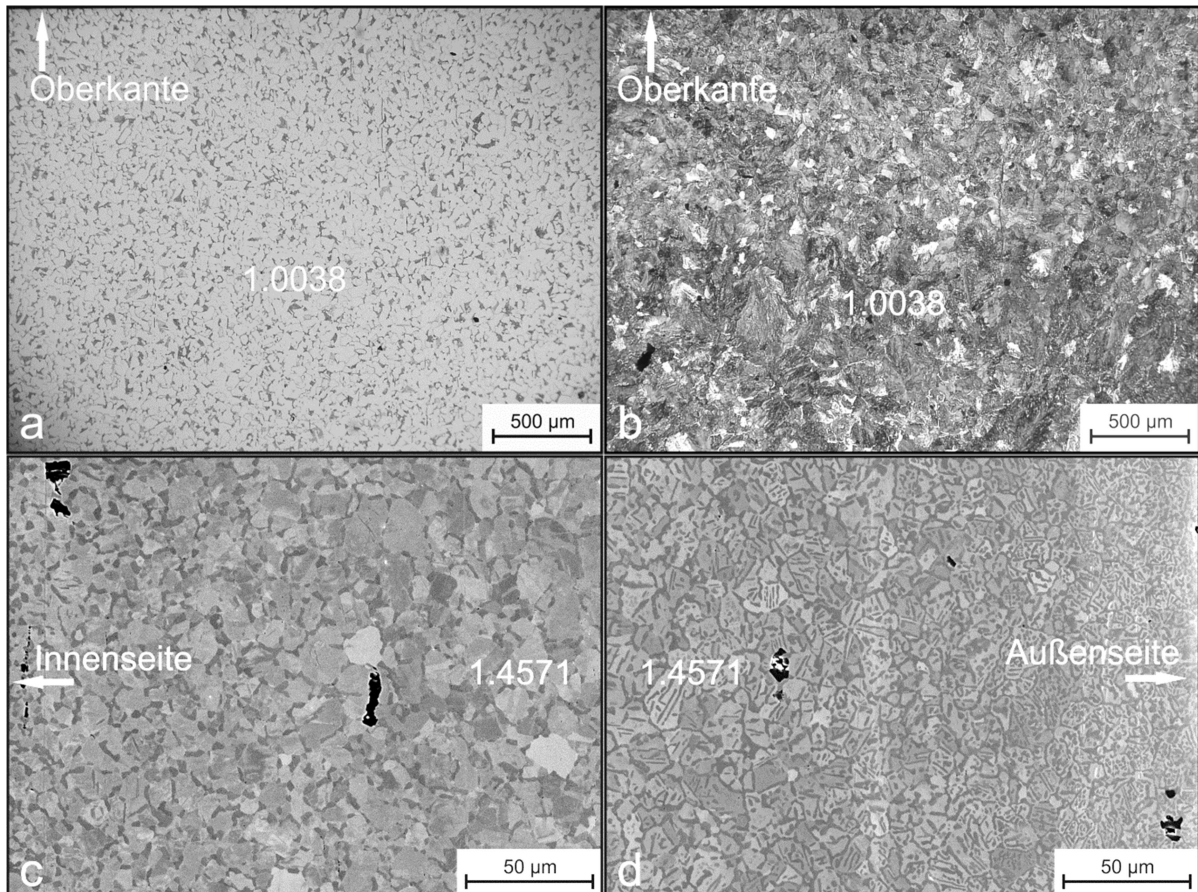


Abbildung 18: Querschliffe der Proben des Versuches 11 aus der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Niederdruckaufkohlen: Vergleichsprobe aus 1.0038 aus Versuch 11 nach der Ätzung (a) im Lieferzustand, (b) nach der Aufkohlung, Rohrprobe aus 1.4571 aus Versuch 11 (c) Innenseite, (d) Außenseite.

Aufgrund der Beobachtungen an dem Rohr aus 1.4571 wurden die Rohrproben für die Korrosionsversuche zusätzliche zwei Stunden aufgekühlt, um eine höhere Karbidichte an der Rohrinneinnenseite zu erreichen. Die angewandten Prozessparameter für die Aufkohlung der Korrosionsproben sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5: Parameter der verschiedenen Prozessabschnitte beim Niederdruckaufkohlen für die Korrosionsproben mit Zeiten, Temperaturen, Volumenströme bei Umgebungsdruck, Systemdrücke und λ -Sondenspannungen.

Prozessabschnitt	Dauer in h	Temperatur in °C	\dot{V} (Ar/H ₂) in ml/min	\dot{V} (Propan) in ml/min	Druck in mbar	U (λ -Sonde) in V
Evakuieren	-	Raumtemperatur	-	-	< 1	0,88
Desoxidieren	18	1000	50	-	4±2	1,07
Aufkohlen	8	1000	50	50	10±2	1,05
Abkühlen	-	1000	50	-	-	1,07

Der oberflächennahe Bereich einer mit diesen Parametern aufgekohlten Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 ist in Abbildung 19 dargestellt. Dieser Bereich hatte während des Korrosionsversuches bei 700 °C für 100 h keinen Kontakt zum flüssigen Sn und repräsentiert damit den aufgekohlten Zustand. Auf der Oberfläche der Legierung befindet sich eine etwa 4 µm dicke Cr- und Fe-haltige Oxidschicht. Innerhalb des Stahls sind Cr- und

Mo-haltige Karbide, in Form eines nahezu durchgängigen Netzwerkes, sichtbar. Die anderen getesteten Legierungen zeigen ähnliche Mikrostrukturen nach dem Aufkohlen.

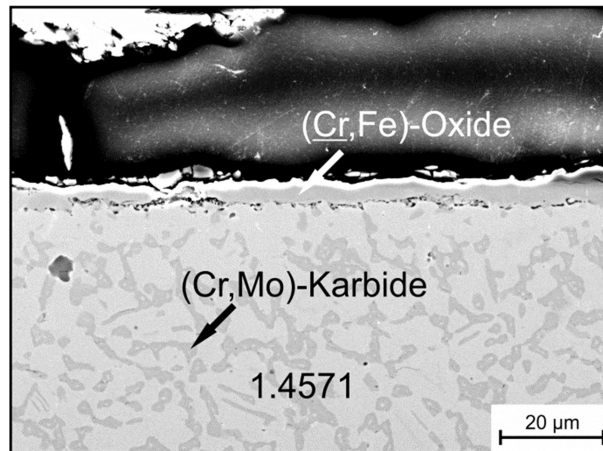


Abbildung 19: Oberflächennaher Bereich der Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 im aufgekohlten Zustand.

Das Niederdruckaufkohlen bei 1000 °C Prozesstemperatur führt zwar hauptsächlich zu innerer Karbidbildung, jedoch ist es denkbar, dass, falls die Oxidschichten versagen, die Karbidnetzwerke die Kontaktfläche zwischen Sn und Stahl verringern und somit die Korrosion reduziert wird [24,25]. Dies sollte insbesondere für die nahezu durchgängigen Karbidnetzwerke, die mit den ermittelten Parametern erzeugt wurden, gelten. Daher wird diese Mikrostruktur auf ihre Korrosionsschutzwirkung hin getestet.

5.2.3 Nitrierung

Die Prozessparameter für die Nitrierung zur Nitridbildung orientierten sich an den Prozessparametern für das Gasnitrieren [34] und den Daten von Krupp et al. [79,80]. Ferner wurden die durchgeführten Verbesserungen aus dem Niederdruckaufkohlen, bezüglich der Vermeidung von Oxidschichten, weiter angewendet.

Für die Nitrierung wurde als Arbeitsgas Stickstoff [79,80] mit der Reinheit 6.0 sowie Ar/H₂ als Reduziergas verwendet. Der Prozess ist bei Umgebungsdruck durchgeführt worden. Damit das Prozessgas nicht zurückströmen oder Luft eindringen konnte, wurde die auf der Abgasseite eingebaute Gaswaschflasche eingesetzt. Die Versuchsreihen, mit denen die Prozessparameter für die Schichterzeugung ermittelt wurden, sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Der Nitrierungsprozess besteht ebenfalls aus vier Prozessabschnitten: Spülen mit anschließendem Erhitzen, Desoxidation der Proben, Nitrierung und Abkühlung (Abbildung 20). Bei der Ermittlung der Beschichtungsparameter zur Nitridbildung lag das Hauptaugenmerk bei dem Prozessabschnitt der Nitrierung. Beim Spülen wurde die Atmosphäre der Anlage bei Raumtemperatur durch Ar/H₂ und Stickstoff ausgetauscht, bis die λ -Sonde etwa einen Wert 1,1 V anzeigte. Im Vergleich zu dem Niederdruckaufkohlen sollte somit die Gefahr der Probenoxidation entsprechend geringer sein. Das Erhitzen und die anschließende Desoxidation bei 1000 °C wurden dann unter strömender Ar/H₂-Atmosphäre durchgeführt. Zur Abkühlung wurde lediglich der Ofen ausgestellt. Dadurch

kühlten die Proben unter strömender Stickstoff- und Ar/H₂-Atmosphäre auf Raumtemperatur ab.

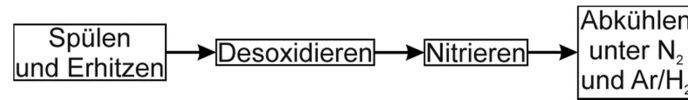


Abbildung 20: Prozessabschnitte bei der Nitrierung.

Tabelle 6: Versuchsreihe zur Ermittlung der Versuchsparameter für das Nitrieren, mit Reihenummer, Zeiten, Temperaturen, Volumenströme bei Umgebungsdruck und verwendete Materialien.

Versuchsnummer	Desoxidationsdauer in h	Nitrier-temperatur in °C	Nitrierdauer in h	\dot{V} (Ar/H ₂) in ml/min	\dot{V} (N ₂) in ml/min	Verwendete Materialien und Form
1		550	144	50	50	Plättchen 1.0038, 1.4301, 1.4571, 1.4749
2		800	144	300	200	Plättchen 1.0038, 1.4301, 1.4571, 1.4749,
3	18	800	144	300	300	2.4642, 2.4650, 2.4663, 2.4816
4		800	192	300	300	Korrosionsproben 1.4571, 2.4642, 2.4663

Bei dem ersten Versuch wurden hauptsächlich nicht kontinuierliche Schichten von Oxiden auf den Proben beobachtet. Daher wurden die Volumenströme gesteigert, insbesondere von Ar/H₂, um geringere Sauerstoffgehalte zu erreichen. Des Weiteren ist die Temperatur der Cu-Späne auf 600 °C erhöht worden, was zunächst den erreichbaren pO_2 erhöht. Aufgrund der schnelleren Bildungskinetik von Kupferoxid sollten so jedoch die größeren Volumenströme kompensiert werden können und der Sauerstoffpartialdruck verhältnismäßig möglichst weit gesenkt werden. Dabei ist laut technischer Literatur keine Reaktion von Stickstoff mit dem Kupfer zu erwarten [128]. Zusätzlich wurde die Prozesstemperatur gesteigert, um mehr Stickstoff zu zersetzen.

Die getesteten Stähle zeigen im Querschliff jedoch weiterhin Oxide (Abbildung 21 a), wohingegen die Ni-Basisliegerungen, die von der Probenanordnung dahinter liegen, schon Nitridschichten aufweisen (Abbildung 21 b). Daher muss für eine gleichmäßige Nitridbildung an den größeren Korrosionsproben der Sauerstoffgehalt lokal reduziert werden, da die λ -Sonde bereits einen Wert von etwa 1,28 V anzeigte, was einen geringen pO_2 an der Sonde impliziert; zudem muss der Stickstoffgehalt erhöht werden, um die Nitribildung noch weiter zu fördern.

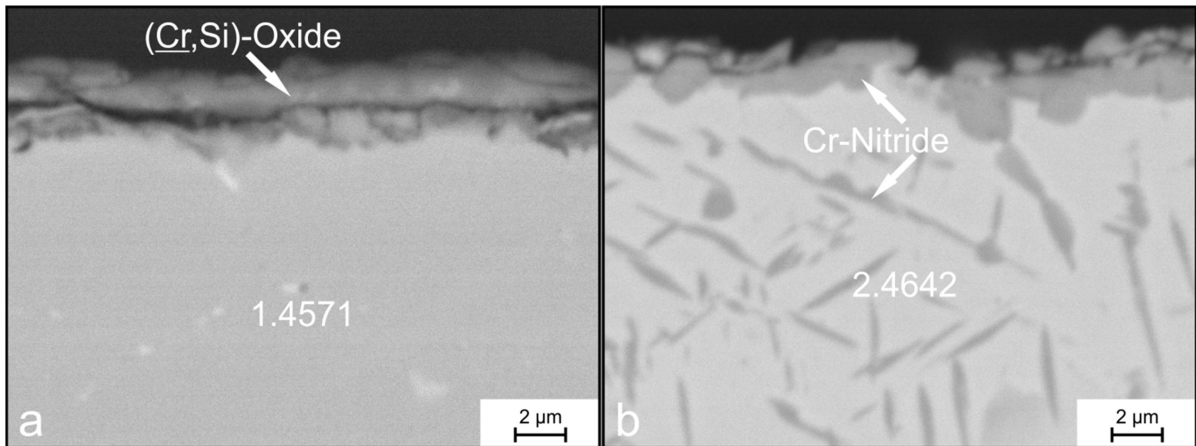


Abbildung 21: Querschliffe der Proben des Versuches 2 aus der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Nitrieren: (a) Probe aus 1.4571 und (b) Probe aus 2.4642.

Um den Sauerstoffgehalt lokal zu senken, wurden vor die Proben das Rohrstück aus 1.4571 und in einem Tiegel Späne aus 1.4571 sowie Ti-Granulat mit in den Ofen gelegt. Der Volumenstrom von Stickstoff wurde dem von Ar/H₂ angeglichen.

Bei dem dritten Versuch zeigte die λ -Sonde während des Nitrierungsabschnittes etwa 1,27 bis 1,28 V an. Nach der Nitrierung sind nun auch in den Stahlproben Schichten aus Cr-Nitriden und innere Nitride zu sehen (Abbildung 22 a). Auch in der Legierung 2.4642 werden an der Oberfläche Nitride beobachtet (Abbildung 22 b). Die Oberflächennitride werden mithilfe der XRD-Analyse mit streifendem Einfall als Cr-Nitride vom Typ Cr₂N identifiziert. In der Legierung werden ebenfalls innere Nitride beobachtet, jedoch weniger als in der Probe aus 1.4571.

Im Falle der Legierung 2.4650 (Abbildung 22 c) sind vergleichsweise weniger und kleinere Nitride als in der Legierung 2.4642 vorhanden. Zusätzlich wird in den Nitriden mit EDX-Analyse Mo und Ni gemessen. Im Querschliff der Legierung 2.4663 (Abbildung 22 d) ist der Bereich mit inneren Nitriden dünner als bei den vorherigen Ni-Basislegierungen. Des Weiteren ist an der gesamten Oberfläche ein Gemenge aus der Legierung und den Nitriden zu sehen. Dieses Gemenge kann mithilfe der XRD-Analyse mit streifendem Einfall als ein Mischnitrid aus Cr und Mo sowie Fe und Ni identifiziert werden.

Anhand der verschiedenen Legierungen wird deutlich, dass höhere Legierungsgehalte von Mo zu der Bildung von Mo-haltigen Mischnitriden führen und weniger reine Cr-Nitride auftreten. Das Legierungselement Ti kann hingegen auch bei den bereits reduzierten Sauerstoffgehalten weiterhin oxidiert werden. Dadurch können auf den Legierungen Oxidschichten entstehen, welche die Stickstoffaufnahme der Legierung reduzieren.

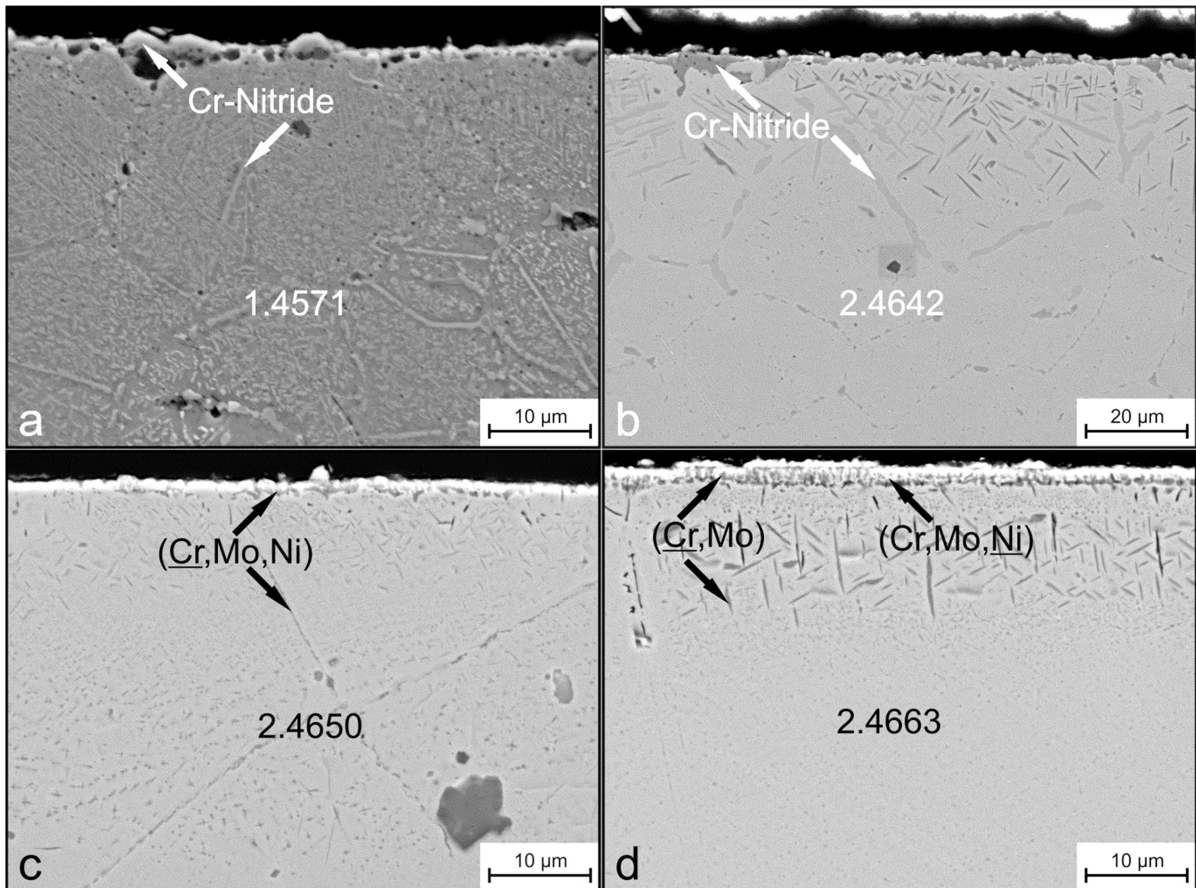


Abbildung 22: Querschliffe der Proben des Versuches 3 aus der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für das Nitrieren: (a) Probe aus 1.4571, (b) Probe aus 2.4642, (c) Probe aus 2.4650 und (d) Probe aus 2.4663.

Um sicherzustellen, dass sich auf den Korrosionsproben aus 1.4571, 2.4642 und 2.4663 durchgängige Schutzschichten bilden, wurde die Nitrierdauer um zusätzliche 48 h auf 192 h verlängert. Die entsprechend angewandten Parameter der einzelnen Prozessabschnitte sind in Tabelle 7 eingetragen.

Tabelle 7: Parameter der verschiedenen Prozessabschnitte beim Nitrieren für die Korrosionsproben mit Zeiten, Temperaturen, Volumenströme und λ -Sondenspannungen.

Prozessabschnitt	Dauer in h	Temperatur in °C	\dot{V} (Ar/H ₂) in ml/min	\dot{V} (Stickstoff) in ml/min	U (λ -Sonde) in V
Spülen	-	Raumtemperatur	300	300	min. 1,10
Desoxidieren	18	1000	300	-	
Nitrieren	192	800	300	300	~ 1,28
Abkühlen	-	-	300	300	

Der oberflächennahe Bereich einer mit diesen Parametern nitrierten Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 ist in Abbildung 23 a dargestellt. Auf der Oberfläche ist eine etwa 1 μ m dicke Cr-Nitridschicht sichtbar. Unterhalb dieser Schicht gibt es Bereiche, die hohe Gehalte an Cr, Si sowie Fe aufweisen. In der Legierung gibt es Ausscheidungen, die hauptsächlich aus Cr und Fe bestehen und mitunter auch zusätzlich Mo enthalten. Diese Ausscheidungen können ebenfalls Nitride sein.

Im Falle einer nitrierten Korrosionsprobe in Form eines Plättchens aus der Legierung 2.4642 ist an der Oberfläche eine weitgehend durchgängige Cr_2N -Nitridschicht vorhanden (Abbildung 23 b). Die Nitridschicht ist, sowohl extern als auch intern, gewachsen und hat eine Gesamtdicke von 1 bis 2 μm . In der Legierung sind weitere Cr-reiche Ausscheidungen, vermutlich auch Cr-Nitride, auf den Korngrenzen und als Nadeln in den Körnern, zu beobachten.

Von diesen Nitridschichten wird eine sehr gute Schutzwirkung in den Korrosionsversuchen erwartet, da sie durchgängig sind und, dem flüssigen Sn gegenüber, aus chemisch stabilen Phasen bestehen.

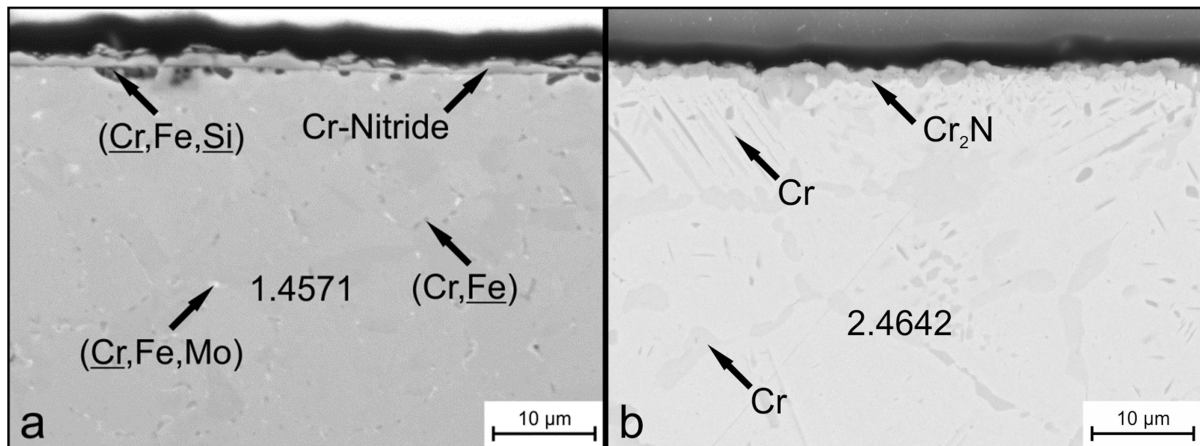


Abbildung 23: Oberflächennaher Bereich der nitrierten Korrosionsproben aus (a) 1.4571 und (b) 2.4642.

Es stellt sich nun die Frage, wieso sich im Vergleich zur Aufkohlung, primär durchgängige Oberflächenschichten und nicht ebenfalls hauptsächlich innere Ausscheidungen gebildet haben. Die Bildung von inneren Karbiden wird, laut der technischen Literatur [64], durch die höhere Permeabilität der Metallmatrix für Kohlenstoff im Vergleich zu Cr und anderer Legierungselemente sowie durch das geringere molare Volumen der Karbide verursacht.

Die Permeabilität einer Metallmatrix, wie Fe für z.B. Kohlenstoff, kann über Gleichung 24 aus der Löslichkeit und der Diffusion berechnet werden. Die Löslichkeit wird anhand eines Phasendiagramms [96] bestimmt und die Werte für die Diffusion aus Tabellen [94] übernommen. Bei 800 °C beträgt der Permeabilitätswert von austenitischem Fe für Kohlenstoff somit etwa $8,96 \times 10^{-9} \text{ mol/m} \times \text{s}$. Im Falle von Stickstoff ergeben die Löslichkeit [129] sowie die Diffusion [94] in austenitischem Fe bei 800 °C einen ähnlichen Permeabilitätswert mit $8,41 \times 10^{-9} \text{ mol/m} \times \text{s}$ und dennoch haben sich durchgängige Nitridschichten gebildet.

In Hinblick auf die molaren Volumina der Karbide und Nitride kann die Änderung von Metall zu Ausscheidung mithilfe des Pilling-Bedworth-Verhältnis (*PBV*, Gleichung 22) bestimmt werden. Dabei sind die berechneten Werte der Nitride CrN/Cr mit 1,486 und $\text{Cr}_2\text{N/Cr}$ mit 1,207, etwa 6 bis 36% größer als die der Karbide $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{Cr}$ mit 1,142 und $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Cr}$ mit 1,094.

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie folgt daraus, dass mehr Kohlenstoff und Cr für vergleichsweise kleinere Karbide als Stickstoff und Cr für Nitride benötigt werden,

d.h., bei der gleichen Menge an Legierungselementen können sich mehr Nitride als Karbide ausscheiden und eher Nitridschichten bilden.

Des Weiteren reduziert die Bildung von Ausscheidungen die Permeabilität der eindringenden Elemente [81], sodass im Vergleich zu Kohlenstoff die Eindringtiefe von Stickstoff und die interne Nitridbildung verringert wird.

Damit kann die durch die Nitridschichtbildung verursachte Verarmung an Legierungselementen an der Oberfläche durch die Diffusion der entsprechenden Elemente aus dem Rest der Legierung ausgeglichen werden, wodurch existierende Nitride wachsen bzw. sich neue Nitride bilden können.

Abschließend wird, im Vergleich zur Aufkohlung, durch die Prozessparameter bei der Nitrierung die Bildung von Oxidschichten deutlich unterdrückt, sodass mehr Legierungselemente für die Nitride zur Verfügung stehen.

5.2.4 Oxidation

Die Liste der Vorversuche zur Bestimmung der Prozessparameter zur Bildung von Oxidschichten ist in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Versuchsreihe zur Ermittlung der Versuchsparameter für das Oxidieren, mit Reihenummer, Zeiten, Temperaturen, Volumenströme bei Umgebungsdruck und verwendete Materialien.

Versuchsnummer	Oxidations-temperatur in °C	Oxidations-dauer in h	\dot{V} (synth. Luft) in ml/min	\dot{V} (Ar) in ml/min	Verwendete Materialien und Form
HNO ₃	50	1/2	-	-	Rohre 1.4301, 1.4571
Luft	800	2	-	-	Plättchen 1.4301, 1.4571, 2.4650, 2.4663
1	800	48	150	-	Plättchen 1.0038, 1.4301, 1.4571, 1.4749, 2.4642, 2.4650, 2.4663, 2.4817
2	800	48	-	150	Plättchen 1.0038, 1.4301, 1.4571, 1.4749, 2.4642, 2.4650, 2.4663, 2.4817
					Korrosionsrohrproben 1.4301, 1.4571 , 2.4650, 2.4663

Bei einem ersten Screening-Versuch wurden Oxidschichten durch Oxidation der Proben in 50 °C warmer 25 %-iger Salpetersäure für 30 min [26] erzeugt und anschließend in flüssigem Sn bei 700 °C für 100 h getestet. Nach dem Versuch werden keine Überreste von den Oxidschichten und keine Unterschiede im Korrosionsverhalten im Vergleich zu den unbeschichteten Proben beobachtet. Demnach sind diese Oxidationsparameter

nicht angemessen, um Oxidschichten, die Korrosion durch flüssiges Sn bei den höheren Temperaturen signifikant beeinflussen können, zu erzeugen.

Bei dem nächsten Versuch wurden die Proben an Luft in einem Kammerofen mit 5 °C/min auf 800 °C erhitzt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Anschließend wurden die Proben im Ofen abgekühlt. Nach der Oxidation weisen die Legierungen im Querschliff jedoch nicht kontinuierliche Oxidschichten mit einer Dicke < 1 µm auf.

Die Prozessparameter des nächsten Versuches orientierten sich an Lillard et al. [75] zur Oxidierung von Proben an feuchter Luft. Dazu wurde in der Beschichtungsanlage (Abbildung 13) synthetischer Luft als Arbeitsgas verwendet. Die Anlagenkomponenten zur Gasreinigung und das Granulat wurden nicht eingesetzt. Die synthetische Luft wurde zum Befeuchten bei Raumtemperatur durch eine Gaswaschflasche mit deionisiertem Wasser geleitet. Der Oxidierungsprozess bestand aus den Prozessabschnitten Aufheizen, Oxidieren und Abkühlen. Das Aufheizen erfolgte sobald die Proben in den Ofen gelegt waren und der Gasstrom eingestellt war. Nach Erreichen der Solltemperatur von 800 °C wurde diese für 48 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgestellt und mit ihm die Proben abgekühlt.

Die Werkstoffe 1.0038 und 1.4301 (Abbildung 24 a) weisen nach der Oxidation bei 800 °C für 48 h eine einwärts gewachsene Schicht auf. Die höher legierten Werkstoffe, wie 2.4650 (Abbildung 24 b), bilden hingegen doppelagige Oxidschichten. EDX-Analysen der Oxidschichten deuten aufgrund der Zusammensetzungen darauf hin, dass die inneren Oxidschichten aus chemisch stabileren Oxiden als die äußeren bestehen.

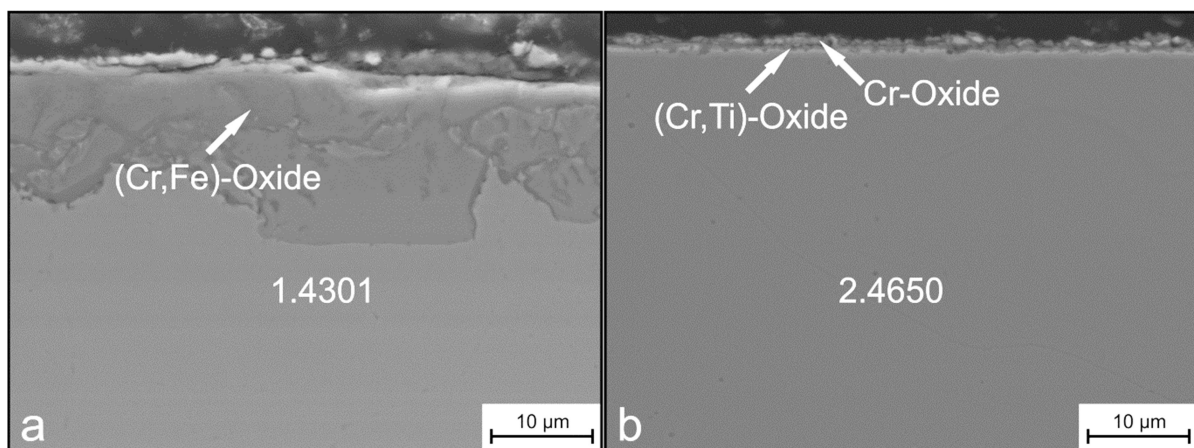


Abbildung 24: Querschliffe der Proben aus der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für die Oxidation, nach 48 h bei 800 °C in feuchter Luft: aus (a) 1.4301 und (b) 2.4650.

Bei dem nächsten Test wurden die Proben in getrocknetem Ar 6.0 (Sauerstoffgehalt $\leq 0,1$ ppm-mol) oxidiert. Im Gegensatz zum vorherigen Prozess wurde vor dem Aufheizen die Atmosphäre in der Anlage ausgetauscht (Abbildung 25).

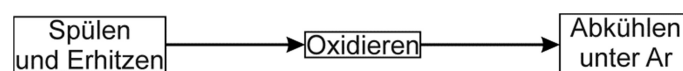


Abbildung 25: Prozessabschnitte beim Oxidieren in getrocknetem Ar.

Nach dem Oxidationsprozess weisen die Legierungen 1.0038 und 1.4301 (Abbildung 26 a) dünne kontinuierliche Oxidschichten auf. Bei den höher legierten Werkstoffen, wie 2.4650 (Abbildung 26 b) werden hingegen keine signifikanten Änderungen zum vorherigen Prozess beobachtet.

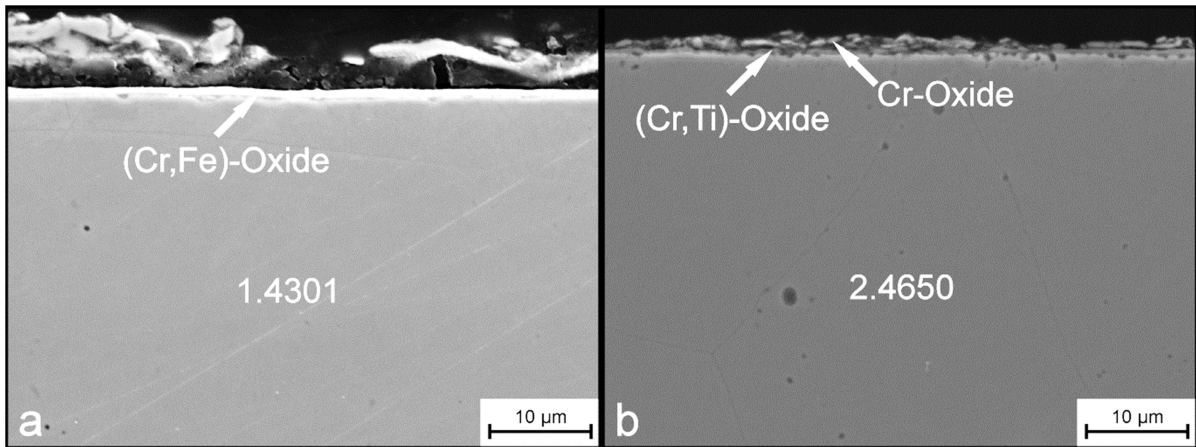


Abbildung 26: Querschliffe der Proben aus der Versuchsreihe zur Ermittlung der Prozessparameter für die Oxidation, nach 48 h bei 800 °C in getrocknetem Ar: aus (a) 1.4301 und (b) 2.4650.

Dieser letzte Prozess wurde auch zur Beschichtung der Korrosionsproben angewendet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 9 eingetragen.

Tabelle 9: Parameter für die Oxidation der Korrosionsproben mit Zeit, Temperatur, Volumenstrom, und λ -Sondenspannung.

Prozessabschnitt	Dauer in h	Temperatur in °C	$\dot{V}(\text{Ar } 6.0)$ in ml/min	U (λ -Sonde) in V
Spülen	-	Raumtemperatur	150	
Oxidieren	48	800	150	0,16-1
Abkühlen	-	-	150	

Der oberflächennahe Bereich einer oxidierten Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 ist in Abbildung 27 dargestellt. Auf der Oberfläche hat sich eine etwa 1 bis 2 μm dicke Cr-Oxidschicht gebildet und darunter finden sich Bereiche, welche hauptsächlich Cr und Sauerstoff sowie etwas Si und Ti enthalten. Diese Oxidschicht erfüllt das Kriterium einer durchgängigen Schutzschicht und wird daher in Korrosionsversuchen getestet.

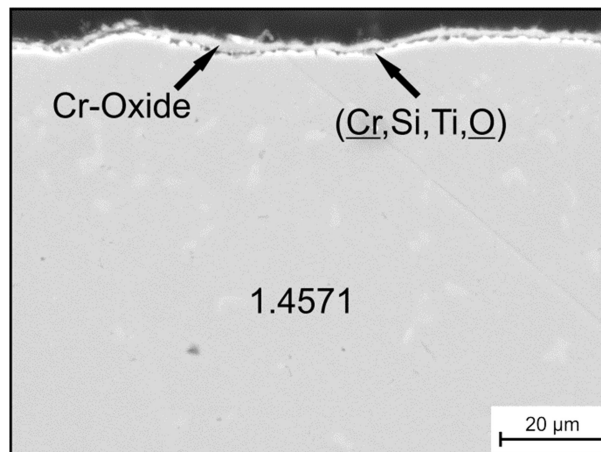


Abbildung 27: Oberflächennaher Bereich der Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 im oxidierten Zustand.

5.2.5 Beschichtung mittels PVD

Als Substrat für die PVD-Schichten wurden aus der Legierung 2.4663 runde Plättchen mit den Abmessungen $\text{Ø}10 \times 2$ mm hergestellt. Die Abmessungen werden zum einen durch die in den speziellen Korrosionsversuchen (Abschnitt 5.3.5) verwendeten Tiegel definiert und zum anderen durch die Abmessungen der PVD-Anlage. Die Ober- und Unterseiten der Proben sind mit $1 \mu\text{m}$ Diamantpoliersuspension poliert und abschließend mit Aceton sowie Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt worden.

Als Schichtmaterialien wurden Titankarbid (TiC) und Titannitrid (TiN) gewählt, die in einer Anlage mittels nichtreaktivem Gleichstrom-Magnetron-Sputtern abgeschieden wurden. Die TiC- und TiN-Targets hatten die Abmessungen $\text{Ø}75 \times 5$ mm und einen Abstand von den Substraten von etwa 50 mm.

In dem eigentlichen Beschichtungsprozess lagen die Proben auf dem geerdeten Proben-teller und hatten somit ein definiertes elektrisches Potential. Als Arbeitgas wurde Ar mit der Reinheit 6.0 eingesetzt. Zu Beginn des Prozesses wurde die nicht beheizte Plasmakammer bis zu einem Restgasdruck von 8×10^{-6} mbar evakuiert. Dann wurde das Sputtertarget hinter einer Blende bei einem Gasdruck von 6×10^{-3} mbar und einer Gleichstrom-Leistung von 300 W für 3 min eingebrannt.

Die Substrate wurden hingegen für 15 min in einem Hochfrequenz-Plasma geätzt, um Oxidschichten zu entfernen. Dabei betrug der Gasdruck 6×10^{-3} mbar und die Plasmafrequenz 13,56 MHz bei einer am Tisch angelegten Hochfrequenz-Leistung von 800 W.

Anschließend wurden die Substrate bei einer Gleichstrom-Leistung am Target von 500 W und einem Gasdruck von 6×10^{-3} mbar für 55 min beschichtet, um eine Schichtdicke von $5 \mu\text{m}$ zu erreichen. Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 28 grafisch aufgelistet. Der gesamte Prozess wurde danach ein weiteres Mal durchgeführt, um die Rückseiten der Proben zu beschichten.

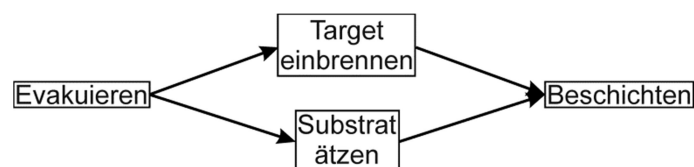


Abbildung 28: Prozessabschnitte bei der Beschichtung mittels PVD.

Im Querschliff der beschichteten Proben weisen die TiC- und TiN-Schichten an den Stirnseiten der Probe hauptsächlich eine gleichmäßige Dicke und Struktur auf. Abbildung 29 zeigt jedoch, dass oberhalb von Änderungen der Probentopographie sowie oberhalb von Einschlüssen, wie z.B. Oxidschichtresten, Fehler in der Schichtstruktur zu beobachten sind. An den Seitenflächen der Probe sind die Schichten aufgrund der gerichteten Abscheidung ungleichmäßig.

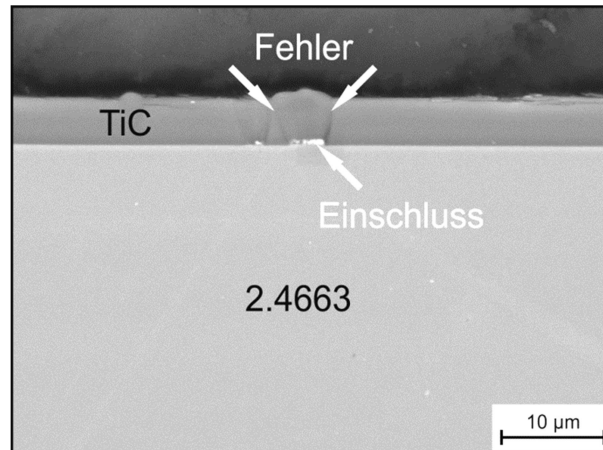


Abbildung 29: Querschliff der TiC-Schicht auf der Legierung 2.4663 nach der Beschichtung.

5.3 Aufbau und Durchführung der Korrosionsversuche

5.3.1 Rohrproben

Für die erste Art von Korrosionstests, an nicht beschichteten und beschichteten Proben, wurden Rohrproben gefertigt. Da sich das flüssige Sn innerhalb der Rohrproben befindet, wurden keine komplexen Versuchsanlagen benötigt, sondern die Tests konnten in einem Kammerofen bei einer Höchsttemperatur von bis zu 1200 °C durchgeführt werden.

Für die Herstellung der Rohrproben wurden innerhalb einer Handschuhbox mit Ar-Atmosphäre Zinnbarren, mit einer Reinheit > 99,99%, in einem Aluminiumoxidtiegel aufgeschmolzen und bei 300 °C gehalten. Laut Herstellerangaben sind die Hauptverunreinigungen der verwendeten Sn-Charge Indium (In), Pb und Wismuth (Bi), jedes Element in einer Konzentration im Bereich von 10 µg/kg. Der analysierte Fe-Gehalt beträgt 2 µg/kg, Ni und Cr werden mit < 1 µg/kg angegeben. Die Ar-Atmosphäre enthielt weniger als 10 Vol.-ppm O₂ und 30 Vol.-ppm H₂O, was die Oxidation des flüssigen Sn minimierte. Die Schicht die sich dennoch auf der Oberfläche des flüssigen Sn bildete, bestehend aus Zinn- und anderen Oxiden, wurde abgeschöpft.

Als Probenmaterial für die Rohrproben wurden von den Legierungen 1.4301, 1.4571 und 2.4663 jeweils 52 mm lange Stücke von den entsprechenden Rohren abgetrennt. Zusätzlich wurde der Außendurchmesser von 2.4663 auf Ø25 mm reduziert, während der Innendurchmesser auf Ø20 mm vergrößert wurde.

Die Reduzierung des Außendurchmessers ermöglichte die Verwendung von kommerziell verfügbaren Verschlüssen aus rostfreiem Stahl (AISI 316) für Ø25 mm-Verrohrung,

zum Abdichten beider Rohrenden. Die Größe dieser Verschlüsse bestimmte ebenfalls die Mindestlänge der Proben von 52 mm.

Im Falle von 2.4650 wären die verbliebenen Wanddicken zu dünn geworden, sodass der Außendurchmesser auf 30 mm reduziert wurde. Die Rohrstücke von 2.4650 sind 67 mm lang, um den größeren Ø30 mm Verschlüssen genügend Platz zu bieten. Die inneren Rohroberflächen erhielten eine Endbearbeitung durch Drehen, sodass alle Rohrproben eine vergleichbare Oberflächenqualität aufweisen.

Für die Quantifizierung der Korrosion, nach den durchgeführten Versuchen, wurde die durchschnittliche Wanddicke nach dem Drehen, s_0 , bestimmt. Diese wurde, anhand der Massen, der Außenabmessungen der Rohre sowie der Massendichte aus den Legierungsdatenblättern, mit einer Genauigkeit von 1 µm berechnet. s_0 beträgt im Durchschnitt etwa 1,8 mm für 1.4301, 2,4 mm für 1.4571, 2,3 mm für 2.4650 und 2,5 für 2.4663. Messungen unter dem OM von nicht korrodierten Rohrquerschnitten zeigten, dass aufgrund von Fertigungstoleranzen die lokalen Wanddicken um bis zu 40 µm bei den Stählen bzw. 30 µm bei den Ni-Basislegierungen von dem durchschnittlichen s_0 abweichen können.

Vor dem Einschleusen der (unbeschichteten und beschichteten) Probenstücke der Legierungen 1.4301, 1.4571, 2.4650 und 2.4663 in die Handschuhbox wurde ein Rohrende mit den Verschlüssen aus rostfreiem AISI 316 Stahl abgedichtet. Die Rohrproben wurden dann in der Handschuhbox, stehend mit der abgedichteten Seite nach unten, auf 300 °C vorgewärmt. Das Vorwärmen sollte ein Erstarren von Sn an den Probenwänden vermeiden, sodass sich während des Füllens keine Hohlräume bilden. Das flüssige Sn wurde dann bis zum oberen Rand der Rohre eingefüllt und die zweite Seite der Proben mit einem weiteren Verschluss aus rostfreiem Stahl abgedichtet. Die Abfolge der einzelnen Herstellungsschritte ist schematisch in Abbildung 30 aufgeführt.

Ein schematischer Längsschnitt einer gefüllten Rohrprobe ist in Abbildung 31 dargestellt. Aufgrund der inneren Geometrie der Ø25 und Ø30 mm Verschlüsse verbleibt immer eine Gasblase aus Ar mit einem Volumen von etwa 507 bzw. 1416 mm³ in den Rohrproben.



Abbildung 30: Herstellungsschritte für den Bau von Rohrproben.

In unbeschichteten Rohrproben ist auch die in-situ Karbidbildung, d.h. die Bildung von Karbiden während der Korrosionstests und nicht mittels Aufkohlungsprozessen, untersucht worden.

Dazu werden beim Füllen der Proben zusätzlich Kohlenstoffquellen beigefügt; entweder in Form eines Graphitstabes (Ø6,15 mm, Reinheit > 99,9995 %) oder die Rohrprobe wird zu etwa ¼ Füllhöhe mit Carbon Black (Super C65) gefüllt. Der Graphitstab sollte über die gesamte Probenlänge gleichmäßig Kohlenstoff anbieten können, wohingegen beim Carbon Black die größere Oberfläche einen höheren Stoffübertrag erwarten lässt.

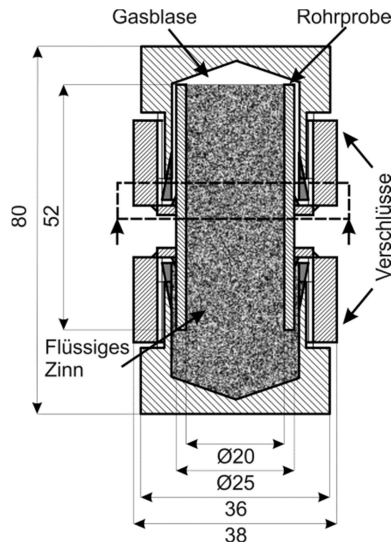


Abbildung 31: Längsschnitt durch eine gefüllte Rohrprobe mit $\text{Ø}25$ mm für Untersuchungen an nicht beschichteten und beschichteten Proben sowie zur in-situ Karbidbildung. Versuchskapseln mit $\text{Ø}30$ mm Außendurchmesser haben einen Innendurchmesser von $\text{Ø}25,4$ mm, eine Länge von 67 mm und die gesamte Kapsellänge beträgt etwa 105 mm.

Für die Korrosionsversuche wurden die Rohrproben in einen Keramiktiegel aus Aluminiumoxid in den Kammerofen gelegt (Abbildung 32). Waren mehrere Kapseln mit der gleichen Größe vorhanden, die bei der gleichen Versuchstemperatur und -zeit ausgelagert werden sollten, war es möglich bis zu vier Proben gleichzeitig im Keramiktiegel zu testen. Der Keramiktiegel ist leicht geneigt, um möglicherweise auslaufendes Sn auffangen zu können, falls die Kapseln bei den hohen Versuchstemperaturen versagen.

Die Ofenkammer wurde mit einer Geschwindigkeit von $5\text{ °C}/\text{min}$ von der Raumtemperatur auf die Versuchstemperatur erhitzt und dann für die entsprechende Versuchsdauer gehalten. Nach der entsprechenden Dauer wurden die Proben sofort aus dem Ofen genommen, auf Keramikplatten vor den Ofen gelegt und an Luft abgekühlt.

Eine Übersicht der durchgeführten Korrosionsversuche ist in Tabelle 10 aufgeführt. Die Versuchstemperaturen orientieren sich an den üblichen Einsatztemperaturen der Legierungen sowie den angestrebten Temperaturen des TDM-Prozesses. Zusätzlich wurden geringere Versuchstemperaturen gewählt, um das Korrosionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln zu können.

Die Korrosionsversuche an beschichteten Proben wurden bei 700 °C und 1000 °C durchgeführt. Sollten die Schichten bei höheren Temperaturen beständig sein, werden sie es auch bei geringeren Temperaturen sein. Für jede Versuchstemperatur ist jeweils eine Rohrprobe zusätzlich mit sechs Typ-K Thermoelementen ausgestattet worden, um die Temperaturverteilung auf der Außenoberfläche der Rohrproben zu messen. Gemäß der Position der Thermoelemente sind die Rohrproben in sechs Sektoren aufgeteilt und mit römischen Zahlen nummeriert worden (Abbildung 32).

Für die Analyse der Zinnkorrosion wurden die Rohrproben quer durch die Sektoren III und IV getrennt, wobei der analysierte Querschnitt in Abbildung 31 mit Pfeilen markiert ist. Die verbliebenen zwei Rohrprobenstücke wurden längs aufgetrennt, wodurch die

Sektoren I, II sowie V, VI freigelegt werden. Die Schriffe wurden, wie bereits erwähnt, metallografisch präpariert und untersucht. Die quantitative Auswertung der Korrosion erfolgte am Querschnitt der Sektoren III und IV. Dazu wurde die verbliebene Wanddicke, s_1 , anhand von zwölf gleichmäßig auf den Umfang verteilten lokalen Messungen unter dem OM bestimmt und von s_0 subtrahiert.

Im Falle der mit Kohlenstoff gefüllten Proben weisen diese nach den Korrosionsversuchen keine generellen Unterschiede im Vergleich zu den unbeschichteten Rohrproben auf. Nur bei der mit Carbon Black gefüllten Probe, die für 50 h bei 500 °C Versuchstemperatur getestet wurde, werden dünnere Korrosionsschichten, als in der Vergleichsprobe ohne Kohlenstoffquelle, beobachtet. In diesem speziellen Fall kann die Korrosion an dem Stahl u.a. für eine gewisse Dauer verhindert worden sein, z.B. durch dünne Oxidschichten die, durch die an der großen aktiven Oberfläche des Carbon Black adsorbierten Gasmenge, stabilisiert wurden. Es ist ebenfalls möglich, dass die Korrosion aufgrund des reduzierten Sn-Volumens geringer ist. Generell ist die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Sn offenbar nicht nur für eine Messung zu gering [12], sondern auch zu gering um einen signifikanten Stofftransport zu ermöglichen.

Die beobachteten Materialverluste werden bei den Ergebnissen miteinbezogen und so erachtet, als wären sie ohne Kohlenstoff durchgeführt worden. Des Weiteren sind die Kohlenstoffquellen, aufgrund der geringeren Dichte von Kohlenstoff [130] im Vergleich zu flüssigem Sn, während der Korrosionsversuche aufgestiegen.

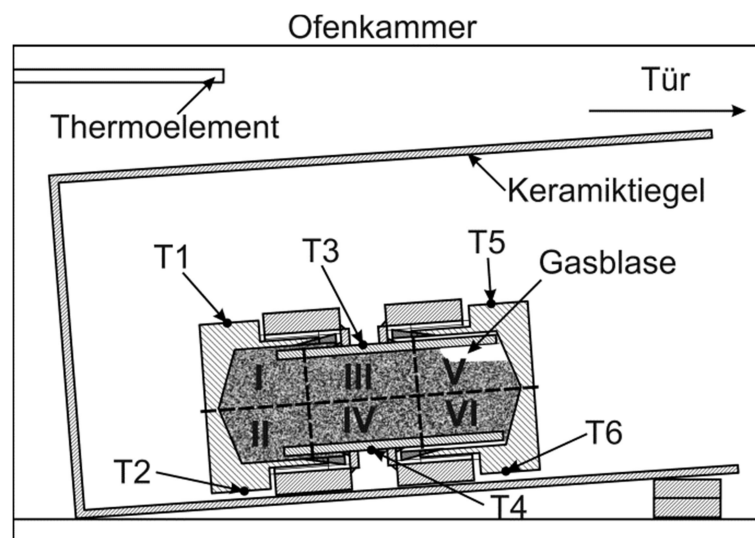


Abbildung 32: Schematischer Längsschnitt einer Rohrprobe mit den angehefteten Thermoelementen (T1-T6) sowie dem Keramiktiegel im Ofen. Das Thermoelement des Ofens war in der hinteren, oberen Ecke. Die Rohrprobe ist zur Orientierung in sechs Sektoren (I-VI) aufgeteilt.

Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Korrosionsversuche mit Rohrproben mit den entsprechenden Legierungen, Oberflächenschichten, Versuchstemperaturen in °C, mit (+C) und ohne (-C) Kohlenstoffquellen sowie den Versuchsdauern in h.

Temperatur in °C	Ohne Oberflächenschichten						Mit Oberflächenschichten					
	-C			+C			Karbide		Nitride		Oxide	
	500	700	1000	500	700	1000	700	1000	700	1000	700	1000
1.4301	50 100	50 100	-	50 100	50 100	-	100	-	-	-	100	-
1.4571	25* 50 100	25* 50 100	-	50 100	50 100	-	100	-	100	-	100	-
2.4650	-	25 50	25	-	-	-	-	50	-	-	50	25
2.4663	-	25 50	25* 50 100	-	50	50 100	-	50	-	50	-	50

* Proben mit angehefteten Thermoelementen

5.3.2 Charakterisierung des Korrosionssystems der Rohrproben

Die technische Literatur weist auf einige Eigenschaften eines Korrosionssystems hin, welche die allgemeine und lokale Korrosion durch ein Flüssigmetall beeinflussen können [38].

Einfluss Oberflächen zu Volumenverhältnis

Das Verhältnis von der exponierten Werkstoffoberfläche zum verfügbarem Flüssigmetallvolumen kann die Korrosionstiefe entscheidend beeinflussen, wenn der Werkstoffverlust mehr oder weniger gleichmäßig entlang der exponierten Oberfläche erfolgt und die Sättigung des gesamten Flüssigmetalls mit gelösten Legierungselementen ein Limit sein sollte.

Bei gleichem Verbrauch an Werkstoffvolumen, das proportional zu dem verfügbaren gesättigten Flüssigmetallvolumen ist, nimmt die tatsächliche Korrosionstiefe mit steigendem Verhältnis von exponierter Werkstoffoberfläche zu verfügbarem Flüssigmetallvolumen ab. Das Gleiche gilt auch für eine lokale lösungsbasierte Korrosion. In diesem Fall ist aber die Anzahl an betroffenen Stellen entscheidender als die gesamte exponierte Oberfläche. Für eine momentane Korrosionsgeschwindigkeit, die proportional zu der exponierten Werkstoffoberfläche bleibt, wird die Sättigung des Flüssigmetalls eher erreicht je größer das Verhältnis von exponierter Werkstoffoberfläche zu Flüssigmetallvolumen ist. Daher können Korrosionsgeschwindigkeiten anfangs gleich sein, werden bei größeren Verhältnissen von exponierter Werkstoffoberfläche zu Flüssigmetallvolumen aber schneller abnehmen und Null erreichen.

Sollten intermetallische Phasen im Korrosionsprozess involviert sein, so ist es nicht nur die generell beschränkte Verfügbarkeit der beteiligten Flüssigmetallkomponente, welche das Verhältnis von exponierter Werkstoffoberfläche zu Flüssigmetallvolumen beein-

flusst, sondern auch die (lokale) Sättigung des Flüssigmetalls mit Legierungselementen und die anschließende Keimbildung der intermetallischen Phasen.

Die lokale Sättigung der Schmelze wird durch die Ansammlung von gelösten Legierungselementen in dem betrachteten Volumen erreicht, z.B. durch den Stofftransport gelöster Legierungselemente. Die Keimbildung von intermetallischen Phasen kann entweder heterogen auf vorhandenen Oberflächen oder homogen in der Schmelze erfolgen.

Im Hinblick auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der angefertigten Rohrproben ergibt sich das Flüssigmetallvolumen, im Falle von vernachlässigbarer thermischer Ausdehnung zu 300 °C Fülltemperatur, aus den geometrischen Abmessungen der Proben bei Raumtemperatur (Abbildung 31). Das Zinnvolumen ist, aufgrund der senkrechten Befüllung, die Summe der Innenvolumina des Rohrstücks und des unteren Verschlusses. Damit befinden sich in den Proben aus 1.4301, 1.4571, 2.4650 und 2.4663 Zinnvolumina von entsprechend 23,1, 21,1, 43,8 und 20,8 cm³.

Im Hinblick auf die exponierten Oberflächen können nicht nur die eigentlichen Rohrstücke sondern auch die Verschlüsse aus rostfreiem Stahl korrodiert werden. Die Zusammensetzung der Verschlüsse ist generell ähnlich zu denen der Stahlproben, weshalb deren Oberflächen mit in das Verhältnis einbezogen werden.

Allerdings wird das in dem oberen Verschluss eingeschlossene Gasvolumen den Kontakt zwischen Probe und Schmelze unterbinden. Ferner wird das Gas als Blase in den Rohrproben wandern, sobald die Rohrproben in den Keramiktiegel gelegt werden und das Sn geschmolzen ist.

Somit ist die Innenoberfläche der Probe die Summe aus der Oberfläche des Rohrstücks und der exponierte Oberfläche des unteren Verschlusses, d.h. die Senke und Teile der Innenwand von der Kappe. Für die Rohrproben aus 1.4301 und 1.4571 ergeben sich daher Innenoberflächen von 46,7 bzw. 44,7 cm² und letztendlich ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von 2 bzw. 2,1 cm⁻¹.

Im Vergleich zu den Proben aus 2.4650 und 2.4663 besitzen die Verschlüsse hingegen nur etwa ein Fünftel bis Viertel des Ni-Gehaltes der Legierungen. Sollte die Ni-Sättigung der Schmelze einen maßgeblichen Einfluss auf den Werkstoffverbrauch haben ist es daher angemessener, die Oberfläche der Verschlüsse nicht zu berücksichtigen.

Somit ergeben die Innenoberflächen der Proben aus 2.4650 und 2.4663 von 53,5 bzw. 32,7 cm² und die Zinnvolumina Verhältnisse von 1,2 bzw. 1,6 cm⁻¹. Aufgrund dieser Annahmen sind die Verhältnisse von exponierter Oberfläche zu Sn-Volumen der Stahlproben insgesamt größer als die der Rohrproben aus Ni-Basislegierungen. Daher ist bei den Stahlproben eher mit Sättigung der Schmelze zu rechnen.

Einfluss Temperaturverteilung

Weitere Eigenschaften von Korrosionssystemen, die möglicherweise Unterschiede im lokalen Werkstoffverlust oder in der Struktur der Korrosionsschichten verursachen können, sind Temperaturgradienten und die Konvektion des Flüssigmetalls [38].

Ein Temperaturgradient verursacht generell lokale Unterschiede in der Löslichkeit der Legierungselemente im Flüssigmetall. Sollte ein Temperaturgradient entlang des korro-

dieren Werkstoffes vorhanden sein, kann er einen Konzentrationsgradienten im Flüssigmetall aufgrund unterschiedlicher lokaler Lösungsgeschwindigkeiten verursachen. Dies kann zu Massetransfer der gelösten Legierungselemente durch Diffusion führen, normalerweise von den wärmeren zu den kühleren Bereichen in dem Korrosionssystem. Im kühleren Bereich neigen die gelösten Elemente zum Wiederausscheiden und im Falle von flüssigem Sn kann die verringerte Löslichkeit auch zu Stannidbildung (Abschnitt 3.1) führen.

Gemäß der Temperaturmessungen auf den Außenoberflächen der Rohrproben (Abbildung 33) existieren Temperaturgradienten in allen Versuchsabschnitten, d.h. Aufheizen, Halten und Abkühlen.

Während des Aufheizens sind die Oberflächentemperaturen in den Sektoren I und III (T1 und T3) um etwa 4 °C höher als in den Sektoren II und V (T2 und T5) und um etwa 8 °C höher als in den Sektoren IV und VI (T4 und T6).

Während des Haltens bei der nominellen Versuchstemperatur von 700 °C sind die Sektoren I und II die wärmsten (T1 und T2), während die Sektoren III-VI bis zu 9 °C geringere Temperaturen aufweisen (T3-T6). Die Temperaturen in den Sektoren I und II sind etwa 8 bzw. 10 °C unterhalb der nominellen Versuchstemperatur von 700 °C.

Nachdem die Rohrproben aus dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt wurden, sind die Temperaturen T1, T3 und T5 etwa 20 °C höher als T2 und T6, wo die Probe Kontakt zu den Keramikplatten hatte.

Die Temperaturmessungen bei 500 und 1000 °C nomineller Versuchstemperatur zeigen generell eine ähnliche Temperaturverteilung wie bei 700 °C. Während des Haltens bei 500 °C sind die Temperaturen in den Sektoren I und II etwa 14 bzw. 15 °C unterhalb der nominellen Versuchstemperatur, jedoch bis zu 5 °C oberhalb derer in den Sektoren III-VI. Bei 1000 °C ist während des Haltens die Temperatur in Sektor I etwa 1 °C oberhalb und in den Sektoren II und III etwa 2 °C unterhalb der nominellen Versuchstemperatur. Des Weiteren zeigen die Sektoren I-III bis zu 12 °C höhere Temperaturen als die Sektoren IV-VI.

Vor und nach den Versuchen war die Abweichung der Thermoelemente untereinander weniger als 0,5 °C. Es wird angenommen, dass, unabhängig von den Legierungen und der Anzahl an gleichzeitig getesteten Rohrproben, die Temperaturverteilung ähnlich bleibt.

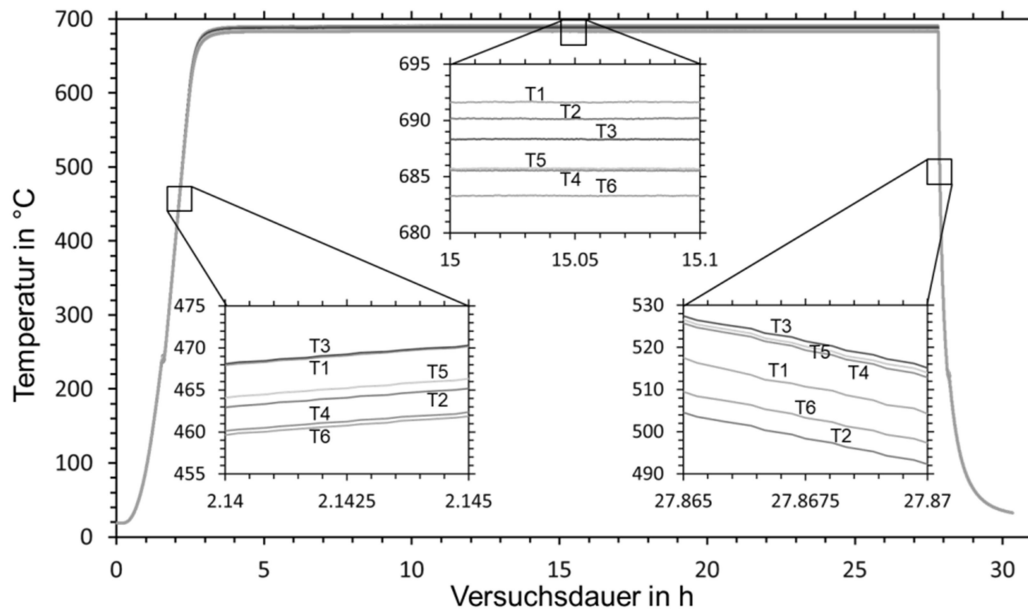


Abbildung 33: Temperaturprofil an der Außenseite der Rohrprobe aus 1.4571 während des Versuches für 25 h bei 700 °C mit Ausschnitten aus den Versuchsabschnitten des Aufheizens, Halten und während des Abkühlens.

Während des Haltens bei Versuchstemperatur und unter der Annahme, dass die Temperaturverteilung auf der Außenseite ebenfalls die Verteilung auf der Innenseite der Rohrprobe wiedergibt, hat das flüssige Sn in Querrichtung generell eine höhere Temperatur in den oberen Sektoren der liegenden Kapsel (I, III und V in Abbildung 32) als in den Sektoren unterhalb (II, IV und VI). In Querrichtung der Kapsel sind daher Konzentrationsgradienten und Transfer von gelösten Legierungselementen durch Diffusion von den oben liegenden Sektoren (I, III und V) zu den unten liegenden Sektoren (II, IV und VI) möglich. In Längsrichtung sind die Sektoren generell umso wärmer je weiter sie von der Tür des Ofens liegen (Abbildung 32, $T(I, II) > T(III, IV) > T(V, VI)$). Damit können Konzentrationsgradienten vom linken Teil der Kapsel zum rechten Teil (Abbildung 32) existieren, die einen Stofftransport der gelösten Legierungselemente durch Diffusion verursachen.

Des Weiteren haben in Längsrichtung, aufgrund der Neigung der Proben in der Versuchsanordnung, die Sektoren mit der geringeren Temperatur (V, VI) eine erhöhte Position als die Sektoren mit der höheren Temperatur (I, II). Dementsprechend ist die Dichte des Flüssigmetalls in den erhöht liegenden Sektoren tendenziell höher, sodass auch freie Konvektion in der Rohrprobe eintreten kann.

Das exakte Strömungsmuster kann allein anhand der Temperaturverteilung nicht genau vorhergesagt werden, jedoch ist es zu vermuten, dass sich die Schmelze vom kältesten Sektor VI, durch IV nach II bewegt. Es ist nicht eindeutig, ob diese Strömung wieder durch dieselben Sektoren zurückkehrt, was eine ähnliche Strömung in den oberen Sektoren V, II und I implizieren würde, oder ob sich ein einzelner Wirbel bildet. Im letzteren Fall könnte die Rückströmung von Sektor II durch den oberen Teil der Rohrprobe den wärmeren Sektor I auslassen, sollte jedoch den kühleren Sektor III passieren.

Denkbar ist auch eine entgegengesetzte Strömungsrichtung, d.h. von Sektor III nach II und entlang von IV nach VI. In beiden Fällen kompensieren die Verschlüsse auf beiden Seiten den generell stabilen Temperaturgradienten in Querrichtung und lenken die Strömung um. Die freie Konvektion ermöglicht den Transfer von gelösten Legierungselementen zwischen verschiedenen Sektoren, zusätzlich zu der Diffusion durch Konzentrationsgradienten.

Die Entfernung der gelösten Legierungselemente aus einem Sektor durch Diffusion oder Konvektion wird zu erhöhten Werkstoffverbrauch in dem Sektor führen; während die Zufuhr von zusätzlichen gelösten Legierungselementen in einen Sektor geringeren Werkstoffverbrauch in dem entsprechenden Sektor verursacht. Für eine endgültige Charakterisierung des Stofftransportes zwischen den Sektoren der Rohrproben werden jedoch die Untersuchungsergebnisse benötigt.

Während des Abkühlens führen große Temperaturgradienten dazu, dass sich gelöste Legierungselemente zunächst lokal ausscheiden und an den neuen Oberflächen weitere gelöste Elemente ablagern, was in gerichtetem Wachstum resultiert. Im Hinblick auf die Temperaturverteilung in den Rohrproben ist Keimbildung in den Sektoren II und VI zu erwarten, da dort die Sättigung während der Abkühlung vermutlich als erstes erreicht ist, und anschließendes Wachstum der Ausscheidungen in Richtung der Sektoren III bis V.

Einfluss Sauerstoffgehalt

Des Weiteren können nichtmetallische Verunreinigungen im flüssigen Sn, wie Sauerstoff, die Korrosion beeinflussen [38]. Sauerstoff kann mit den gelösten Legierungselementen Oxide bilden, wodurch der Gehalt der gelösten Elemente in der Schmelze reduziert wird. Es ist auch denkbar, dass der Sauerstoff mit den Legierungselementen reagiert bevor diese in der Schmelze gelöst werden, wodurch Oxidschichten auf den Legierungen wachsen.

Für die Rohrproben wird angenommen, dass nach dem Abdichten der Kapsel mit den Verschlüssen kein Sauerstoff in die Rohrprobe ein- oder austreten kann und sich die Sn-Schmelze wie eine inkompressible Flüssigkeit verhält. Somit bleibt das Volumen der Gasblase konstant, wobei das eingeschlossene Gas als ideal betrachtet wird.

Für die Zusammensetzung der Ar-Atmosphäre in der Handschuhbox und einem Innendruck bei Raumtemperatur von etwa 1 bar beträgt der Sauerstoffpartialdruck somit etwa 1×10^{-5} bar. Durch das Erhitzen der Kapseln auf Versuchstemperatur wird sowohl der Sauerstoffpartialdruck als auch der Referenzdruck ansteigen, sodass ein Verhältnis von (pO_2/p^0) konstant bleibt. Aus dem pO_2 über der Schmelze kann der entsprechende Stoffmengenanteil an Sauerstoff in der Schmelze, χ_O , mittels der Gleichung [12]

$$\log(\chi_O) = -2,9 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{pO_2}{p^0}\right) + \frac{9460}{T} \quad (59)$$

berechnet werden, mit χ_O in Atom-%, der Temperatur T in K und dem Druckverhältnis (p_{O_2}/p^0) von p_{O_2} zu dem Referenzdruck p^0 . Sollte der Sauerstoffanteil in der Schmelze gering sein, sodass die Gesamtmasse der Schmelze von der Masse an Sauerstoff nicht beeinflusst wird, beträgt der Masseanteil von Sauerstoff in der Schmelze, ω_O ,

$$\omega_O = \chi_O \frac{\tilde{M}_O}{\tilde{M}_{Sn}} \quad (60)$$

mit der molaren Masse von Sauerstoff $\tilde{M}_O = 16$ g/mol und Sn $\tilde{M}_{Sn} = 118,71$ g/mol. Eingesetzt in Gleichung 59 ergibt somit:

$$\log(\omega_O) = -3,77 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right) + \frac{9460}{T}. \quad (61)$$

Die für ein $p^0=1$ bar berechneten ω_O sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die Werte von ω_O sinken mit steigender Versuchstemperatur, da der Wert für die Temperaturabhängigkeit in Gleichung 61 deutlich mit der Temperatur abnimmt.

Im Vergleich zum berechneten ω_O kann mit der Gleichung [12]

$$\log(\omega_{O,max}) = 3.37 - \frac{5780}{T} \quad (62)$$

die Löslichkeit, $\omega_{O,max}$ in Masse-%, von flüssigem Sn für Sauerstoff bei der Temperatur T in K berechnet werden, um zu ermitteln ob die Schmelze bereits gesättigt ist. Die Löslichkeit wird mit SnO₂ als Gleichgewichtsphase definiert, d.h. bei dem entsprechenden Sauerstoffgehalt gilt das Gleichgewicht:



Wenn ferner der Referenzdruck in Gleichung 61 dem von Gleichung 16 entspricht, können die Stabilitätssauerstoffgehalte möglicher Oxide, wie Fe₃O₄ oder Cr₂O₃, über Gleichung 16 und 61 ermittelt werden. Dazu wurde ΔG^0 mit der Software HSC 5.0 [113] berechnet. Die Löslichkeit von Sn für Sauerstoff und als Beispiel der nötige Stabilitätssauerstoffgehalt von Cr₂O₃ sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Berechnete Massenanteile von Sauerstoff, Löslichkeit von Sauerstoff und Stabilitätssauerstoffgehalt von Cr₂O₃ in der Schmelze der Rohrproben.

Temperatur in °C	ω_O in Masse- %	$\omega_{O,max}$ in Masse- %	ω_{O,Cr_2O_3} in Masse- %
500	10 ^{5,97}	10 ^{-4,11}	10 ^{-12,47}
700	10 ^{3,45}	10 ^{-2,57}	10 ^{-9,77}
1000	10 ^{1,16}	10 ^{-1,17}	10 ^{-7,31}

Es ist erkennbar, dass die aus den Sauerstoffpartialdrücken über Gleichung 61 berechneten theoretischen Sauerstoffgehalte deutlich höher sind als die Löslichkeit und damit auch als der nötige Stabilitätssauerstoffgehalt von Cr₂O₃. Demnach wird als maximaler

Sauerstoffgehalt der Schmelze die Löslichkeit angenommen, wonach die Oxide SnO_2 , Cr_2O_3 und ferner Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 sowie TiO_2 stabil sind.

5.3.3 Zylinderproben

Zusätzliche Versuche wurden mit Zylinderproben durchgeführt [131], um die Korrosionsmechanismen genauer bestimmen zu können. Die Zylinderproben wurden mittels Drahterodieren hergestellt und ihre Oberfläche wurde abschließend feingedreht. Sie haben die Abmessungen $\text{Ø}8 \times 35$ mm (Abbildung 34) und wurden aus technisch reinem Eisen, dem Stahl 1.4571 und der Ni-Basislegierung 2.4663 gefertigt. Für die Befestigung der Proben sind an den Kopfenden Gewinde eingearbeitet.

Nach der Fertigung wurde der Ausgangsdurchmesser (d_0) jeder Probe mithilfe eines Lasermikrometers, das eine Reproduzierbarkeit von $0,5 - 1 \mu\text{m}$ hat, kontrolliert. Die Messungen sind entlang der Länge der Probe in Abständen von 2 mm durchgeführt worden. Jede Messung besteht aus 12 Messpunkten in 15° -Schritten um den Umfang der Probe. Aus diesen Messungen wurde der Anfangsdurchmesser mit einer Genauigkeit von $1 \mu\text{m}$ gemittelt, wobei die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Wert generell geringer als $5 \mu\text{m}$ ist.

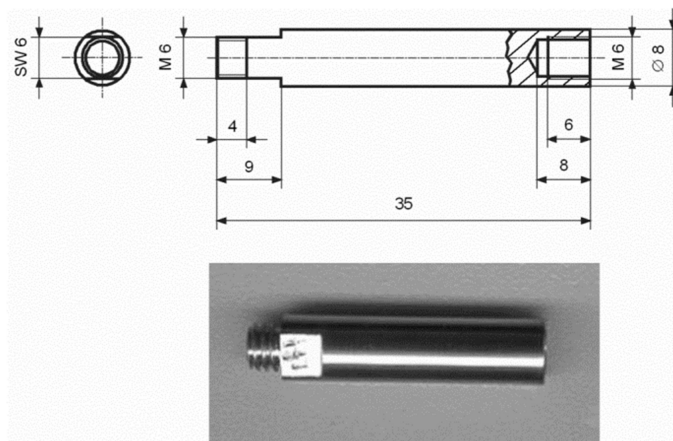


Abbildung 34: Abmessungen und Abbildung der verwendeten Zylinderprobe.

Die Versuche an Zylinderproben wurden in einer Apparatur durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 35 dargestellt ist. Die Apparatur besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohrofen, einer verschließbaren Kapsel mit Durchführungen und einem Aluminiumoxidtiegel.

In die Kapsel wird der Aluminiumoxidtiegel ($\text{Ø}60 \times 100$ mm) eingesetzt, in dem vor jeder Versuchsreihe 1 kg frisches Sn eingeschmolzen wird. Für die Korrosionsversuche wurden die Proben einzeln an den Probenhalter aus rostfreiem Stahl geschraubt und etwa in das Zentrum der Schmelze im Tiegel abgesenkt.

Zur Versuchsüberwachung sind zwei Thermoelemente in das flüssige Sn eingetaucht, eines im Zentrum und eines unterhalb der Probe. Da Legierungselemente wie Cr während der Versuche oxidieren können, sind zur Kontrolle des Sauerstoffgehaltes zusätzlich zwei potentiometrische Sauerstoffsensoren mit Platin (Pt)/Luft-Referenz eingetaucht. Der Sensor unterhalb der Probe trägt die Bezeichnung S1 und der neben der

Probe S2 (Abbildung 35). Zusätzlich befindet sich in der Gasauslassleitung eine λ -Sonde zur Überwachung des Sauerstoffgehaltes im Gas oberhalb der Schmelze.

Um den Sauerstoffgehalt der Schmelze zu senken und die Oxidation von Legierungselementen zu begrenzen wird Ar/H₂ mit etwa 30 ml/min durch das flüssige Sn geleitet, was zu Bläschenbildung führt.

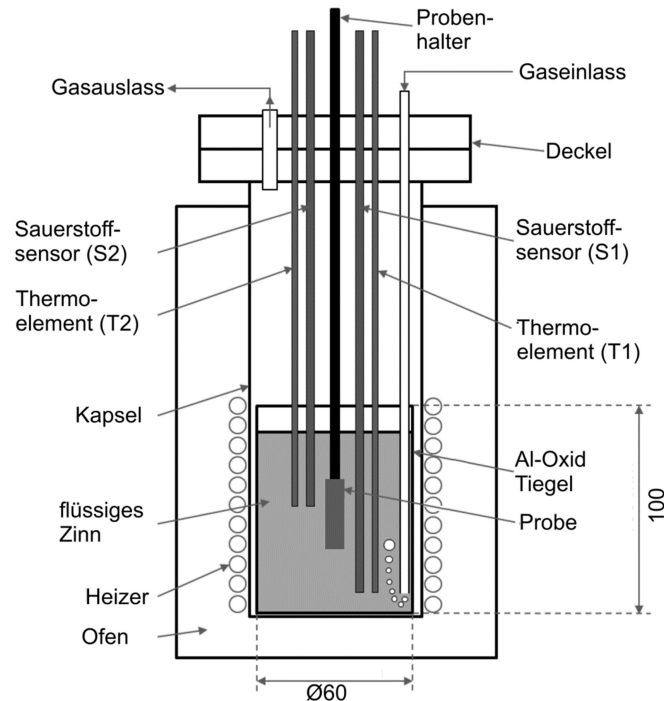


Abbildung 35: Schema der Apparatur für die Zylinderproben.

Die Korrosionsversuche wurden in mehreren Versuchsreihen durchgeführt, deren Reihenfolgen in Tabelle 12 aufgelistet sind. Bevor die Proben in das Zinn getaucht wurden, ist dieses auf 500 bzw. 700 °C vorgewärmt worden.

Versuche erfolgten in frischem und mit dem jeweiligen Basislegierungselement gesättigtem Sn. Die Schmelze wurde durch das gelöste Probenmaterial gesättigt und im Falle der Tests an der Ni-Basislegierung auch durch das Material einer Platte aus reinem Ni. Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 12 mit fett gedruckten Zahlen markiert. Unterstrichene Versuchszeiten entsprechen Experimente bei denen der Sauerstoffgehalt der Schmelze oberhalb der Stabilitätsgrenze des jeweiligen Basislegierungselementoxides liegt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Tabelle 12: Übersicht der Versuchsreihen an den Zylinderproben. Aufgeführt sind die untersuchten Materialien, Versuchstemperaturen sowie -dauern in h. Die fett gedruckten Zeiten repräsentieren die Versuche bei denen das Zinn mit dem jeweiligen Basislegierungselement gesättigt war und die unterstrichenen bei denen der Sauerstoffgehalt oberhalb der Stabilitätsgrenze des Basislegierungselementoxides lag.

Versuchsreihe	Probenmaterial	500 °C					700 °C				
1	Eisen	45	5	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Eisen	22	22	22	-	-	-	-	-	-	-
3	Eisen	<u>5</u>	10	20	45	-	-	-	-	-	-
4	Eisen	-	-	-	-	-	45	24	16	6	-
5	1.4571	<u>5</u>	10	20	45	100	-	-	-	-	-
6	1.4571	-	-	-	-	-	8	16	4	25	72
7	2.4663	-	-	-	-	-	3	3	6	16	48

Nach jeder Versuchsreihe wurden die Sn-Schmelzen ausgetauscht und der Tiegel, die Thermolemente sowie die Sensoren für die nächste Versuchsreihe gereinigt.

Die Proben wurden nach den Versuchen quer zur Längsachse in der Mitte getrennt, um ihren Querschnitt zu analysieren. Die Schriffe wurden entsprechend präpariert und ihre Mikrostruktur mithilfe von Mikroskopen untersucht. Für die quantitative Auswertung der Korrosion wurden an den Querschliffen 12 Restdurchmesser (d_1) in 15 °-Schritten bestimmt und von d_0 subtrahiert. Im Falle der Schichtdickenbestimmung sind die entsprechenden Werte für jeden 15 °-Schritt aus mindestens drei einzelnen Messungen gemittelt worden. Sollte eine Schicht nicht vorhanden sein wird der jeweilige Schritt in den Darstellungen nicht berücksichtigt.

5.3.4 Charakterisierung des Korrosionssystems der Zylinderproben

Im Vergleich zu den Rohrproben haben alle Zylinderproben dieselben Abmessungen und es wird stets das gleiche Flüssigmetallvolumen vorgegeben, weshalb das Verhältnis von Probenoberfläche zu Zinnvolumen für alle Proben $6,41 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Des Weiteren ermöglicht die Temperaturmessung in der Schmelze, dass die tatsächlichen Versuchstemperaturen maximal $\pm 2 \text{ °C}$ von der nominellen Temperatur abweichen. Die Temperatur am tieferliegenden Thermolement war bei 500 °C Versuchstemperatur 1 °C und bei 700 °C Versuchstemperatur bis zu 3 °C höher als am Thermolement nahe der Probe.

Das Aufsteigen der Bläschen aus Ar/H₂ wird eine lokal begrenzte Strömung, die speziell auf der Seite des Gaseinlasses stärker sein wird als auf der anderen, und damit lokal unterschiedliche Korrosion verursachen.

Messung Sauerstoffgehalt

In Hinblick auf den Sauerstoffgehalt der Schmelze bildet der Sauerstoffsensor mit dem Flüssigmetall und dem Probenhalter eine galvanische Zelle. Falls keine zusätzlichen Effekte, wie thermoelektrische Spannungen, auftreten entspricht die gemessene Sensorspannung U dem chemischen Potential von Sauerstoff in der galvanischen Zelle. Unter der Annahme, dass sich der Sauerstoff als ideales Gas verhält, entspricht dessen chemisches Potential einem äquivalentem Partialdruck (Gleichung 4). Somit kann aus der an-

gezeigten Sensorspannung U in V und der Temperatur T in K ein hypothetischer Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck oberhalb der Schmelze berechnet werden [28]:

$$\log \frac{p_{O_2}}{p^0} = -0,6789 - 20159 \frac{U}{T}. \quad (64)$$

Wird das Verhältnis (p_{O_2}/p^0) in Gleichung 61 eingesetzt kann ω_o direkt mittels

$$\log(\omega_o) = -4.109 - 10079.5 \frac{U}{T} + \frac{9460}{T} \quad (65)$$

ermittelt werden.

Die Verläufe der Sauerstoffgehalte der verschiedenen Versuchsreihen sind in Abbildung 36 bis Abbildung 38 eingezeichnet. Dabei sind die einzelnen Messungen in derselben Reihenfolge aufgeführt wie in Tabelle 12. Dargestellt sind die Sauerstoffgehalte, die aus den jeweiligen Sensorspannungen und Temperaturen berechnet wurden. Im Falle der λ -Sonde wird hingegen angenommen, dass aufgrund der inneren Heizung die Temperatur etwa 650 °C beträgt. Zum Vergleich sind die nötigen Sauerstoffgehalte für die Oxidation des Basislegierungselementes bei der nominellen Versuchstemperatur aufgeführt. Die Werte wurden über Gleichung 16 und 61 sowie mit den thermodynamischen Daten aus [28] berechnet. Der Grenzwert für die Oxidation eines Elements gilt eigentlich nur wenn die Schmelze mit dem entsprechenden Element gesättigt ist [28], er wird in dieser Arbeit aber ungeachtet dessen als Abschätzung verwendet. Ein merklicher Teil des Sauerstoffs wird bereits durch den Wasserstoff von Ar/H₂ konsumiert. Da das Gasgemisch konstant durch die Schmelze geleitet wird sollte es keine signifikanten zeitlich begrenzten Änderungen verursachen.

Bei allen Versuchsreihen ist der Sauerstoffgehalt unter dem Stabilitätslimit von SnO₂, welches sich somit nicht bilden kann, und deutlich oberhalb demjenigen von Cr₂O₃ (Tabelle 11).

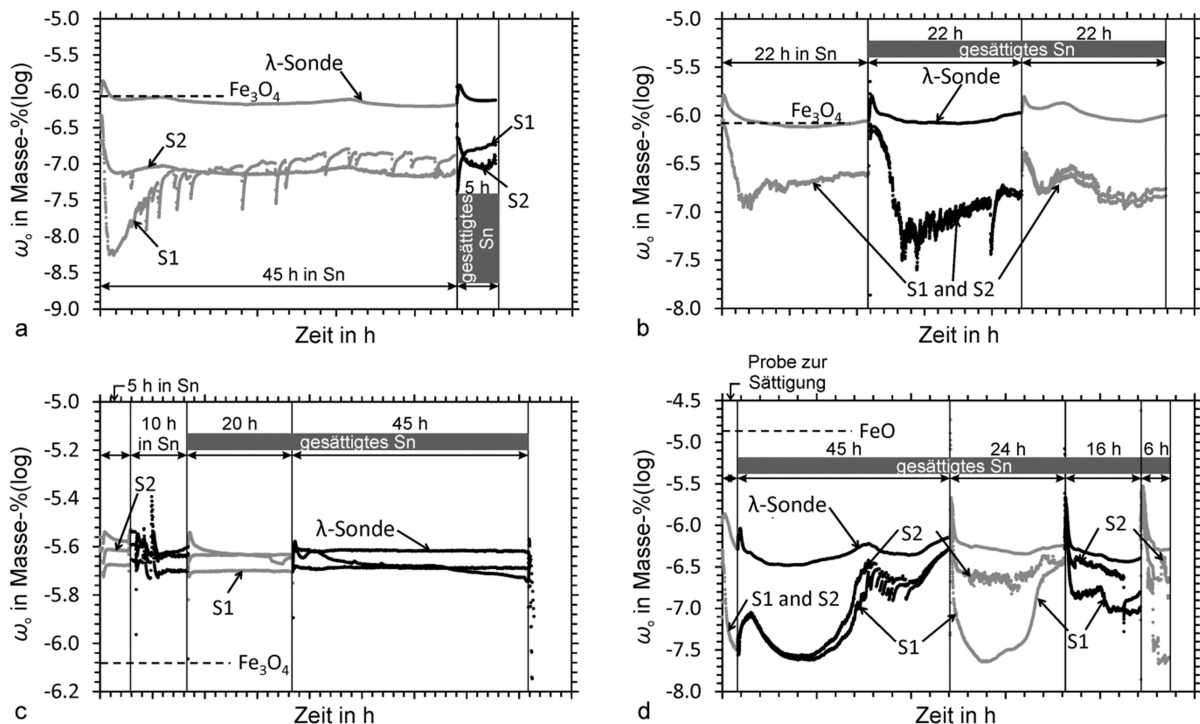


Abbildung 36: Sauerstoffgehalte der Schmelzen während der Versuche an Fe bei 500 °C (a) Versuchsreihe 1, (b) Versuchsreihe 2, (c) Versuchsreihe 3 und bei 700 °C (d) Versuchsreihe 4.

Der Sauerstoffgehalt der Versuchsreihen 1 und 2 ist in Abbildung 36 a und b eingezeichnet. Zu Beginn und Ende von jedem Experiment steigt der Sauerstoffgehalt in der Schmelze an, da während des Einbringens und der Entnahme von Proben Luft in die Kapsel eindringt. Dennoch ist der Sauerstoffgehalt innerhalb der Schmelze unterhalb der Stabilitätsgrenze für Fe_3O_4 , sodass mögliches Fe_3O_4 auf den Proben dazu neigt sich aufzulösen. Der Sauerstoffgehalt weist nicht immer einen eindeutigen Verlauf auf, sondern gelegentlich Zunahmen und rapide Abnahmen, insbesondere im Falle von Versuchsreihe 1 an S1. Der Sauerstoffgehalt wird ansteigen wenn sich Oxide auflösen und sinken wenn sich Oxide bilden. Beispielsweise können die Verunreinigungen in den Eisenproben (Ca, Mg und Si) bei geringeren Sauerstoffgehalten oxidieren. An der Oberfläche der Schmelze könnte sich, dem Signal der λ -Sonde zufolge, hingegen Fe_3O_4 bilden.

Im Gegensatz zu den Versuchsreihen 1 und 2 sind die Sauerstoffgehalte der dritten Versuchsreihe (Abbildung 36 c), trotz des Einleitens von Ar/H_2 , oberhalb der Stabilitätsgrenze für Fe_3O_4 . Demnach können sich Oxidschichten während der Versuche auf den Proben bilden. Ferner sind die lokalen Anstiege des Sauerstoffgehaltes nicht so deutlich erkennbar wie in den vorherigen Abbildungen.

Bei 700 °C Versuchstemperatur (Abbildung 36 d) sind die benötigten Sauerstoffgehalte zur Oxidbildung höher, da die Oxide im Vergleich zu 500 °C weniger stabil sind. Alle bestimmten Sauerstoffgehalte sind unterhalb des nötigen Gehalts für FeO , sodass sich Oxide weder auf den Proben noch auf der Schmelzoberfläche bilden werden.

Des Weiteren weisen die Sauerstoffgehalte in der Mitte (S2) und Unten (S1) unterschiedliche Verläufe auf. So sinkt speziell der Sauerstoffgehalt bei S1 nach dem Einbringen der Proben und nähert sich anschließend dem Sauerstoffgehalt von S2 wieder an.

Ersteres impliziert ein Verbrauch von Sauerstoff, möglicherweise aufgrund von Oxidbildung, während Letzteres darauf hinweist, dass eine Homogenisierung des Sauerstoffgehaltes in der Schmelze erfolgt. Im mittleren Teil der Schmelze kann zwar auch Sauerstoff verbraucht werden, jedoch ist er näher zum Gas mit dem höheren Sauerstoffpotential, sodass der Sauerstoffgehalt schneller wieder ergänzt ist.

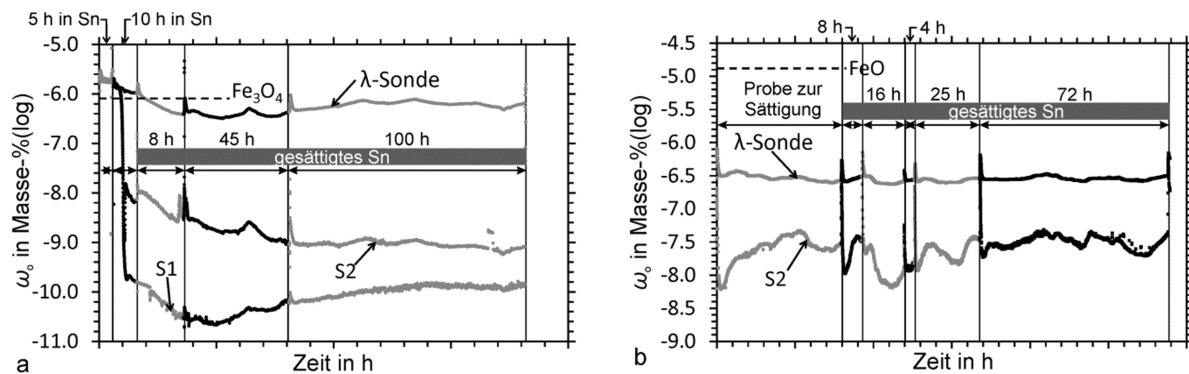


Abbildung 37: Sauerstoffgehalte der Schmelzen während der Versuche an dem Stahl 1.4571 bei (a) 500 °C und (b) 700 °C.

Die Sauerstoffgehalte während der Tests an Stahlproben bei 500 °C sind in Abbildung 37 a eingezeichnet. Im Falle der ersten Probe, mit 5 h Versuchsdauer, ist der Sauerstoffgehalt oberhalb der Stabilitätsgrenze von Fe_3O_4 .

Bei den danach folgenden Versuchen ist der Sauerstoffgehalt im zentralen und unteren Bereich der Schmelze hingegen deutlich unterhalb dieser Grenze. Dies impliziert, dass hauptsächlich während des 5-stündigen Versuches Oxide die Korrosion beeinflussen können. Während des zweiten Experiments fällt der Sauerstoffgehalt plötzlich ab, was auf signifikanten Sauerstoffverbrauch hinweist. Dies kann eintreten wenn eine größere Menge an sauerstoffaffinen Elementen verfügbar ist, was impliziert, dass eine deutliche Menge an Probenmaterial gelöst wurde. Unabhängig davon, ist der Sauerstoffgehalt im mittleren Teil der Schmelze höher als im unteren, vermutlich da ersterer näher zur Atmosphäre, mit dem höheren Sauerstoffpotential, ist.

Bei 700° Versuchstemperatur ist der untere Sauerstoffsensoren ausgefallen. Daher konnten nur Daten vom mittleren Sauerstoffsensoren und der λ -Sonde erfasst werden (Abbildung 37 b). Während dieser Versuchsreihe ist der Sauerstoffgehalt deutlich unterhalb der Stabilitätsgrenze von FeO und im mittleren Teil der Schmelze beträgt er überwiegend 10^{-8} bis $10^{-7,5}$ Masse-%.

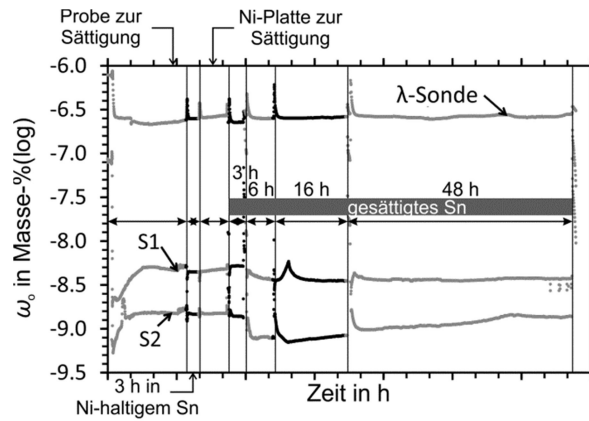


Abbildung 38: Sauerstoffgehalt der Schmelze während der Versuche an der Ni-Basislegierung 2.4663 bei 700 °C.

Im Falle der Versuchsreihe an den Proben aus Ni-Basislegierung sind alle berechneten Sauerstoffgehalte deutlich unterhalb der Stabilitätsgrenze von NiO ($10^{-2,15}$ Masse%) und bleiben während der gesamten Versuchsreihe nahezu konstant (Abbildung 38).

5.3.5 Plättchenproben

Für die Untersuchungen an den nitrierten Proben in Form von Plättchen aus 2.4642 und den PVD-beschichteten Proben aus 2.4663 ist ein weiterer Kapseltyp genutzt worden. Diese Kapsel besteht aus einem einseitig zugeschweißten Rohr aus 1.4571.

Die Plättchenproben wurden in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und diese mit dem Rohrstück in die Handschuhbox mit Ar-Atmosphäre eingeschleust. Die Tiegel wurden in der stehenden Position auf 300 °C vorgewärmt, mit flüssigem Sn gefüllt und anschließend abgekühlt. Nach dem Abkühlen sind die Tiegel in die einseitig zugeschweißten Rohrstücke geschoben und deren zweites Ende mit einem Ø25 mm Verschluss aus rostfreiem Stahl abgedichtet worden. Dadurch verbleibt ein Ar-Volumen von etwa 8298 mm³ in der Kapsel. Ein schematischer Längsschnitt einer solchen Kapsel ist in Abbildung 39 dargestellt.

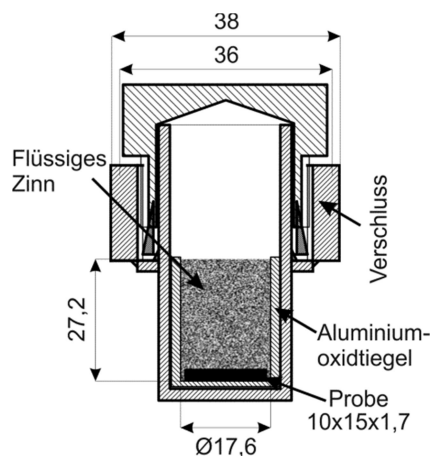


Abbildung 39: Längsschnitt der Versuchskapsel für die Korrosionsexperimente an der nitrierten Legierung 2.4642 und den PVD-beschichteten Proben nach dem Füllen.

Für die Korrosionsversuche wurden die Kapseln aufrecht in die Mitte desselben Kammerofens, der schon für die Rohrproben verwendet wurde, gestellt. Auch bei diesen Ver-

suchen ist die Ofenkammer mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min von Raumtemperatur auf Versuchstemperatur erhitzt worden und wurde dann für die entsprechende Versuchsdauer gehalten. Nach der entsprechenden Dauer wurden die Proben sofort aus dem Ofen genommen, auf eine Keramikplatte vor den Ofen gestellt und an Luft abgekühlt. Eine Übersicht der durchgeführten Korrosionsversuche ist in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Übersicht der durchgeführten Korrosionsversuche mit Plättchenproben mit den Legierungen, Oberflächenschichten, Versuchstemperaturen sowie den Versuchsdauern in h.

	Nitridschichten		PVD-TiC	PVD-TiN
	700 °C	1000 °C	700 °C	700 °C
2.4642	50	50	-	-
2.4663	-	-	50	50

Nach den Versuchen wurden die Keramiktiegel aus den Kapseln entnommen, zerbrochen und die Zinnzylinder mit den eingeschlossenen Proben längs getrennt. Die Schliffe sind entsprechend metallografisch vorbereitet und mit OM, REM sowie EDX untersucht worden.

5.3.6 Charakterisierung des Korrosionssystems der Plättchenproben

Auch bei den Plättchenproben können nur die Proben vom flüssigen Sn korrodiert werden. Damit ergibt sich für die nitrierten Proben aus 2.4642 ein Verhältnis von gesamter Probenoberfläche zu Zinnvolumen von etwa 0,6 cm⁻¹ und für die PVD-beschichteten Proben aus 2.4663 von etwa 0,3 cm⁻¹.

Aufgrund der Position der Kapseln im Ofen und den Temperaturmessungen an den Rohrproben kann die tatsächliche Temperatur an der Probe um bis zu 15 °C geringer als die nominelle Versuchstemperatur gewesen sein. Es werden jedoch, wegen der kleineren Abmessungen, keine signifikanten Temperaturgradienten entlang der Probenoberflächen erwartet.

Im Hinblick auf den Sauerstoffpartialdruck in der Kapsel und damit dem Massenanteil von Sauerstoff in der Schmelze entsprechen diese, wie bei den Rohrproben, dem der eingeschlossenen Ar-Atmosphäre und dem daraus resultierenden Sauerstoffgehalt.

5.4 Permeationsmessungen und Kohlenstoffsensortest

5.4.1 Anlagenaufbau für Permeationsmessungen und Kohlenstoffsensortest

Um Permeationsmessungen und Tests an Kohlenstoffsensoren zu ermöglichen wurde eine Anlage konstruiert, deren Schema in Abbildung 40 dargestellt ist.

Die zentrale Komponente der Anlage ist die Versuchskapsel mit der Membran. Die restlichen Komponenten der Anlage befinden sich mit Bezug auf die Membran auf der Eintritts- bzw. auf der Austrittsseite. Des Weiteren kann die Eintritts- und Austrittsseite aufgeteilt werden in die Gaszuleitung und die Abgasseite.

Der Hauptbestandteil der Gaszuleitung auf Eintritts- und Austrittsseite ist die Gasversorgung. Diese besteht aus Schwebekörperdurchflussmessern ($\dot{V}_{\max} = 34$ ml/min Luft)

mit Nadelventilen zum Einstellen der Volumenströme und aus Kolonnen zur Gasreinigung mit erhitzten Cu-Spänen (120 °C) zur O₂-Reinigung bzw. P₄O₁₀-Pulver zum Trocknen. Die Sauerstoffpartialdrücke der Gase werden vor dem Eintritt in die Kapsel qualitativ mit λ-Sonden überwacht. In der Zuleitung auf der Eintrittsseite ist zudem im Bypass zu der Gasreinigung ein Wasserbehälter mit Temperaturregelung eingebaut, um alternativ den Wassergehalt der Gasgemische über den Taupunkt einzustellen. Des Weiteren ist in dem Zuleitungsrohr zur Membran ein Typ-K Thermoelement eingesetzt, um die Temperatur an der Membran zu messen.

In der Abgasleitung auf der Eintrittsseite ist eine Gaswaschflasche eingebaut, damit weder das Abgas zurückströmen, noch Umgebungsluft eindringen kann.

Auf der Austrittsseite besteht die Abgasleitung wahlweise aus einer Gaswaschflasche für Gasspülung der Versuchskapsel oder dem Massenspektrometer mit einem Quadrupol und einem Pumpenstand für die Gasanalyse. Der durch den Pumpenstand reduzierte Druck wird mithilfe eines Manometers, das Piezo- und Pirani-Sensoren enthält, in der Zuleitung der Austrittsseite gemessen.

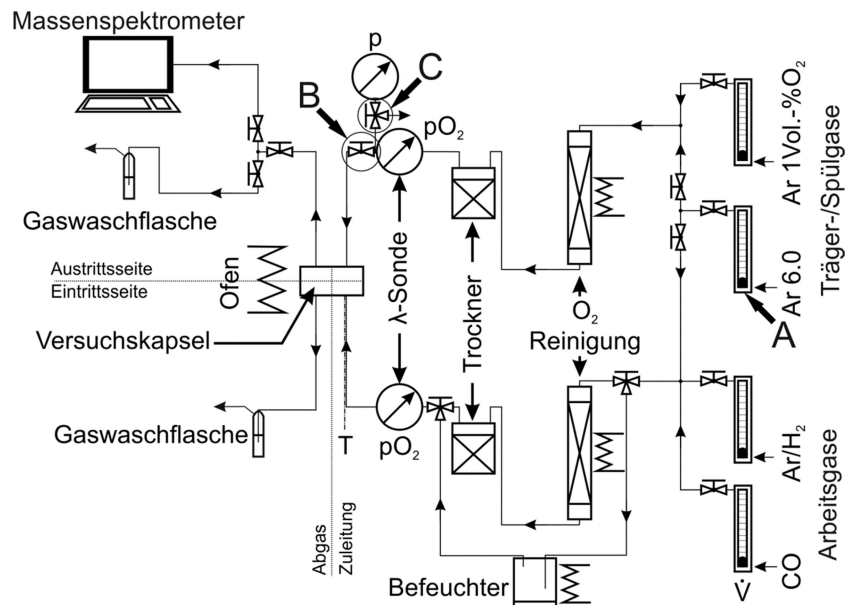


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Anlage für die Permeationsmessungen und dem Kohlenstoffsensortest bestehend aus: Schwebekörperdurchflussmessern, Kolonnen zur O₂-Reinigung und Trocknung, λ-Sonden, einem Befeuchter, einem Thermoelement, Gaswaschflaschen, einem Manometer sowie dem Massenspektrometer. Die Großbuchstaben markieren bestimmte Ventile.

Versuchskapsel Permeationsmessungen

Im Hinblick auf die Versuchskapsel mit der Membran gibt es zwei Modifikationen (Abbildung 41), eine für die Permeationsmessungen und eine für den Kohlenstoffsensortest. In beiden Fällen besteht die Versuchskapsel zunächst aus einer oberen und unteren Hälfte. Zwischen diese wird eine Membran mithilfe von zwei Cu-Dichtringen (Ø82×63×2 mm) eingespannt. Auf den Cu-Dichtringen sind zusätzlich 20 µm dicke Ni-Schichten elektrolytisch abgeschieden worden, um Cu-Oxidbildung während der Versuche vorzubeugen.

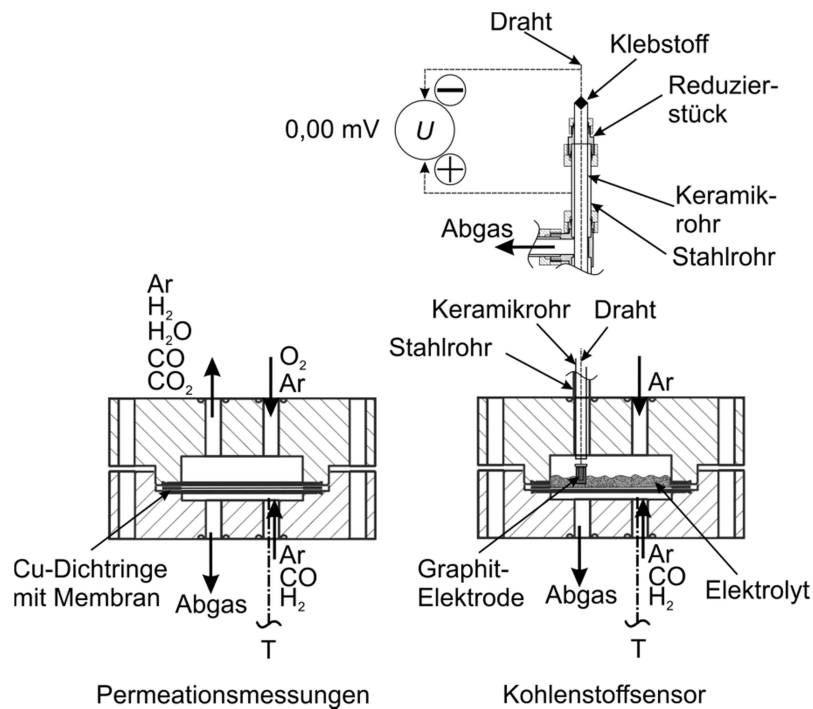


Abbildung 41: Modifikationen der Versuchskapsel für die Permeationsmessungen bzw. den Kohlenstoffsensor.

Die untersuchten Membranen bestehen aus 250 und 500 μm dicken Fe-Folien sowie 125 und 250 μm dicken Ni-Folien. Die Anordnung aus zwei Dichtringen und Membran erlaubt es, die Permeabilität an unterschiedlich dicken metallischen Membranen zu bestimmen und die Membranen auch wechseln zu können.

Um die Kapsel gasdicht abzuschließen, sind in beide Hälften der Kapsel Schneidringe, nach dem Prinzip von CF-Vakuumdichtungssystemen, eingearbeitet. Die Schneidringe verformen beim Schließen der Kapsel die Cu-Dichtringe plastisch, wodurch die Berührungsflächen von Kapselhälften und Cu-Dichtringe gasdicht werden. Die Berührungsflächen von Membran und Cu-Dichtringe wurden gasdicht, indem die Kapsel vor den Versuchen im Ofen auf 750 $^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 24 h auf der Temperatur gehalten wurde. Dies hat zur Folge, dass die Cu-Dichtringe und die Membranen miteinander diffusionsverschweißen. Während des Diffusionsschweißens werden die Kapselhälften für die Permeationsmessungen mit Ar/H₂ gespült, um die Oxidation der Komponenten zu verhindern.

Versuchskapsel Kohlenstoffsensor

Für den Kohlenstoffsensor wurde die Austrittsseite der Versuchskapsel modifiziert. Als Elektrolyt wurde eine äquimolare Mischung aus Na₂CO₃–Li₂CO₃ in einem Rohrofen unter strömender CO₂-Atmosphäre (CO₂ 4.5, $\dot{V}_{\text{CO}_2} \approx 50 \text{ ml/min}$) erschmolzen. Dafür ist zunächst die Mischung in dem Rohrofen mit einer Heizgeschwindigkeit von 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 120 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt und für 3 h getrocknet worden. Anschließend wurde die Temperatur für das Erschmelzen auf 600 $^{\circ}\text{C}$ erhöht und für 24 h gehalten. Abschließend ist der Elektrolyt im Ofen abgekühlt und danach in einem Mörser fein gemahlen worden. Mit etwa 18 g dieser feingemahlene Karbonat-Mischung wird die Kapselhälfte der Austrittsseite be-

füllt, damit nur die Referenzelektrode und nicht auch ihre Befestigung in Kontakt mit dem Elektrolyten steht.

Als Referenzelektrode wird ein etwa 10 mm langes Stück von den Graphitstäben, mit $\varnothing 6,15$ mm, verwendet und mit einem M3 Innengewinde versehen. Die Referenzelektrode wird an einer Schraube, die an einem Draht festgeschweißt ist, befestigt. Der Draht wird in einem Keramikrohr durch das Stahlrohr der Abgasleitung geführt, damit er nicht mit dem Stahlrohr in Kontakt kommt. Am Ende ist das Keramikrohr mit einem Zweikomponenten Klebstoff abgedichtet und der Draht befestigt.

Die elektrische Spannung zwischen dem Draht und dem Stahlrohr wird mit einem Digitalmultimeter (Innenwiderstand $> 10 \text{ G}\Omega$) gemessen. Die elektrische Leitung zum Stahlrohr ist mit dem Anschluss des Digitalmultimeters für das hohe elektrische Potential und die elektrische Leitung der Referenzelektrode mit dem für das geringe elektrische Potential verbunden. Aufgrund des Versuchsaufbaus ist das elektrische Potential des Stahlrohrs und damit auch der Membran stets gleich dem elektrischen Potential der Erde.

Für das Diffusionsschweißen der Membran mit den Cu-Dichtringen ist die Kapsel beidseitig mit Ar 6.0 und nicht mit Ar/H₂ gespült worden, wodurch zwar die Gefahr der Oxidation der Sensorbestandteile besteht, aber mögliche unbekannte Reaktionen des Wasserstoffs mit dem Elektrolyten vermieden werden. Des Weiteren wurde auf der Austrittsseite der Gasstrom während des Aufheizens bei 450 °C abgestellt. Damit wird verhindert, dass gasförmige Produkte der Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten (Abschnitt 3.5.2) durch den Gasstrom abtransportiert werden und sich die Zusammensetzung des Elektrolyten signifikant ändert. Das Ventil zur Gaswaschflasche blieb jedoch offen, um den Druckanstieg durch weiteres Aufheizen auszugleichen.

5.4.2 Versuchsdurchführung Wasserstoffpermeation

Die Wasserstoffpermeation wurde als erstes gemessen, zum einen, um die Werte mit Literaturdaten vergleichen und so die Funktion der Anlage verifizieren zu können, und zum anderen, um mögliche Einflüsse durch sie bei den Untersuchungen zum Kohlenstoffsensortest einschätzen zu können.

Für die Messungen der Wasserstoffpermeation wurde Ar/H₂ als Wasserstofflieferant eingesetzt. Dazu floss dieses bei Umgebungsdruck entlang der Eintrittsseite der Membran mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{\text{Ar/H}_2} \approx 29 \text{ ml/min}$, was einem Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Eingang}} \approx 29 \text{ ml/min}$ entspricht.

Währenddessen strömte auf der Austrittsseite der Membran das Trägergas Ar 6.0 entlang der Membran und der Druck auf der Austrittsseite wurde durch den Pumpenstand reduziert, wodurch Wasserstoff durch die Membran hindurchtritt (Abbildung 42).

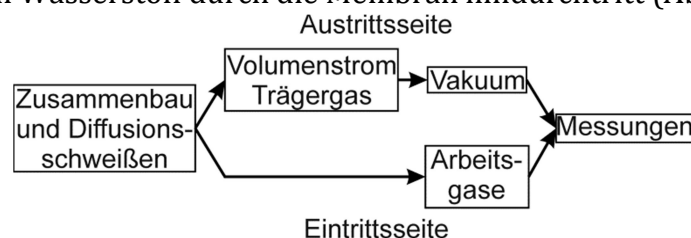


Abbildung 42: Prozessabschnitte bei den Permeationsmessungen.

Ein vordefinierter Trägergasvolumenstrom war nötig, weil das Massenspektrometer Volumenanteile angibt, wohingegen für die Bestimmung der Permeabilität Massenströme notwendig sind. Der Trägergasvolumenstrom auf der Austrittsseite wurde bei Umgebungsdruck (p_{Umgebung}) mit dem Nadelventil des Schwebekörperdurchflussmessers (Abbildung 40, Ventil A) auf $\dot{V}_{\text{Ar,Umgebung}} \approx 2 \text{ ml/min}$ eingestellt. Dabei war Ventil B geschlossen und Ventil C geöffnet, damit bei letzterem das Gas entweichen konnte. Nach der Einstellung des Volumenstroms wurden Ventil B und C wieder geöffnet bzw. geschlossen. Durch die Druckreduzierung während der Messung ändert sich der Volumenstrom auf der Austrittsseite.

Der Trägergasvolumenstrom, \dot{V}_{Ar} , bei reduzierten Druck ergibt sich aus folgendem Zusammenhang. Der durch ein Ventil durchfließende Volumenstrom wird bei einer Ventileinstellung durch den Durchflusskoeffizienten K_V des Ventiles bestimmt. Bei der Berechnung des K_V -Wertes wird unterschieden, ob der absolute Druck nach dem Ventil größer oder kleiner als die Hälfte des absoluten Druckes vor dem Ventil (p_{Vor}) ist [132,133]. p_{Vor} war auf absolut 2,5 bar eingestellt, sodass sowohl beim Einstellen des Volumenstromes gegen Umgebungsdruck als auch während des Betriebes der Druck hinter dem Ventil kleiner als die Hälfte als der Vordruck beträgt. Somit gilt [132,134]

$$K_V = \frac{\dot{V}_{\text{Norm}}}{257 p_{\text{Vor}}} \sqrt{(\rho_{\text{Vor, Norm}} T)} \quad (66)$$

mit dem Druck vor dem Ventil p_{Vor} , der Gasdichte vor dem Ventil $\rho_{\text{Vor, Norm}}$ und dem Volumenstrom \dot{V}_{Norm} bei Normzustand (0 °C, 1,013 bar) sowie der Temperatur T in K. Da die Gleichung nur von den Parametern vor dem Ventil abhängig ist und der Ventilhub nicht verändert wird, sind somit sowohl der K_V -Wert als auch der durchfließende Ar-Massenstrom konstant.

Unter den Annahmen, dass sich die Menge des Trägergases vom Ventil bis zum Massenspektrometer nicht ändert und sich die Gasmischungen auf der Austrittsseite ideal verhalten, kann der Volumenstrom des hindurchgetretenen Wasserstoffs $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Umgebung}}$ aus dem eingestellten Volumenstrom von Ar sowie dem Verhältnis aus dem vom Massenspektrometer gemessenen Volumenanteil von Wasserstoff zu dem des Trägergases ($\varphi_{\text{H}_2} / \varphi_{\text{Ar}}$) berechnet werden:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Umgebung}} = \dot{V}_{\text{Ar, Umgebung}} \frac{\varphi_{\text{H}_2}}{\varphi_{\text{Ar}}} \quad (67)$$

Der Wasserstoffvolumenstrom entspricht dem Stoffstrom durch die Membran. Der Stoffstrom kann über die allgemeine Gasgleichung aus dem Volumenstrom bestimmt werden:

$$\dot{N}_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{Umgebung}} \dot{V}_{\text{H}_2, \text{Umgebung}}}{RT_{\text{Massenspektrometer}}} \quad (68)$$

$T_{\text{Massenspektrometer}}$ ist die Temperatur des Massenspektrometers in K, die für die Berechnungen auf 298,15 K gesetzt wird.

Für die Berechnung der Differenz der Wasserstoffpartialdrücke zwischen der Eintritts- und Austrittsseite der Membran wird angenommen, dass der vom Manometer angezeigte Druck (p_M) dem Druck an der Membran entspricht. Somit gilt

$$\Delta\sqrt{p_{\text{H}_2}} = \sqrt{\varphi_{\text{H}_2, \text{Ar/H}_2} p_{\text{Umgebung}}} - \sqrt{\varphi_{\text{H}_2} p_M} \quad (69)$$

mit $\varphi_{\text{H}_2, \text{Ar/H}_2}$ als der Wasserstoffvolumenanteil im Ar/H₂. Da die Membranfläche ($A_{\text{Membran}} = 31,17 \text{ cm}^2$) und -dicke (s) bekannt sind, ist es somit möglich Gleichung 29 umzustellen und die Wasserstoffpermeabilität P' der Membran zu berechnen:

$$P' = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2} s}{A_{\text{Membran}} \Delta\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (70)$$

5.4.3 Versuchsdurchführung Kohlenstoffpermeation

Nach den Versuchen zur Wasserstoffpermeation wurde die Permeation von Kohlenstoff durch 250 μm dicke Fe-Membranen untersucht. Die Ergebnisse werden u.a. auch genutzt um die Durchführung der Kohlenstoffsensortests entsprechend anzupassen.

Als Kohlenstofflieferant ist auf der Eintrittsseite Kohlenmonoxid (CO) 2.5 ($\dot{V}_{\text{CO}} \approx 15 \text{ ml/min}$) und nicht technisches Propan eingesetzt worden, um mögliche Verunreinigungen der Kapsel durch langkettige Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Als Trägergase wurden auf der Eintrittsseite Ar 6.0 und auch Ar/H₂ eingesetzt. Das CO kann mit dem Wasserstoff von Ar/H₂ ($\dot{V}_{\text{Ar/H}_2} \approx 29 \text{ ml/min}$) über die Wassergasreaktion reagieren



und so Kohlenstoff an die Membran liefern. Da das zweite Produkt der Reaktion Wasser ist, kann das Reaktionsgleichgewicht und somit die Kohlenstoffaktivität des Gasgemisches zusätzlich über die Variation des Wasserpartialdrucks bzw. über den Taupunkt der Gasmischung mithilfe des Befeuchters beeinflusst werden. Generell erfolgen die Versuche zur Kohlenstoffpermeation nach demselben Prozessablauf wie zur Wasserstoffpermeation (Abbildung 42).

Um den in der Membran gelösten Kohlenstoff mit dem Massenspektrometer messen zu können, wird auf der Austrittsseite anstelle von Ar 6.0, Ar 4.6 mit 1 Vol.-% O₂ als Trägergas eingesetzt und so der Kohlenstoff zu CO bzw. CO₂ oxidiert. Das Massenspektrometer registriert entsprechend Volumenanteile von CO (φ_{CO}) bzw. CO₂ (φ_{CO_2}). Ein ähnliches

Verfahren wird in der technischen Literatur als Diffusions-Kohlenstoffsensoren bezeichnet und eingesetzt [100,108,135,136]. Bei jenen Sensoren wird der durch die Membran hindurchgetretene Kohlenstoff ebenfalls oxidiert, anschließend allerdings in Methan umgewandelt und dessen Gehalt über Flammen-Ionisations-Detektoren bestimmt.

Durch die Zugabe von Sauerstoff können neben dem Kohlenstoff auch noch andere Elemente in der Kapsel oxidiert werden. Für einen Vergleich der nötigen pO_2 werden für die festen Oxide, wie von Fe und Ni, die pO_2 über Gleichung 16 für $p^0=1$ bar berechnet und sind in Abbildung 43 a dargestellt, während für die gasförmigen Oxide, wie von Kohlenstoff und Wasserstoff, die Gleichgewichts- pO_2 anhand eines Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 43 b) abgeschätzt werden.

Es ist erkennbar, dass Fe-Oxide generell geringere Sauerstoffpartialdrücke für die Bildung benötigen als CO, CO₂ oder H₂O. Dahingegen müssen die Sauerstoffpartialdrücke vergleichsweise deutlich höher sein, damit sich NiO bilden kann.

Nach den Versuchen wurden Teile der Membranen herausgetrennt, ebenfalls metallografisch präpariert und untersucht.

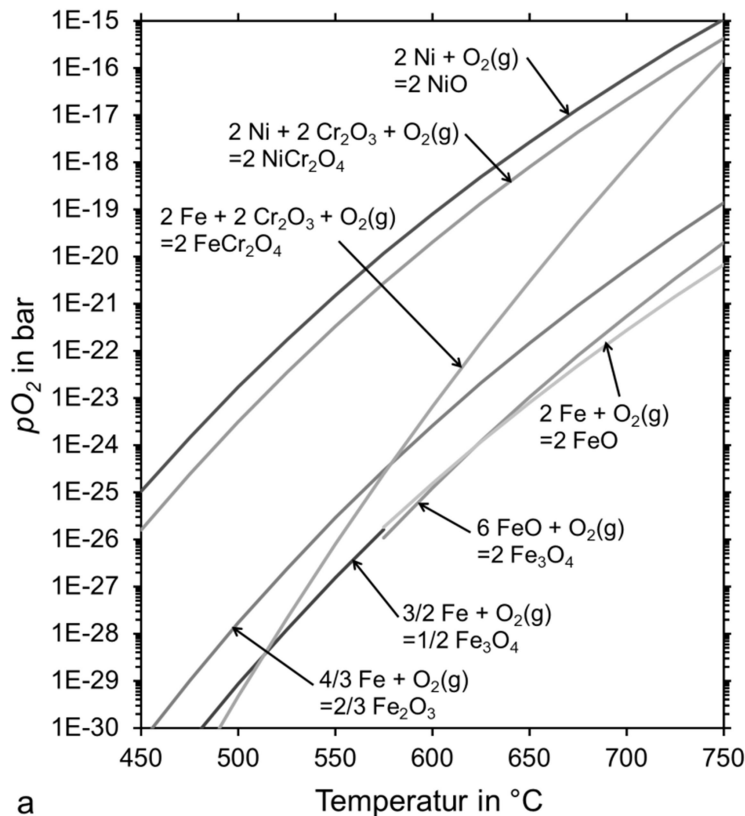
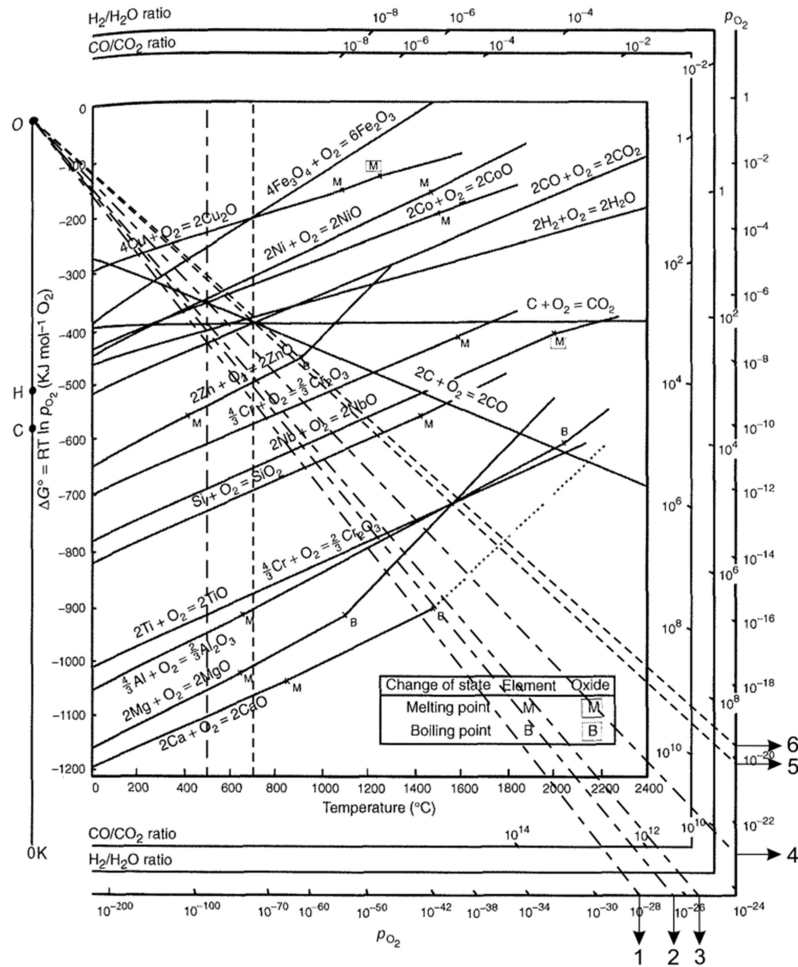


Abbildung 43: (a) Berechnete Sauerstoffpartialdrücke für die Stabilität verschiedener Oxide und (b) Richardson-Ellingham-Diagramm [64].



Linie	Temperatur	Reaktionen	Intervall p_{O_2} in bar
1		$2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$	$10^{-30} - 10^{-28}$
2	500 °C	$2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$	$10^{-28} - 10^{-26}$
3		$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$10^{-26} - 10^{-24}$
4		$2 C + O_2 \rightleftharpoons 2 CO$	$10^{-24} - 10^{-22}$
5	700 °C	$2 C + O_2 \rightleftharpoons 2 CO$	$10^{-22} - 10^{-20}$
		$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	
6		$2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$	$10^{-20} - 10^{-18}$

Abbildung 43 Fortsetzung: (a) Berechnete Sauerstoffpartialdrücke für die Stabilität verschiedener Oxide und (b) Richardson-Ellingham-Diagramm [64].

5.4.4 Versuchsdurchführung Kohlenstoffsensortest

Im Rahmen der Tests zum Kohlenstoffsensortest wurde untersucht, wie sich die Spannung des Kohlenstoffsensors durch unterschiedliche Temperaturen und Gasmischungen verändert. Als Membranen wurden 250 µm dicke Fe-Folien eingesetzt.

Auf der Eintrittsseite wurde bei Umgebungsdruck Ar 6.0 als Trägergas verwendet, weshalb zunächst das Verhalten gegenüber Ar untersucht worden ist. In den nachfolgenden Messungen wurde dem Ar als Kohlenstofflieferant CO 2.5 und als Wasserstofflieferant Ar/H₂ zugemischt um die Veränderung der Sensorspannung durch Kohlenstoff bzw.

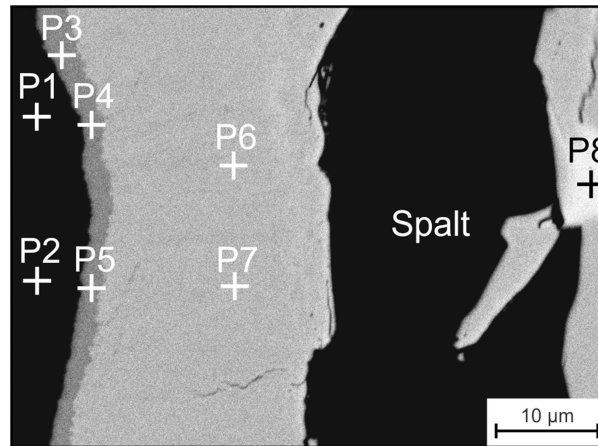
Wasserstoff zu analysieren. In abschließenden Messungen ist CO_2 bzw. Ar/H_2 auf der Austrittsseite durch die Kapsel bei Umgebungsdruck geleitet worden, um nachzuprüfen wie sich die Sensorspannung durch das Austauschen der Atmosphäre oberhalb des Elektrolyten verändert.

5.5 Charakterisierung der Analysetechniken

Das REM wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben. Dies kann zu einem Anregungsvolumen (Abbildung 6) von etwa 2 μm Durchmesser unterhalb der betrachteten Oberfläche führen. Daher werden EDX-Messungen von Phasen, die im Schliff etwa 2 μm oder kleiner im Durchmesser sind, von dem umgebenden Material beeinflusst. Als unterer Grenzwert wird für die Auswertung ein Elementgehalt von etwa 0,3 Masse-% gesetzt. Für die Phasenbestimmung werden die Verhältnisse der gemessenen Elementgehalte mit den Stabilitätsbereichen bekannter Phasen aus Phasendiagrammen verglichen.

Dies ist beispielhaft für eine EDX-Analyse an der Probe aus 1.4301, die für 100 h bei 500 °C in flüssigem Sn getestet wurde, in Abbildung 44 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Verhältnisse, von Fe zu Sn aber auch Fe und Cr zu Sn, der gemessenen Elementgehalte etwa der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phasen entsprechen. Der Bereich der Messpunkte P3 bis P5 entspricht somit dem Stannid FeSn und der Bereich der Messpunkte P6 und P7 dem von FeSn_2 .

Die Phasen, die nicht eindeutig identifiziert werden können, sind mit den gefundenen Hauptelementen charakterisiert und mit ihnen in den Gefügebildern beschriftet worden. Sollte ein Element in deutlich höheren Gehalten vorhanden sein, ist es in den Gefügebildern unterstrichen.



Messpunkt	Cr	Fe	Ni	Sn	Fe/Sn	Fe+Cr/Sn	Fe/Sn Stannide
P1	20,30	73,22	6,33	-	-	-	
P2	20,35	73,19	6,16	-	-	-	
P3	10,06	42,19	-	47,51	0,89	1,10	FeSn
P4	9,71	43,24	-	46,82	0,92	1,13	1
P5	10,09	43,70	-	45,97	0,95	1,17	
P6	4,93	28,66	-	66,17	0,43	0,51	FeSn ₂
P7	5,25	28,31	-	66,23	0,43	0,51	0,5
P8	-	-	-	99,70			

Abbildung 44: Rückstreuungsaufnahme der Rohrprobe aus 1.4301 nach dem Korrosionsversuch bei 500 °C für 100 h aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Schmelze (rechts) mit den Messpunkten P1 bis P8 von der EDX-Analyse (Elementgehalte in Atom-%).

Das Massenspektrometer wurde nach längeren Standzeiten vor den Messungen zunächst bei geschlossenen Einlassventilen evakuiert und mit Heizbändern erwärmt, um adsorbierte Stoffe, wie Wasser, aus dem System zu entfernen. Nach dem Ausheizen wurde eine Messung der im Massenspektrometer verbliebenen Stoffe gemacht (Zerogas). Dieser Untergrund wird von den späteren Messungen subtrahiert. Die Heizbänder werden auch während der Messungen betrieben, um eine erneute Adsorption von Stoffen zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Die untere Detektionsgrenze des Massenspektrometers liegt bei etwa 10 Vol.-ppm. Vergleichsmessungen mit weiteren Kalibriergasgemischen zeigten jedoch absolute Abweichungen vom Soll ($\varphi_i \leq 5$ Vol.-%) von bis zu 1 – 3 Vol.-% für H₂O, N₂, O₂, CO und CO₂ sowie positive Abweichung für H₂ und negative für Ar von etwa 3 – 5 Vol.-% auf, d.h. für $\varphi_{\text{H}_2, \text{Soll}} = 1$ Vol.-% wurde mitunter $\varphi_{\text{H}_2} \approx 4$ Vol.-% angezeigt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Korrosionsversuche in flüssigem Zinn

6.1.1 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus Eisen

Korrosionsversuche bei 500 °C

Nach 45 h bei 500 °C in nicht gesättigtem Sn hat sich auf der Fe-Probe eine FeSn_2 -Schicht mit kolumnarer Struktur gebildet (Abbildung 45 a). Zwischen dem FeSn_2 und dem uneinträchtigttem Probenmaterial wird zusätzlich FeSn beobachtet. Die Menge an verbrauchten Probenmaterial reichte aus um bei 500 °C die Schmelze zu sättigen [50].

In der gesättigten Schmelze wurde die zweite Probe getestet. Nach 5 h in der gesättigten Schmelze hat sich ebenfalls eine FeSn_2 -Schicht mit kolumnarer Struktur und ähnlicher Dicke gebildet (Abbildung 45 b). Auch alle Proben der zweiten Versuchsreihe mit 22 h Versuchsdauer weisen FeSn_2 -Schichten mit kolumnarer Struktur auf (Abbildung 46).

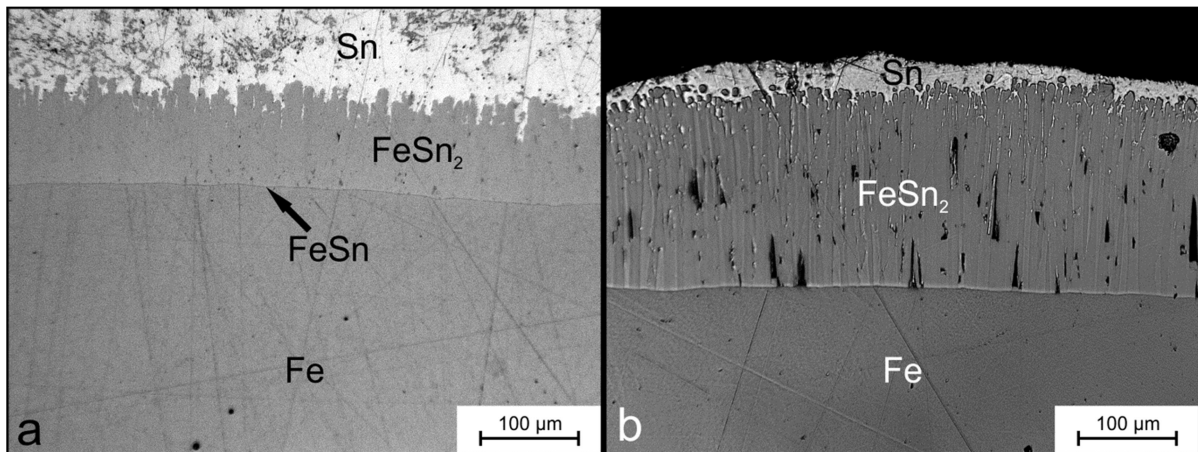


Abbildung 45: Korrosionsschichten auf den Zylinderproben aus Fe nach den Versuchen bei 500 °C für (a) 45 h in nicht gesättigtem Sn und (b) 5 h in gesättigtem Sn.

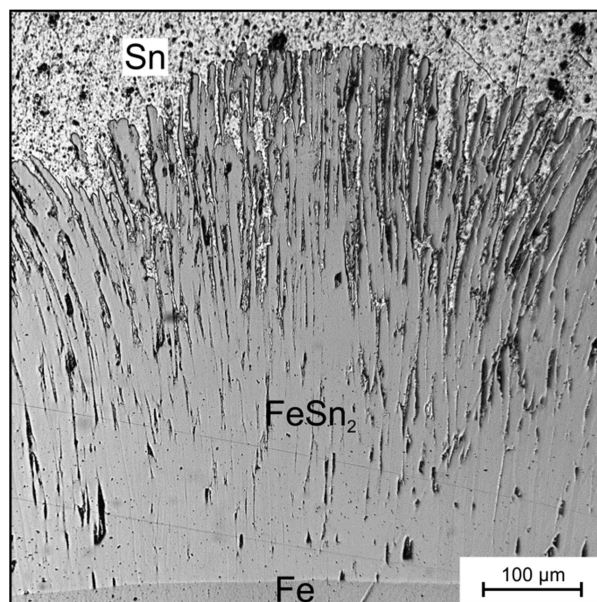


Abbildung 46: Korrosionsschicht auf der Zylinderprobe aus Fe nach dem Versuch bei 500 °C für 22 h in nicht gesättigtem Sn.

Dahingegen wird in einem einzelnen Abschnitt der Probe mit 45 h Versuchsdauer eine etwa 15 μm dicke FeSn-Schicht beobachtet (Abbildung 47). Auf der FeSn-Schicht befindet sich jedoch kein FeSn₂ und Sn. Dies deutet darauf hin, dass das FeSn₂ vermutlich während der Probenpräparation abgeplatzt ist, da ansonsten erstarrte Schmelze an dem FeSn haften würde. Das FeSn₂ neben diesem Bereich weist eine kolumnare Struktur auf.

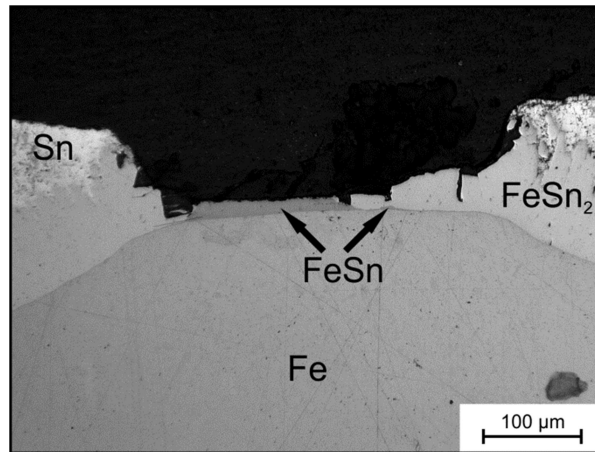


Abbildung 47: Bereich mit abgeplatzter Korrosionsschicht auf der Zylinderprobe aus Fe nach 45 h in nicht gesättigtem Sn bei 500 °C.

Die gemessenen Durchmesserverluste (Abbildung 48 a) streuen insbesondere bei der Probe, die für 45 h dem Sn ausgesetzt war. Die Werte für nicht gesättigtes Sn implizieren, dass der Materialverbrauch mit der Zeit abnimmt. Anhand der Proben mit 22 h Versuchsdauer ist erkennbar, dass in der Fe-gesättigten Schmelze die Materialverluste geringer ausfallen. Die Schmelze wurde ebenfalls durch das konsumierte Material der ersten Probe in Fe gesättigt [50]. Die Daten weisen ebenfalls darauf hin, dass der Materialverbrauch in einer gesättigten Schmelze mit der Zeit zunimmt.

Die Schichtdicken der Proben sind in Abbildung 48 b eingezeichnet. Auf den Proben, die der Fe-gesättigten Schmelze ausgesetzt waren, sind die Stannidschichten generell dicker als auf den Proben, die in der ungesättigten Schmelze getestet wurden. Die Schichten auf den Proben, die für 22 und 45 h in nicht gesättigtem Sn getestet wurden, sind ungefähr gleich dick wie der Radiusverlust. Im Falle der in der gesättigten Schmelze getesteten Proben mit 5 und 22 h Versuchsdauer entsprechen die Schichten etwa dem drei- bzw. fünffachen des Radiusverlustes.

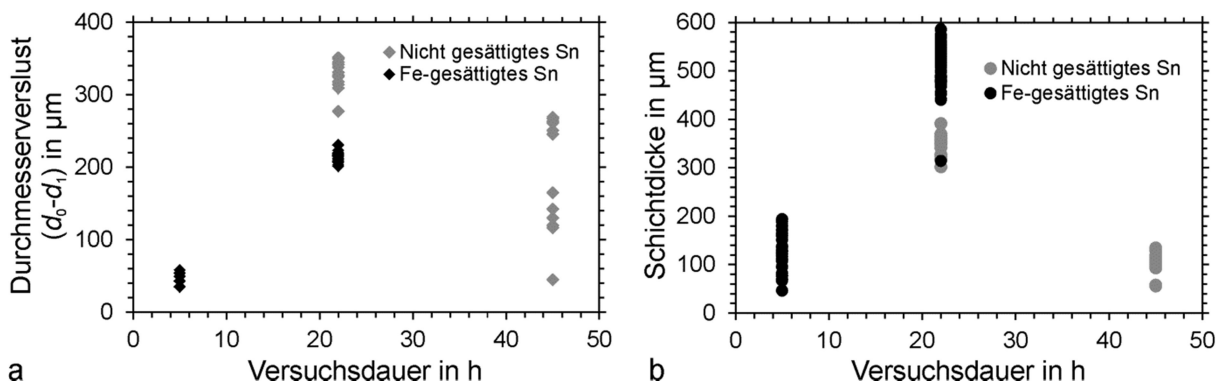


Abbildung 48: (a) Durchmesserverluste (d_0-d_1) und (b) Stannidschichtdicken an den Zylinderproben aus Fe nach den Versuchen bei 500 °C.

Korrosionsversuche bei 500 °C in sauerstoffhaltigem Zinn

Bei der dritten Versuchsreihe war die Schmelze zu Beginn ebenfalls nicht mit Fe gesättigt, allerdings war ihr Sauerstoffgehalt oberhalb der Stabilitätsgrenze von Fe_3O_4 . Die erste zylinderförmige Eisenprobe mit 5 h Versuchsdauer bei 500 °C ist bereichsweise nicht korrodiert (Abbildung 49 a), bis zu einem Viertel des untersuchten Umfangs. Auch die anderen Proben der Versuchsreihe sind teilweise nicht korrodiert. Demnach war der Sauerstoffgehalt der Schmelze hoch genug, dass mögliche Fe-Oxide stabilisiert werden oder sich auf den Proben bilden und diese Korrosion durch flüssiges Sn verhindern können. In den beeinträchtigten Bereichen erfolgt Korrosion weiterhin in Form von FeSn_2 -Schichten (Abbildung 49 b). Die Schicht hat keine eindeutige kolumnare Struktur, weist allerdings einige Vorsprünge sowie Grenzen senkrecht zur momentanen Probenoberfläche auf.

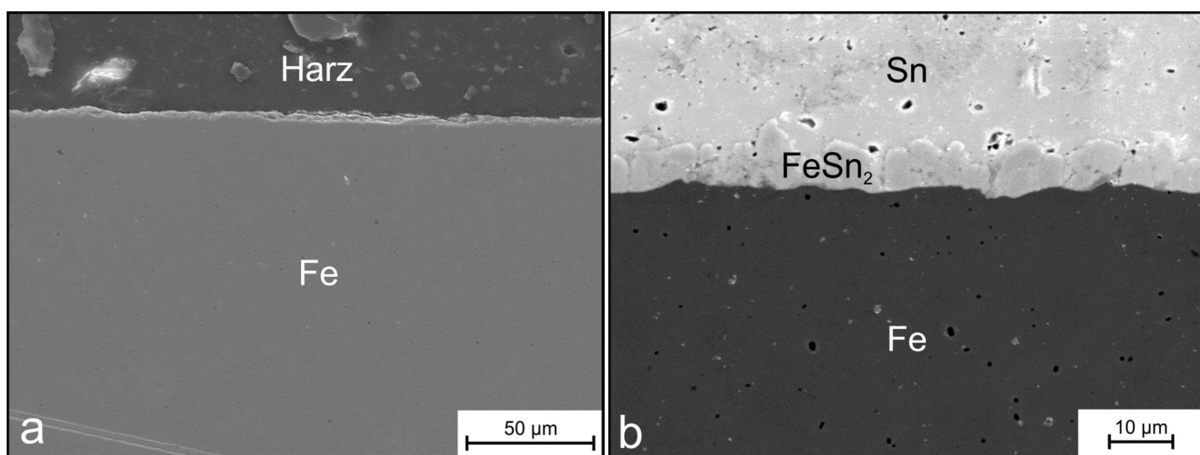


Abbildung 49: Querschliffe der Zylinderprobe aus Fe nach 5 h in sauerstoffhaltigem Sn bei 500 °C aus (a) einen unbeeinträchtigten und (b) einen korrodierten Bereich.

Eine klare kolumnare Struktur hat sich nach 45 h Versuchsdauer entwickelt (Abbildung 50 a). Zusätzlich wird bei höherer Vergrößerung FeSn zwischen dem FeSn_2 und der momentanen Probenoberfläche beobachtet (Abbildung 50 b).

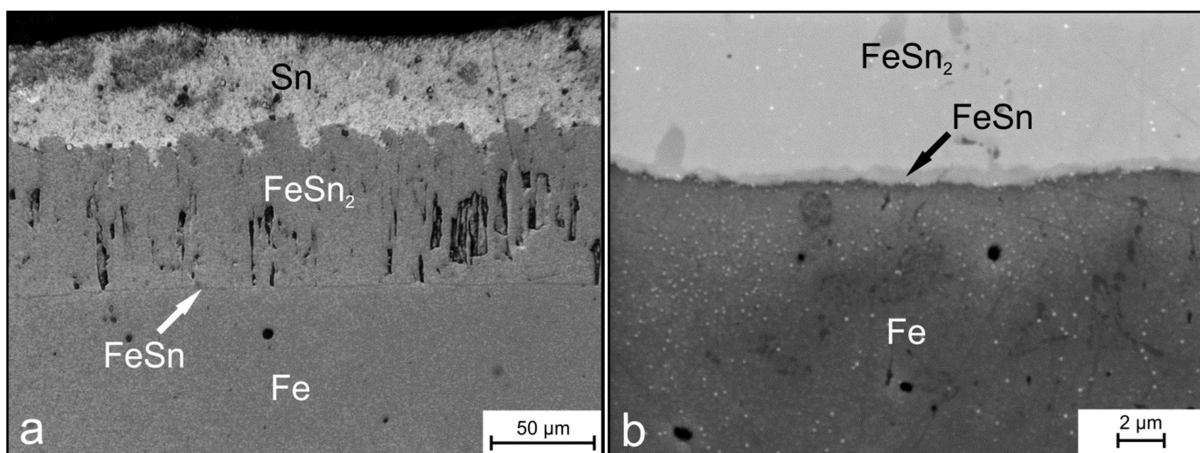


Abbildung 50: Querschliff der Zylinderprobe aus Fe nach 45 h in sauerstoffhaltigem Sn bei 500 °C mit (a) der FeSn_2 -Korrosionsschicht und (b) höhere Vergrößerung der momentanen Probenoberfläche.

Die quantitative Auswertung der Materialverluste und Schichtdicken sind entsprechend in Abbildung 51 a und b eingezeichnet. Die Streuung durch kleinere Durchmesserverluste

te kann von Messungen, bei denen eine Probeseite nicht korrodiert war, stammen. Diese entsprechenden Messungen stellen eher einen Verlust in Probenradius dar. Bei den ersten beiden Proben, mit 5 und 10 h Versuchsdauer, nimmt der Materialverbrauch mit der Zeit ab, wohingegen er bei den letzten beiden Proben zunimmt (Abbildung 51 a). Ähnlich wie bei Versuchsreihe 1 und 2 genügt das konsumierte Material der ersten Probe, um die Schmelze mit Fe zu sättigen [50].

Die Stannidschichtdicke (Abbildung 51 b) beträgt bei der ersten Probe, mit 5 h Versuchsdauer, weniger als $10\ \mu\text{m}$ oder etwa ein Fünftel des Radiusverlustes. Auf den restlichen Proben, mit 10, 20 und 45 h Versuchsdauer, sind die Schichten hingegen etwa zwei-, fünf- oder dreimal so dick wie die entsprechenden Radiusverluste.

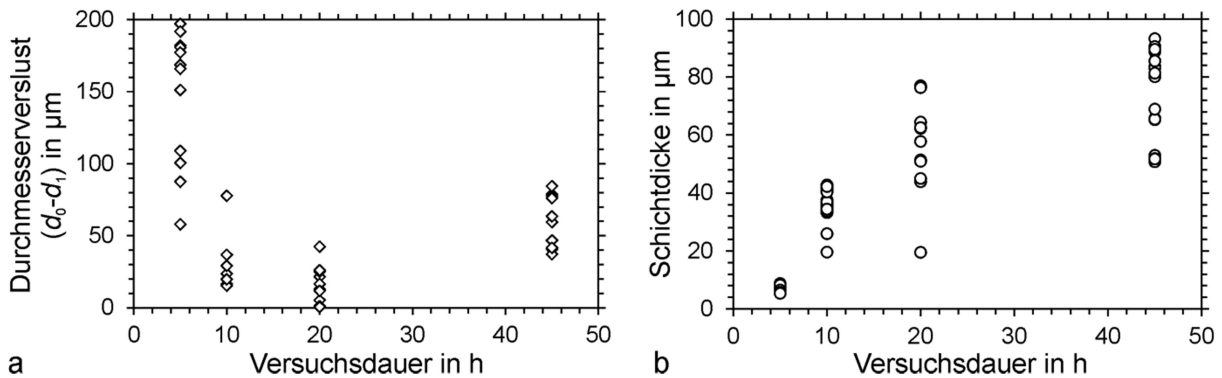


Abbildung 51: (a) Durchmesserverluste $(d_0 - d_1)$ und (b) Stannidschichtdicken an den Zylinderproben aus Eisen nach den Versuchen bei $500\ \text{°C}$ in sauerstoffhaltigem Sn.

Korrosionsversuche bei $700\ \text{°C}$

Vor den Versuchen an Fe bei $700\ \text{°C}$ (Versuchsreihe 4) wurde die Schmelze mithilfe einer zusätzlichen Probe gesättigt. Auf der ersten Probe, mit 45 h Versuchsdauer, liegt FeSn sowohl in Form einer Schicht mit kolumnarer Struktur als auch in Form von eckigen Ausscheidungen in der erstarrten Schmelze vor (Abbildung 52 a). An den Grenzflächen FeSn/Schmelze ist lokal auch FeSn_2 vorhanden. FeSn_2 ist bei $700\ \text{°C}$ nicht stabil [50] und muss sich daher während des Abkühlens gebildet haben. Die FeSn-Schicht besitzt bereits nach 6 h Versuchsdauer eine kolumnare Struktur (Abbildung 52 b).

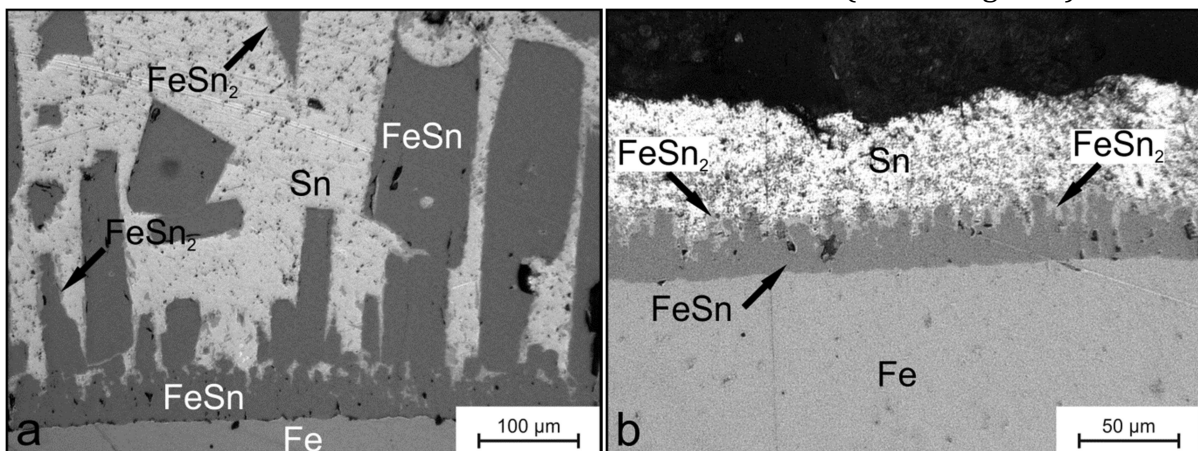


Abbildung 52: Korrosionsschichten auf den Zylinderproben aus Fe nach den Versuchen bei $700\ \text{°C}$ in gesättigtem Sn für (a) 45 h und (b) 6 h.

Die quantitative Auswertung des Materialverbrauchs bei 700 °C ist in Abbildung 53 a eingezeichnet. Die erste Probe der Versuchsreihe, mit 45 h Versuchsdauer, hat etwa 600 bis 900 µm ihres Durchmessers verloren, was deutlich mehr ist als bei den weiteren Proben der Versuchsreihe, die etwa 50 bis 150 µm verloren haben. Dies impliziert, dass die Schmelze noch nicht vollständig oder gleichmäßig gesättigt war. Bei den weiteren Proben, mit 24, 16 bzw. 6 h Versuchsdauer, sind die Durchmesserverluste gleich bzw. geringer als bei den Proben, die bei 500 °C getestet wurden (Abbildung 48 a) und nehmen auch mit der Zeit zu. Aus den Werten dieser drei Proben lässt sich eine Gleichung zur Beschreibung der Materialverluste ableiten. Die beste Übereinstimmung einer parabolischen Anpassung ist

$$\Delta r = \sqrt{146.52 \times t - 98.171} \quad (72)$$

mit dem Radiusverlust $\Delta r = (d_0 - d_1)/2$, der Zeit t in h und ist in Abbildung 53 a als Linie dargestellt.

Die Dicke der anhaftenden FeSn-Schicht (Abbildung 53 b) nimmt offenbar mit der Versuchsdauer zu. Im Vergleich zu den konsumierten Probenradien sind die Schichten auf den Proben mit 6, 16 und 24 h Versuchsdauer etwa gleich dick, wohingegen die auf der Probe mit 45 h Versuchsdauer mit etwa einem Siebtel deutlich dünner sind.

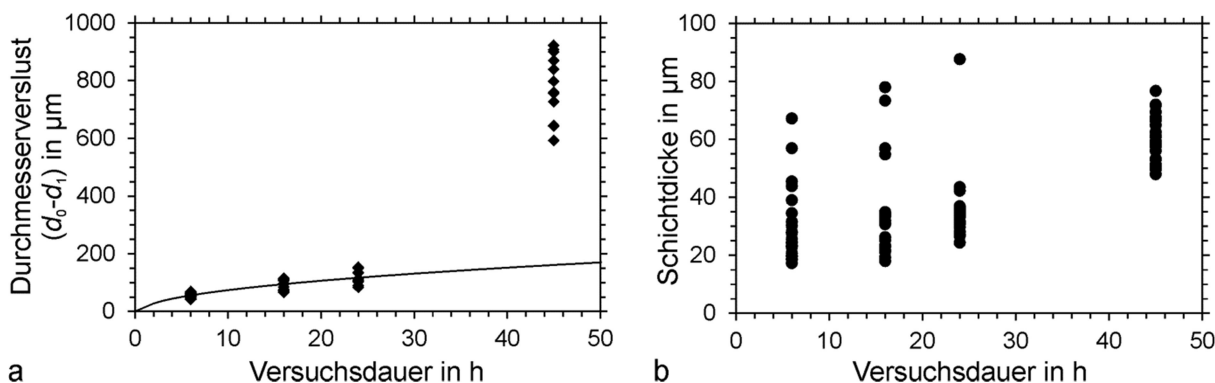


Abbildung 53: (a) Durchmesserverluste ($d_0 - d_1$) und (b) Stannidschichtdicken an den Zylinderproben aus Fe nach den Versuchen bei 700 °C.

6.1.2 Korrosionsversuche an Rohrproben aus 1.4301 und 1.4571

Korrosionsversuche bei 500 °C

Die Korrosionsprodukte in Sektor IV auf der Rohrprobe aus 1.4571, die für 25 h Versuchsdauer bei 500 °C nomineller Versuchstemperatur getestet wurde, sind in Abbildung 54 a dargestellt. Die Korrosion ist in Form einer durchgängigen Schicht aus FeSn_2 zu sehen, welche in die Legierung gewachsen ist. In der erstarrten Schmelze hat das FeSn_2 die Form von Nadeln und Partikeln. Die Struktur des FeSn_2 in der erstarrten Schmelze kann während des Haltens durch Wachstum mit Vorzugsrichtung oder Ablösung von der Schicht, aber auch während der Abkühlung durch Ausscheidung entstanden sein. Die Stannide weisen an einigen Stellen Risse auf.

Der Querschliff der Rohrprobe aus 1.4301, die für 100 h getestet wurde, zeigt (Abbildung 54 b), dass nach längerer Versuchsdauer Hohlräume in der FeSn_2 -Schicht

und eine zusätzliche FeSn-Schicht zwischen dem Stahl sowie der FeSn₂-Schicht sichtbar werden. Dahingegen scheint die Dicke der FeSn₂-Schicht mit der Versuchsdauer nicht signifikant zuzunehmen. Unabhängig von der Versuchsdauer und den getesteten Stählen zeigen EDX-Analysen für beide Stannide geringe Gehalte an Cr und kein Ni. Jedoch kann bei den erreichten Vergrößerungen im REM nicht unterschieden werden, ob Cr in den Stanniden gelöst ist oder in Form von separaten, dann wohl metallischen Partikeln, vorliegt.

Die Probe aus 1.4301, die für 100 h getestet wurde, ist mithilfe einer Lösung aus konzentrierten Mineralsäuren zusätzlich geätzt und das erstarrte Sn entfernt worden. In dem geätzten Querschliff (Abbildung 54 c) erscheint die eingewachsene Stannidschicht weiterhin durchgängig. Des Weiteren wird die räumliche Ausdehnung des einzelnen FeSn₂-Partikels in der erstarrten Schmelze deutlicher. Zwischen den beiden getesteten Stählen und den unterschiedlichen Sektoren sind keine deutlichen Unterschiede in den Mikrostrukturen der Korrosionsschichten erkennbar.

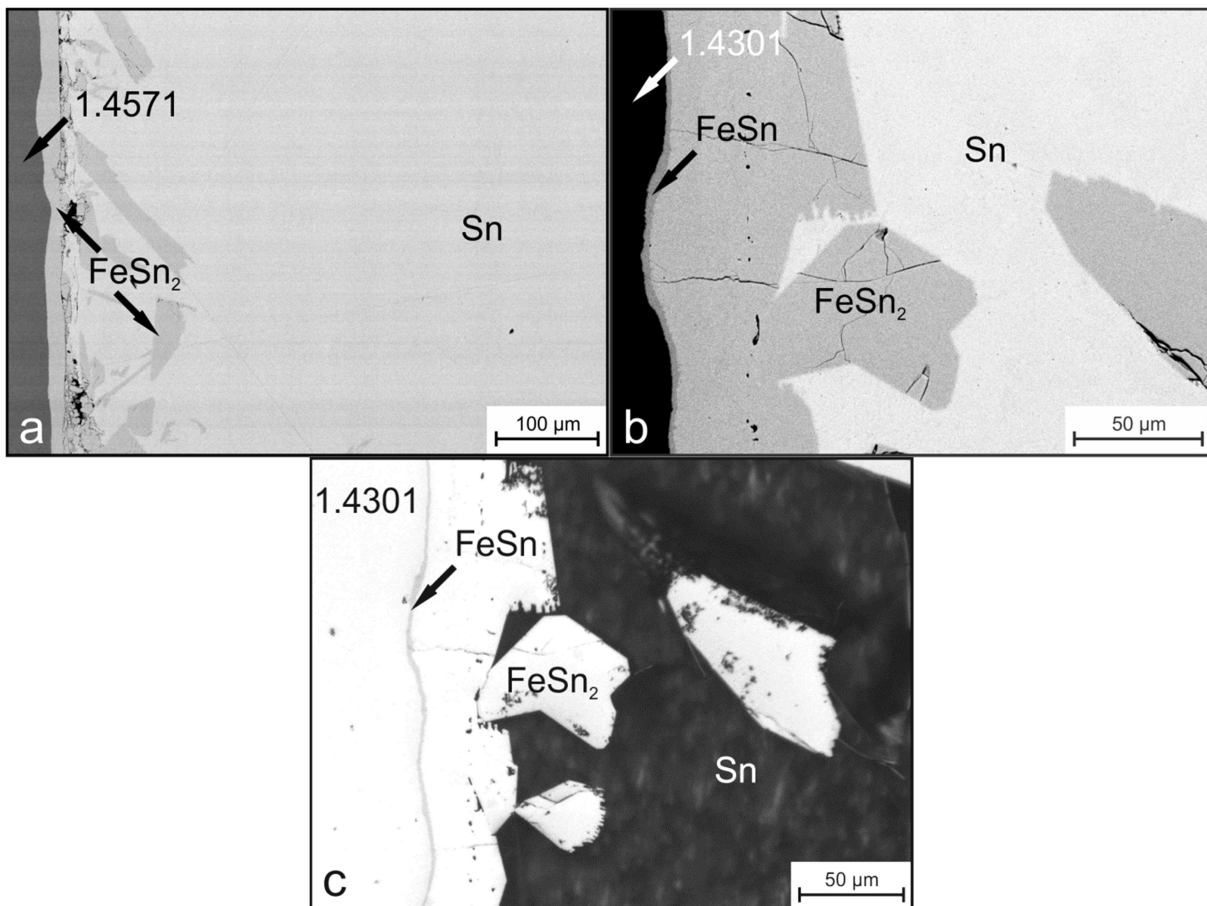


Abbildung 54: Querschliffe der Rohrproben nach den Korrosionsversuchen bei 500 °C aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn Schmelze (rechts im Bilde) aus Sektor IV von (a) 1.4571 nach 25 h, (b) und (c) 1.4301 nach 100 h Versuchsdauer. Für die Aufnahme von (c) wurde das erstarrte Sn mit einer Ätzlösung entfernt.

Korrosionsversuche bei 700 °C

Im Falle der bei 700 °C getesteten Rohrproben sind Korrosionsprodukte bereits bei geringer Vergrößerung sichtbar. Im Querschliff der Rohrprobe von 1.4571 sind nach 25 h Versuchsdauer in Sektor IV Ausscheidungen als Schicht zu erkennen (Abbildung 55 a).

Ausscheidungen werden auch im Längsschliff (Abbildung 55 b) in Form von Partikeln in den Sektoren V und VI beobachtet. Solch grobe Ausscheidungen sind nicht in den Sektoren I und II zu sehen. Die Menge grober Ausscheidungen in den Sektoren V und VI nimmt mit zunehmender Versuchsdauer zu.

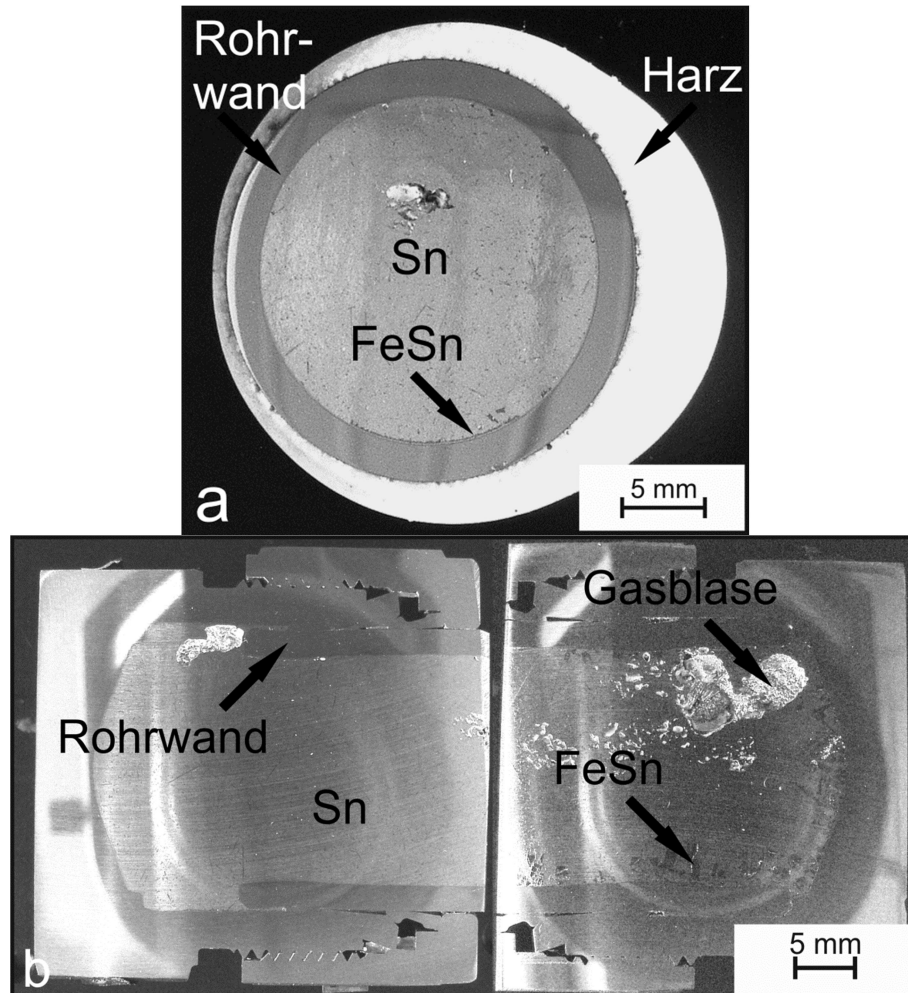


Abbildung 55: Rohrprobe aus 1.4571 nach 25 h Korrosionsdauer bei 700 °C: (a) Querschliff von Sektor III (oben) und Sektor IV (unten), gekippt um 15 ° und (b) Längsschliff der Sektoren I, II (links) sowie V, VI (rechts).

Bei höherer Vergrößerung sind die Details der Korrosion in den bei 700 °C getesteten Rohrproben erkennbar. Der Querschliff aus Sektor III des Stahls 1.4571 nach 25 h Versuchsdauer ist in Abbildung 56 a dargestellt. An dem Übergang von dem Korrosionsbereich und der erstarrten Schmelze ist das Stannid FeSn_2 vorhanden. FeSn_2 ist bei 700 °C nicht stabil [50] und muss sich daher während des Abkühlens gebildet haben. Näher zum Stahl, ist in der REM-Aufnahme eine Schicht aus FeSn mit im Vergleich dunkler erscheinenden Partikeln zu sehen. Die Partikel bestehen aus etwa gleichen Anteilen an Cr, Fe und Mo. Mit steigendem Abstand vom Stahl werden die Partikel kleiner, während deren Fe-Gehalt abnimmt.

In Sektor IV (Abbildung 56 b) ist in der erstarrten Schmelze ein großes und teilweise gebrochenes FeSn-Partikel zu sehen, welches bei geringer Vergrößerung als Schicht beobachtet wurde. Im Vergleich zu Sektor III (Abbildung 56 a) ist die Grenzfläche zwischen

den FeSn- und FeSn₂-Strukturen auf der Stahloberfläche unregelmäßiger, während die Cr-, Fe- und Mo-haltigen Partikel generell kleiner erscheinen.

Bei höheren Vergrößerungen wird in beiden Sektoren eine heterogene Schicht, welche für Sektor III in Abbildung 56 c dargestellt ist, zwischen dem Stahl und dem FeSn sichtbar. Die in dem Gefügebild dunkel erscheinende Komponente besteht hauptsächlich aus Cr, Fe und Mo, während Ni in der gesamten zweiphasigen Schicht nicht gemessen wird. Der Ni-Gehalt fällt direkt am Übergang vom unbeeinträchtigten Stahl zu der zweiphasigen Struktur ab. Die hellere Komponente enthält Sn und ist möglicherweise Fe-reiches Stannid.

Nach der Ätzung der Probe mit einer Lösung aus konzentrierten Mineralsäuren ist die FeSn-Schicht weiterhin durchgängig, wohingegen der Bereich mit FeSn₂ fragmentierter erscheint, da aus den Zwischenräumen das Sn entfernt wurde. Innerhalb der analysierten Versuchszeiten von 25 bis 100 h änderte sich weder die Dicke der FeSn-Schicht noch die der zweiphasigen heterogenen Struktur deutlich.

Im Falle der anderen Sektoren in den Rohrproben (Abbildung 32), haben Sektor I und II von der Form her ähnliche Korrosionsschichten wie in Sektor III, während die Korrosionsschichten der Sektoren V und VI ähnlich zu denen in Sektor IV sind. Die korrodierten Bereiche der Proben aus 1.4301 ähneln generell denen von 1.4571.

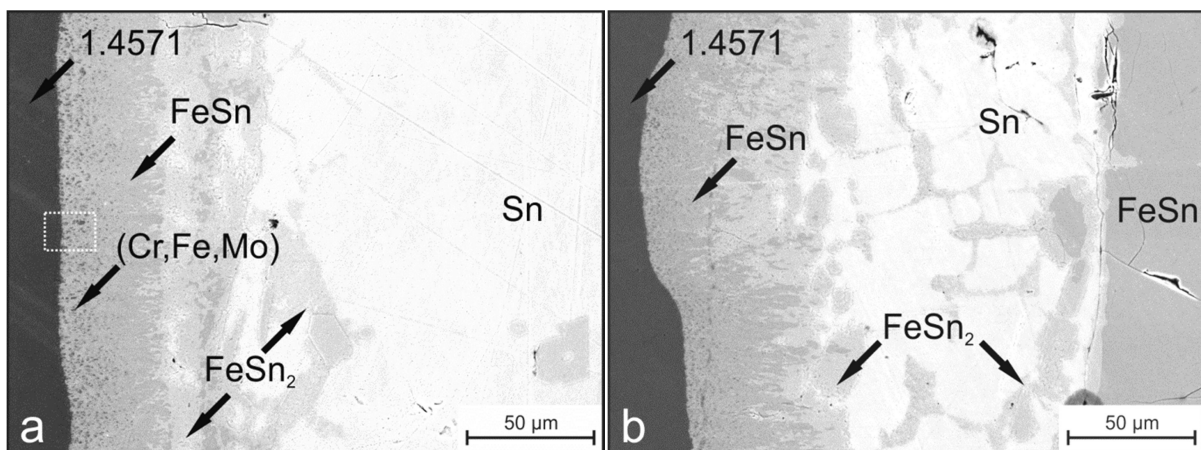


Abbildung 56: Querschliffe aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn Schmelze (rechts im Bilde) der Rohrprobe aus 1.4571 nach 25 h Versuchsdauer bei 700 °C: (a) Sektor III (b) Sektor IV, (c) höhere Vergrößerung aus (a) von der Grenzfläche Legierung/Stannid in Sektor III, und (d) nach der Ätzung.

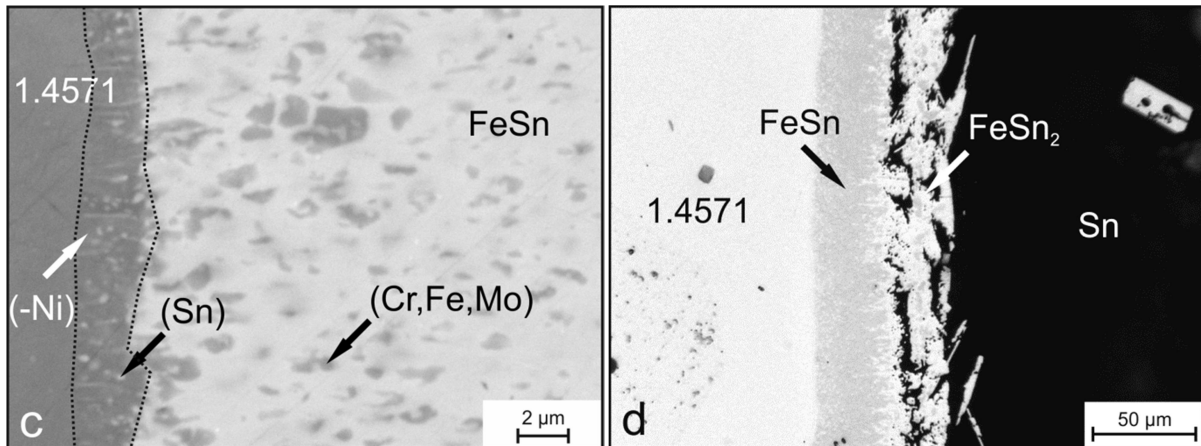


Abbildung 56 Fortsetzung: Querschliffe aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn Schmelze (rechts im Bilde) der Rohrprobe aus 1.4571 nach 25 h Versuchsdauer bei 700 °C: (a) Sektor III (b) Sektor IV, (c) höhere Vergrößerung aus (a) von der Grenzfläche Legierung/Stannid in Sektor III, und (d) nach der Ätzung.

Materialverluste

Der an den Rohrproben aus den Legierungen 1.4301 und 1.4571 beobachtete Materialverlust ist für die jeweiligen Versuchstemperaturen und -dauern in Form von Balkendiagrammen in Abbildung 57 dargestellt. Da an den Rohrproben aus 1.4301 und 1.4571 keine signifikanten Unterschiede im Materialverlust von Sektor III zu IV beobachtet wurden, geben die Balken die Durchschnittswerte über beide Sektoren an. Die Fehlerbalken zeigen den maximalen und minimalen beobachteten Materialverlust an.

Im Falle der Stahlproben ohne Kohlenstoffquelle (Abbildung 57 a) und den Proben mit Kohlenstoffquelle (Abbildung 57 b) liegt bei 500 °C Versuchstemperatur der durchschnittliche Materialverlust innerhalb der 40 μm Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Ausgangswanddicke, selbst nach 100 h Versuchsdauer. Der Materialverlust ist aber auch etwa gleich groß wie die Dicke der beobachteten Stannidschichten. Die Streuung ist für 1.4571 kleiner als für 1.4301.

Bei 700 °C nomineller Versuchstemperatur sind die Materialverluste größer als die Ungenauigkeit der Ausgangswanddicke und betragen für beide Stähle im Durchschnitt etwa 150 μm nach 100 h Versuchsdauer. Im Vergleich dazu beträgt die Schichtdicke der anhaftenden Stannide nur etwa ein Drittel. Eine Tendenz, dass 1.4301 oder 1.4571 stärker korrodiert, ist anhand der beiden Diagramme nicht zu erkennen.

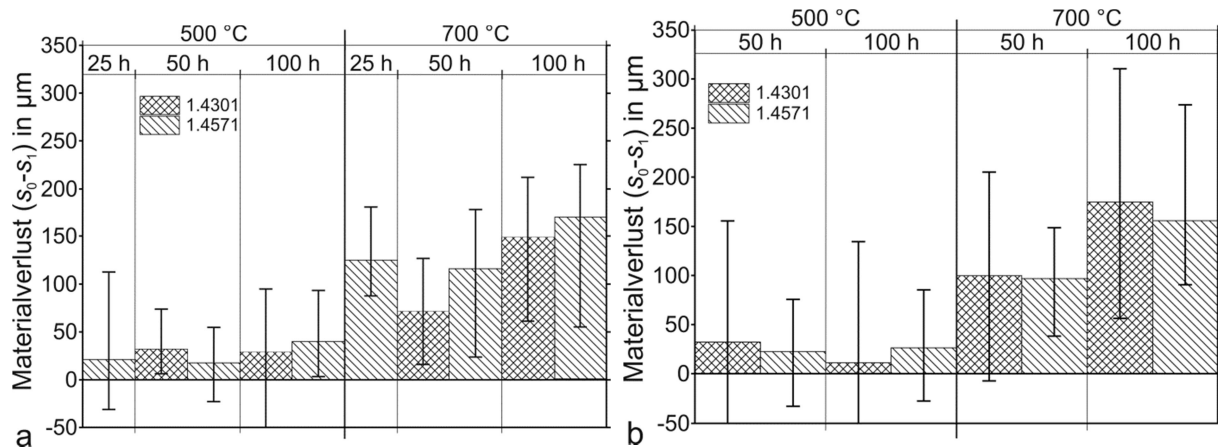


Abbildung 57: Durchschnittswerte der Wanddickenverluste über Sektoren III und IV der untersuchten Stähle nach 25, 50 und 100 h Versuchsdauer bei 500 und 700 °C (a) ohne Kohlenstoffquelle, (b) mit Kohlenstoffquelle.

6.1.3 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus 1.4571

Korrosionsversuche bei 500 °C

Im Falle der Zylinderproben aus 1.4571 ist die Korrosion nach 5 h bei 500 °C in nicht gesättigtem Sn und einem Sauerstoffgehalt oberhalb der Stabilitätsgrenze von Fe₃O₄ (Abbildung 37 a) vernachlässigbar. Dies impliziert, wie auch schon bei den zylinderförmigen Fe-Proben, dass Oxide die Korrosion verhindern können.

Die weiteren Proben wurden bei einem Sauerstoffgehalt unterhalb des Stabilitätslimits von Fe₃O₄ getestet (Abbildung 37 a). Bei ihnen wird Materialverlust in Form von einzelnen Grübchen beobachtet. Demnach müssen auf den Stahlproben stabilere Oxide, wie Cr₂O₃, existiert und lokal versagt haben.

Eine Grube nach 10 h Versuchsdauer ist in Abbildung 58 dargestellt. In den Grübchen wird direkt an der Legierung FeSn₂, ohne kolumnare Struktur, beobachtet. Mit zunehmendem Abstand von der Probe tritt das FeSn₂ mehr und mehr verteilt in der erstarrten Schmelze auf. In dem FeSn₂ werden mit EDX geringe Gehalte an Cr, Mo und Si, jedoch keine von Ni gemessen. Ferner ist in dem Grübchen ein Netzwerk aus Cr und Fe und auch Mo sowie Si zu sehen. Wenn die Grübchen aneinanderstoßen bilden sie großflächige Bereiche von gleichmäßiger Korrosion. Weiterer Materialverbrauch erfolgt in diesen Bereichen ohne erneute Grübchenbildung.

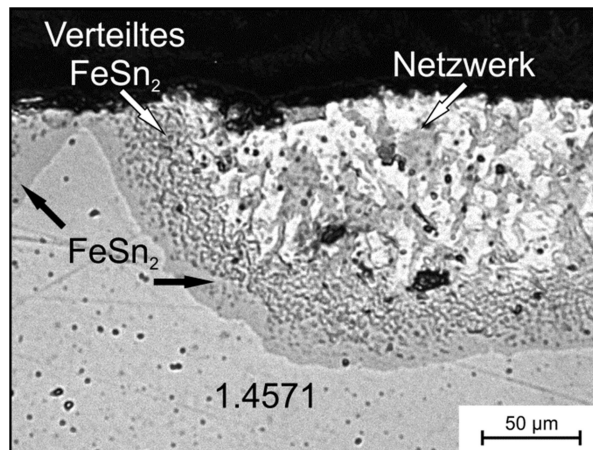


Abbildung 58: Korrosionsgrube an der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 10 h Versuchsdauer bei 500 °C.

Auch nach 100 h Versuchsdauer weist die entsprechende Stahlprobe Korrosionsgrüben und unbeeinträchtigte Bereiche auf. Der Rand einer Korrosionsgrube ist in Abbildung 59 dargestellt. Der Bereich neben der Grube ist deutlich geringer korrodiert. Wie in der vorherigen Grube ist ein Netzwerk aus Cr, Fe, Mo und Si sowie das FeSn_2 zu sehen. Das FeSn_2 ist an der momentanen Probenoberfläche und sowohl als kleinere als auch als größere Partikel in der erstarrten Schmelze vorhanden. Zusätzlich wird das Stannid FeSn zwischen dem FeSn_2 und der Probe beobachtet.

Auf dem geringer beeinträchtigten Bereich erscheint das FeSn_2 als eine Schicht. Zudem ist das FeSn zwischen dem FeSn_2 und dem Stahl viel ausgeprägter als in der Korrosionsgrube. Dahingegen ist kein Netzwerk sichtbar.

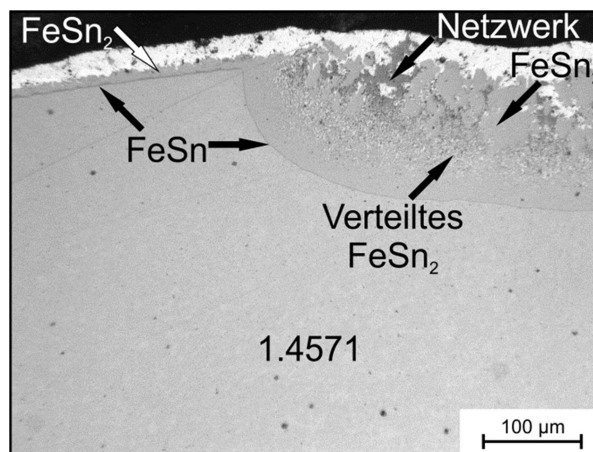


Abbildung 59: Rand einer Korrosionsgrube an der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 100 h Versuchsdauer bei 500 °C.

Mithilfe einer Ätzlösung aus konzentrierten Mineralsäuren wurde bei der Probe das erstarrte Sn entfernt. Auf dem geringer korrodierten ist der Großteil der FeSn_2 - und der FeSn -Schicht noch vorhanden, wobei die Überreste des FeSn_2 eine blockförmige Struktur aufweisen (Abbildung 60 a).

In der Korrosionsgrube (Abbildung 60 b) ist auch das größere FeSn_2 -Partikel noch vorhanden. Dahingegen wurde das ehemals anhaftende und verteilte FeSn_2 vollständig durch das Ätzen entfernt. Demnach war es keine so massive und durchgängige Schicht, wie auf dem geringer beeinträchtigtem Bereich, da es ansonsten ebenfalls dem Ätzen

hätte widerstehen können. Somit hatte die Schmelze während des Versuches vermutlich direkten Kontakt zur Probe. Die Ätzung macht ebenfalls sichtbar, dass das Netzwerk offenbar in direktem Kontakt zur momentanen Probenoberfläche ist.

Die Verteilung der Legierungselemente, dargestellt in Abbildung 60 c, zeigt, dass das Netzwerk hauptsächlich aus Cr, Mo, Si besteht und auch Sauerstoff enthält. Dabei weisen die Messungen von Sauerstoff und Si in denselben Bereichen (weiße Ovale) stärkere Signale auf. Dies impliziert die Oxidation von Si, was sauerstoffaffiner ist als Cr. Die Elemente Fe, Ni und Sn weisen einen deutlichen Kontrast zwischen Probenmaterial und Korrosionsgrübchen auf. Die ersten beiden Elemente weisen keinen Konzentrationsgradienten in der Legierung auf und sind in der geätzten Grube gleichmäßig verteilt. Dahingegen wird Sn nur zwischen den einzelnen Verzweigungen des Netzwerkes detektiert.

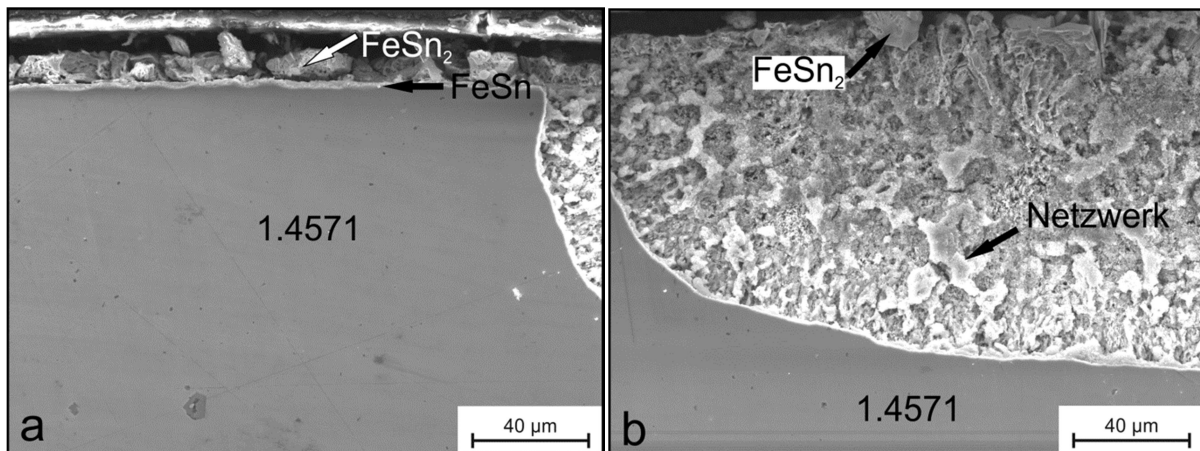


Abbildung 60: Querschliffe der geätzten Zylinderprobe aus 1.4571 nach 100 h Versuchsdauer bei 500 °C vom (a) gering korrodierten Bereich, (b) der Korrosionsgrube und (c) Elementverteilung von (b).

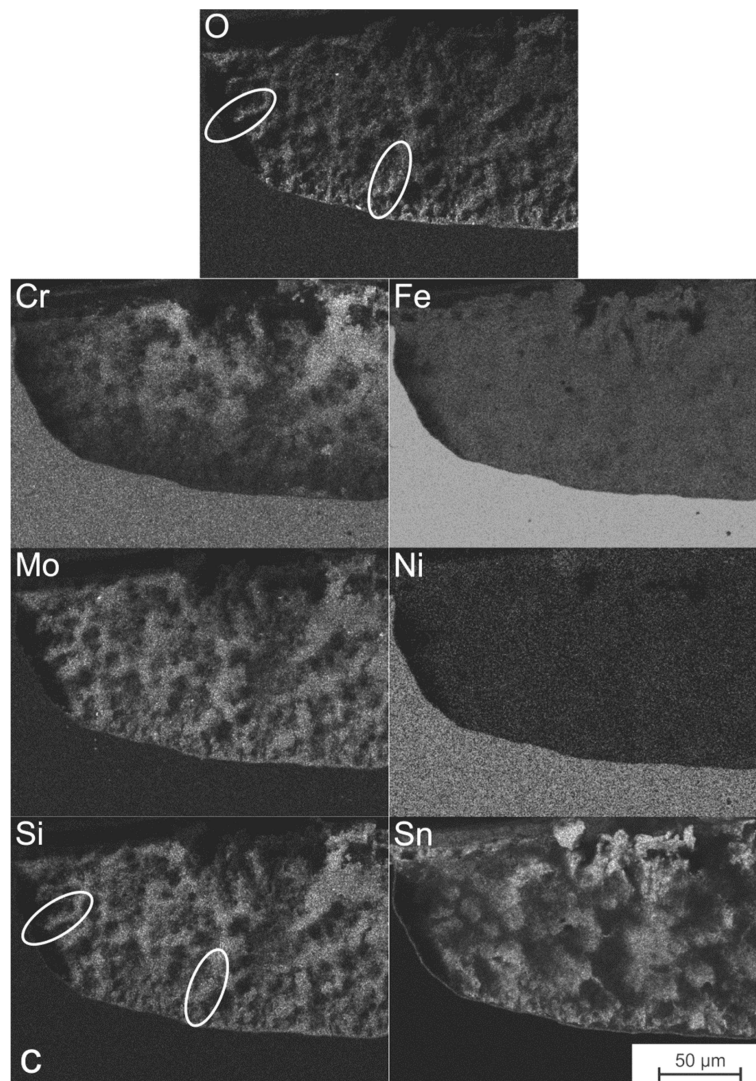


Abbildung 60 Fortsetzung: Geätzte Querschliffe der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 100 h Versuchsdauer bei 500 °C vom (a) geringer korrodierten Bereich, (b) der Korrosionsgrube und (c) Elementverteilung von (b).

Die bestimmten Durchmesserverluste sind in Abbildung 61 a eingezeichnet. Die Schmelze wurde nicht vor der Versuchsreihe gesättigt, wird allerdings durch das konsumierte Probenmaterial der ersten beiden Proben in Fe [50] gesättigt. Um hingegen die Schmelze mit Ni zu sättigen wäre ein etwa zwei Größenordnungen höheres Probenvolumen notwendig, aufgrund der Löslichkeit von Ni [51] und der Legierungszusammensetzung [20].

Die Durchmesserverluste nehmen, trotz der Streuung der einzelnen Datenpunkte, eindeutig mit der Versuchsdauer zu. Die Streuung wird durch den ungleichmäßigen Materialverlust und die Berechnung der Durchmesserverluste verursacht: Kleinere Werte können von kleinen Gruben, die sich eben erst gebildet haben, stammen, aber auch wenn eine Seite des gemessenen Durchmessers nicht korrodiert ist; Größere Werte stellen eher bereits signifikant gewachsene Gruben dar. Dennoch kann der Radiusverlust Δr über der Zeit mit der Gleichung

$$\Delta r = \sqrt{496,02 \times t - 4,864 \times 10^3} \quad (73)$$

beschrieben werden. Dies ist die beste parabolische Anpassung und der Verlauf ist in Abbildung 61 a als Linie eingezeichnet.

Auch die Dicke der Stannidschichten an der aktuellen Probenoberfläche und die Streuung der Datenpunkte nimmt mit längerer Versuchszeit zu (Abbildung 61 b). Die Schichtdicke beträgt bei allen Proben nur etwa ein Fünftel bis ein Drittel des Radiusverlustes.

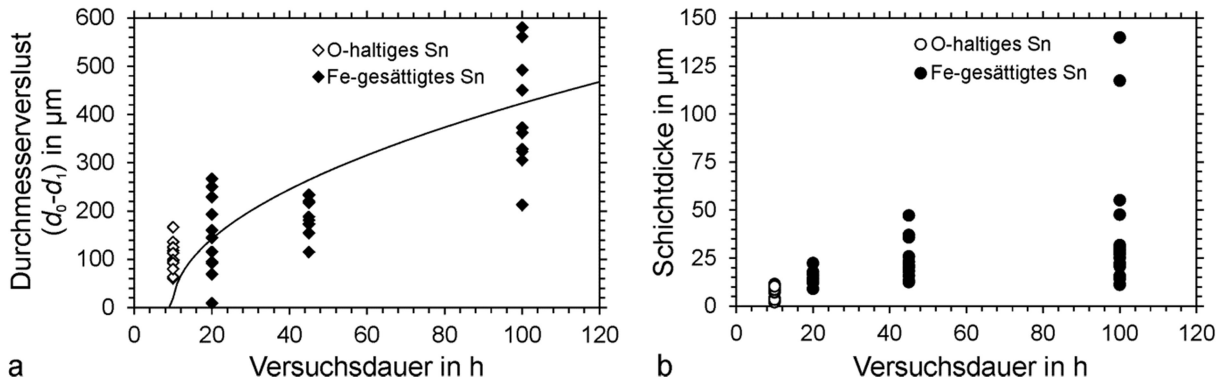


Abbildung 61: (a) Durchmesserverluste $(d_0 - d_1)$ und (b) Stannidschichtdicken an den Zylinderproben aus 1.4571 nach den Versuchen bei 500 °C.

Korrosionsversuche bei 700 °C

Vor der Versuchsreihe bei 700 °C in flüssigem Sn wurde eine gesamte Probe aus 1.4571 zur Sättigung aufgelöst. Aus Berechnungen, auf Basis des Schmelzvolumens und der Löslichkeit, folgt, dass die Sättigung für Fe [50] erreicht wurde. Die Sättigung für Ni [51] wird während der Versuchsreihe hingegen nicht erreicht. Korrosion erfolgt wieder in Form von Gruben und es treten wieder sowohl geringer als auch unbeeinträchtigte Bereiche auf.

Eine Vergrößerung eines Bereichs zwischen zwei Korrosionsgruben, von der Probe die für 4 h bei 700 °C in gesättigtem Sn getestet wurde, ist in Abbildung 62 dargestellt. Dieser Bereich wird konsumiert, wenn die beiden angrenzenden Gruben aneinanderstoßen. Auf dem geringer korrodierten Bereich befindet sich eine FeSn-Schicht, die teilweise über beide Gruben hinausragt. In den Gruben sind Strukturen von FeSn, eingedrungener Schmelze und des Netzwerkes aus Cr, Fe, Mo und Si sichtbar. An der Grenzfläche zwischen dem FeSn und der Schmelze befindet sich generell FeSn_2 . Wie bei den Proben aus Fe muss sich FeSn_2 während der Abkühlung gebildet haben, da es bei 700 °C nicht stabil ist [50].

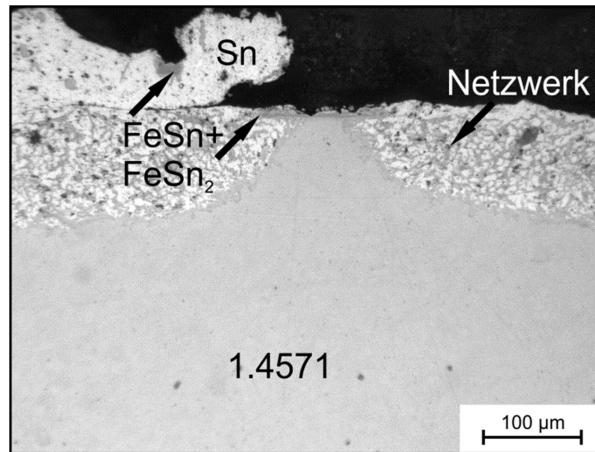


Abbildung 62: Bereich zwischen zwei Korrosionsgruben auf der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 4 h Versuchsdauer bei 700 °C in gesättigtem Sn.

Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 63 a) ist auf dem geringer beeinträchtigten Bereich eine zusätzliche Gefügestruktur zu erkennen. Das Gefüge besteht, wie bei den Rohrproben aus Stählen, aus einem Ni-verarmten Bereich mit Fe–Sn Komponenten.

In dem Korrosionsgrübchen (Abbildung 63 b) tritt FeSn hingegen nur lokal auf und bildet keine durchgängige Schicht an der momentanen Probenoberfläche. Selbst nach der längsten Versuchsdauer von 72 h besitzt FeSn keine durchgängige Struktur (Abbildung 64). Zusätzlich weist der hohe Anteil an FeSn₂ in den Gruben darauf hin, dass ein Großteil der Schichten sich während der Abkühlung gebildet hat. Dies impliziert ferner, dass wie bei den Versuchen bei 500 °C die Schmelze während der Versuche direkten Kontakt zu den Proben hatte.

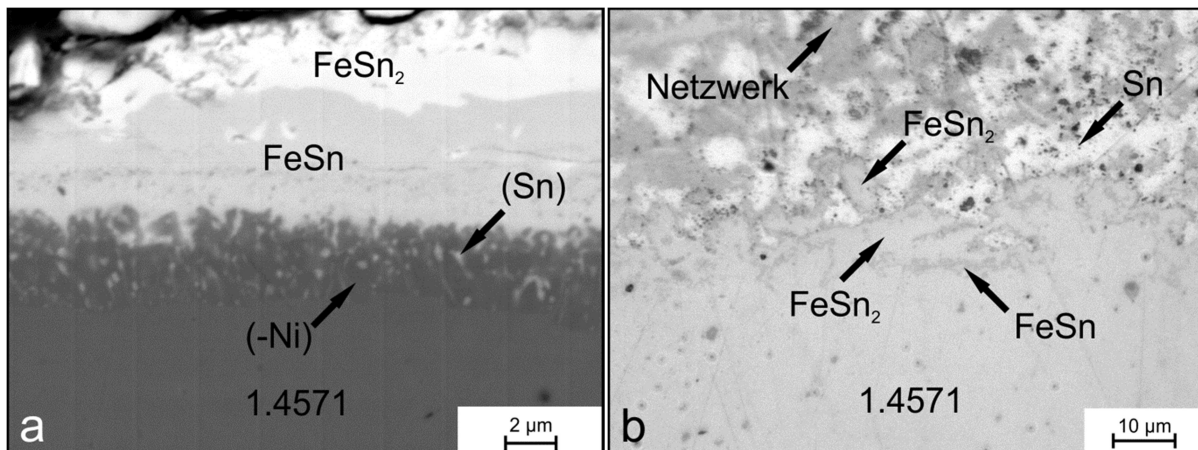


Abbildung 63: Höhere Vergrößerung der Korrosionsschichten auf der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 4 h Versuchsdauer bei 700 °C in gesättigtem Sn vom (a) Bereich zwischen den beiden Korrosionsgruben und (b) der momentanen Probenoberfläche in einer Grube.

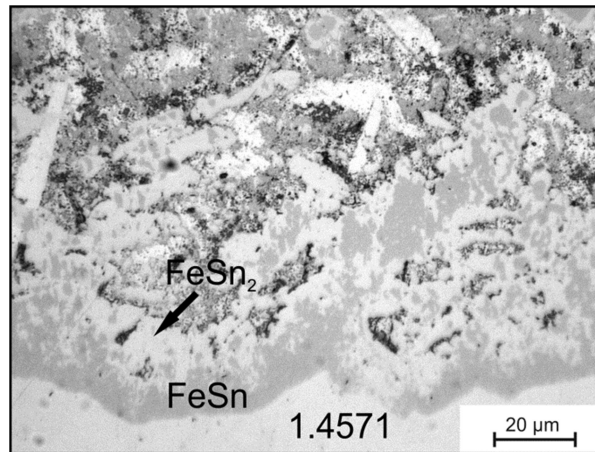


Abbildung 64: Korrosionsstruktur an der momentanen Probenoberfläche der Zylinderprobe aus 1.4571 nach 72 h Versuchsdauer bei 700 °C in gesättigtem Sn.

In Hinblick auf den Materialverbrauch (Abbildung 65 a) nehmen die Korrosionsgeschwindigkeiten offenbar mit der Versuchsdauer ab. Für den Radiusverlust Δr kann dies mit der parabolischen Gleichung

$$\Delta r = \sqrt{5,846 \times 10^3 \times t - 1,9685 \times 10^4} \quad (74)$$

dargestellt werden, was in Abbildung 65 a als Linie wiedergegeben ist. Im Vergleich zur Versuchsreihe bei 500 °C (Abbildung 61) ist der Materialverlust bei 700 °C deutlich größer und erfolgt auch gleichmäßiger, sodass die Streuung in den Durchmesserverlusten geringer ausfällt.

Die Dicke der anhaftenden Stannide (Abbildung 65 b) ist allerdings ähnlich wie bei 500 °C. Sie entsprechen bei den jeweiligen Materialverlusten etwa ein Zehntel bis Sechstel des Radiusverlustes.

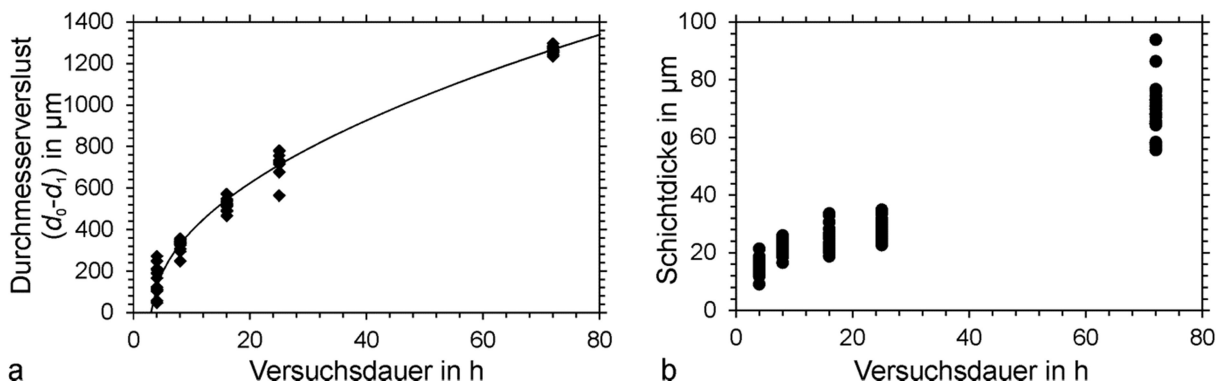


Abbildung 65: (a) Durchmesserverluste (d_0-d_1) und (b) Stannidschichtdicken an den Zylinderproben aus 1.4571 nach den Versuchen bei 700 °C in gesättigtem Sn.

6.1.4 Korrosionsversuche an Rohrproben aus 2.4650 und 2.4663

Korrosionsversuche bei 700 °C

An den Rohrproben aus den Ni-Basislegierungen 2.4650 und 2.4663, die bei 700 °C getestet wurden, ist deutlicher Materialverlust bereits bei geringer Vergrößerung im Querschliff und Längsschliff erkennbar. Dies ist beispielhaft mit der Probe der

Ni-Basislegierung 2.4663 nach 25 h Versuchsdauer in Abbildung 66 a und b dargestellt. Bis auf Sektor V sind in allen Sektoren nadelförmige Ausscheidungen sichtbar. In Sektor V wird der meiste Platz von der versuchsbedingten Gasblase eingenommen. Die Gasblase erscheint größer als bei den Versuchen mit den austenitischen Stählen (Abbildung 55), trotz ähnlicher Probenabmessungen. Es ist möglich, dass der Unterschied durch die größere Menge an gebildeten Stanniden verursacht wird, d.h. es wurde mehr flüssiges Sn verbraucht. Die nadelförmigen Ausscheidungen sind kleiner in den Sektoren I bis III als in den Sektoren IV und VI, wobei die Korrosion ausgeprägter in den Sektoren I und III erscheint.

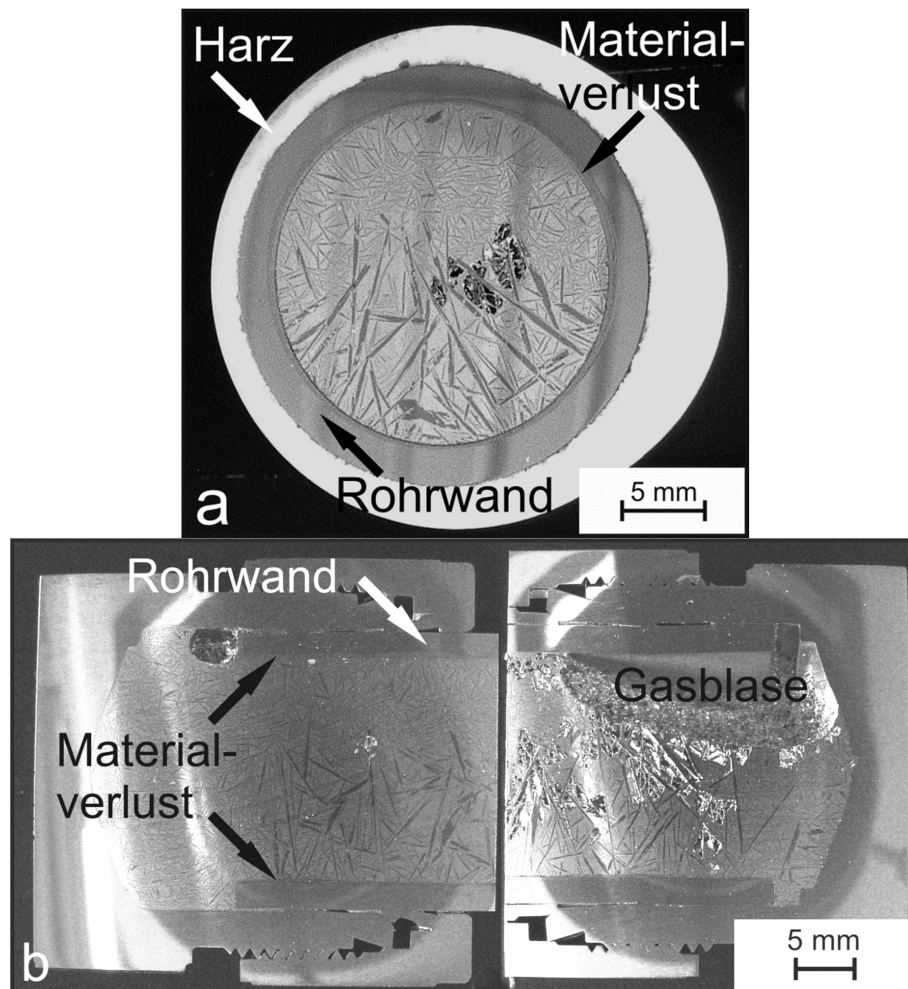


Abbildung 66: Rohrprobe aus 2.4663 nach 25 h Korrosionsdauer bei 700 °C: (a) Querschliff von Sektor III (oben) und Sektor IV (unten), gekippt um 15 ° und (b) Längsschliff der Sektoren I, II (links) sowie V, VI (rechts).

Der korrodierte Bereich in Sektor III der Ni-Basislegierung 2.4663, die bei 700 °C für 25 h getestet wurde, ist in Abbildung 67 a und b dargestellt. Bei geringer Vergrößerung (Abbildung 67 a) sind in der erstarrten Schmelze Nadeln sichtbar, die bereits bei geringerer Vergrößerung beobachtet wurden (Abbildung 66), wobei einige dieser Nadeln Risse aufweisen. Mittels EDX werden diese Nadeln als Ni_3Sn_4 identifiziert. Zudem hat die erstarrte Schmelze keinen direkten Kontakt mehr zu der Korrosionsschicht. Dies kann möglicherweise durch die Probenpräparation oder auch durch Volumenveränderung der Schmelze während der Abkühlung verursacht worden sein.

Der korrodierte Bereich in Sektor III ähnelt größtenteils den Körnern der Ni-Basislegierung. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 67 b) werden die Substrukturen der Korrosionsschicht deutlich sichtbar. An dem Übergang von dem korrodierten Bereich zu den nadelförmigen Stanniden und der erstarrten Schmelze (Abbildung 67 b, rechts) ist eine heterogene Schicht sichtbar, die aus Sn, Sn mit Cr und Mo sowie aus Al- und Co-reichen Partikeln besteht.

Im Inneren des korrodierten Bereiches haben sich, in einigem Abstand von der momentanen Oberfläche der Legierung, Cr- und Mo-reiche Korrosionsprodukte als diagonale Lamellen angesammelt, die in dem dargestellten Gefügebild dunkel erscheinen. Tiefer in der Korrosionsschicht bestehen die Bereiche, die den ehemaligen Korngrenzen entsprechen, hauptsächlich aus Sn, mit unterschiedlichen Ni-Gehalten. Die höchste Konzentration entspricht der von Ni_3Sn_4 . In manchen Bereichen der ehemaligen Korngrenzen werden kleine eckige Partikel, die hohe Gehalte an Al und Co aufweisen, beobachtet. Die Bereiche, die den ehemaligen Legierungskörnern entsprechen, haben eine Substruktur mit zwei feinverteilten Komponenten, die in manchen Bereichen lamellar angeordnet sind. Die helleren Komponenten bestehen hauptsächlich aus Ni und Sn, möglicherweise Ni_3Sn_4 . Die dunklen Komponenten hingegen sind reich an Cr und Mo.

Der korrodierte Bereich aus Sektor IV ist in Abbildung 67 c dargestellt. Im Gegensatz zu Sektor III bildet das Ni_3Sn_4 auf dem korrodierten Bereich eine massive Schicht anstatt Nadeln. Die Schicht hat auch keinen Kontakt mehr zu dem korrodierten Bereich, was durch Effekte während der Abkühlung oder Schädigung während der Präparation verursacht worden sein kann. Der Bereich mit der legierungsähnlichen Struktur beinhaltet ein Band aus Ni_3Sn_4 , sodass diese Zone nahe der unbeeinträchtigten Legierung durch das Ni_3Sn_4 unterbrochen wird. Die Substrukturen der Korrosionsschicht sind ansonsten ähnlich wie die in Sektor III.

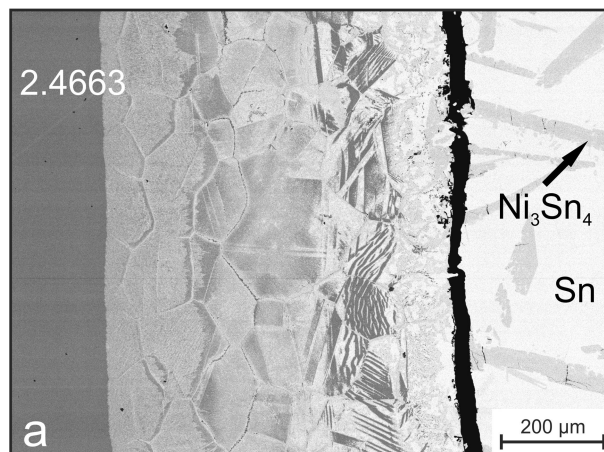


Abbildung 67: Querschliffe aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn Schmelze (rechts im Bilde) der Rohrprobe Legierung 2.4663 nach 25 h Versuchsdauer bei 700 °C: (a) Sektor III (b) höhere Vergrößerung der Korrosionsschicht in Sektor III und (c) Sektor IV.

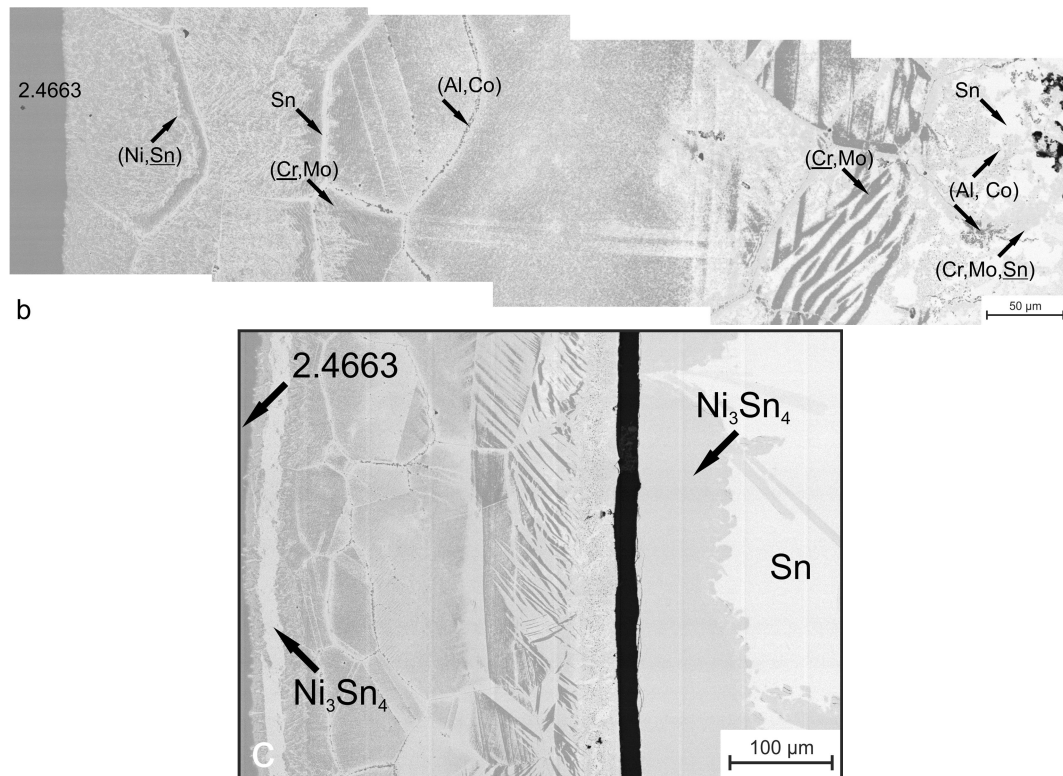


Abbildung 67 Fortsetzung: Querschliffe aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn Schmelze (rechts im Bilde) der Rohrprobe Legierung 2.4663 nach 25 h Versuchsdauer bei 700 °C: (a) Sektor III (b) höhere Vergrößerung der Korrosionsschicht in Sektor III und (c) Sektor IV.

In Abbildung 68 a ist der korrodierte Bereich des Sektors III von Legierung 2.4663 nach 50 h Versuchsdauer dargestellt. Der korrodierte Bereich hat weiterhin eine Struktur, wie das Gefüge der Ni-Basislegierung. Deutlich sichtbar ist Ni_3Sn_4 als Nadeln in der erstarrten Schmelze und als eine massive, dichte Schicht auf dem korrodierten Bereich. Einige der Nadeln weisen Risse entlang der Grenzflächen zur Schmelze auf, wohingegen andere anscheinend rechtwinklig zu ihrer Längsachse gebrochen sind.

Im Falle der massiven Stannidschicht ist das Ni_3Sn_4 mit dem korrodierten Bereich verbunden; hauptsächlich entlang der Bereiche, die in der erhaltenen Mikrostruktur den Korngrenzen der Ni-Basislegierung entsprechen. Im Vergleich zu der Probe mit 25 h Versuchsdauer ist der Abstand der momentanen Probenoberfläche zu der erstarrten Schmelze, aufgrund von höherem Materialverbrauchs, größer und es gibt eine zweite Ansammlung an Cr- und Mo-reichen Korrosionsprodukten (Abbildung 68 a, Pfeile). Die Substrukturen der Korrosionsschicht verändern sich hingegen nicht. Abbildung 68 b zeigt deutlich den Erhalt der Mikrostruktur der Legierung an der Korrosionsfront sowie den transgranularen Verlauf des Prozesses. Die Legierung nahe der Korrosionsfront scheint unverändert. Die Korrosionsschicht in Sektor IV derselben Probe ist in Abbildung 68 c dargestellt. Das bandförmige Ni_3Sn_4 , nahe der Korrosionsfront, ist sichtbar dicker als nach 25 h Versuchsdauer und weist eine mehrlagige Struktur auf.

Abbildung 68 d stellt die Korrosionsschicht aus Sektor III der Probe aus 2.4650 ebenfalls nach einer Versuchsdauer von 50 h dar. Qualitativ zeigt die Legierung 2.4650 ein ähnliches Korrosionsverhalten wie die Legierung 2.4663. Eine Ausnahme bilden die Partikel in den Bereichen, die den Korngrenzen der Ni-Basislegierungen entsprechen, die im Fal-

le von 2.4650 hauptsächlich aus Ti und Co bestehen, anstelle von Al und Co wie im Falle von 2.4663.

Unabhängig von der Ni-Basislegierung weist Sektor I von der Form her generell mit Sektor III vergleichbare Korrosionsstrukturen auf. Die Strukturen in den Sektoren II und VI ähneln dagegen eher denen in Sektor IV. Im Vergleich zu den Ni-Basislegierungen haben die Verschlüsse aus Stahl deutlich dünnere Korrosionsschichten, die denen in Sektor IV der Stahlproben ähneln.

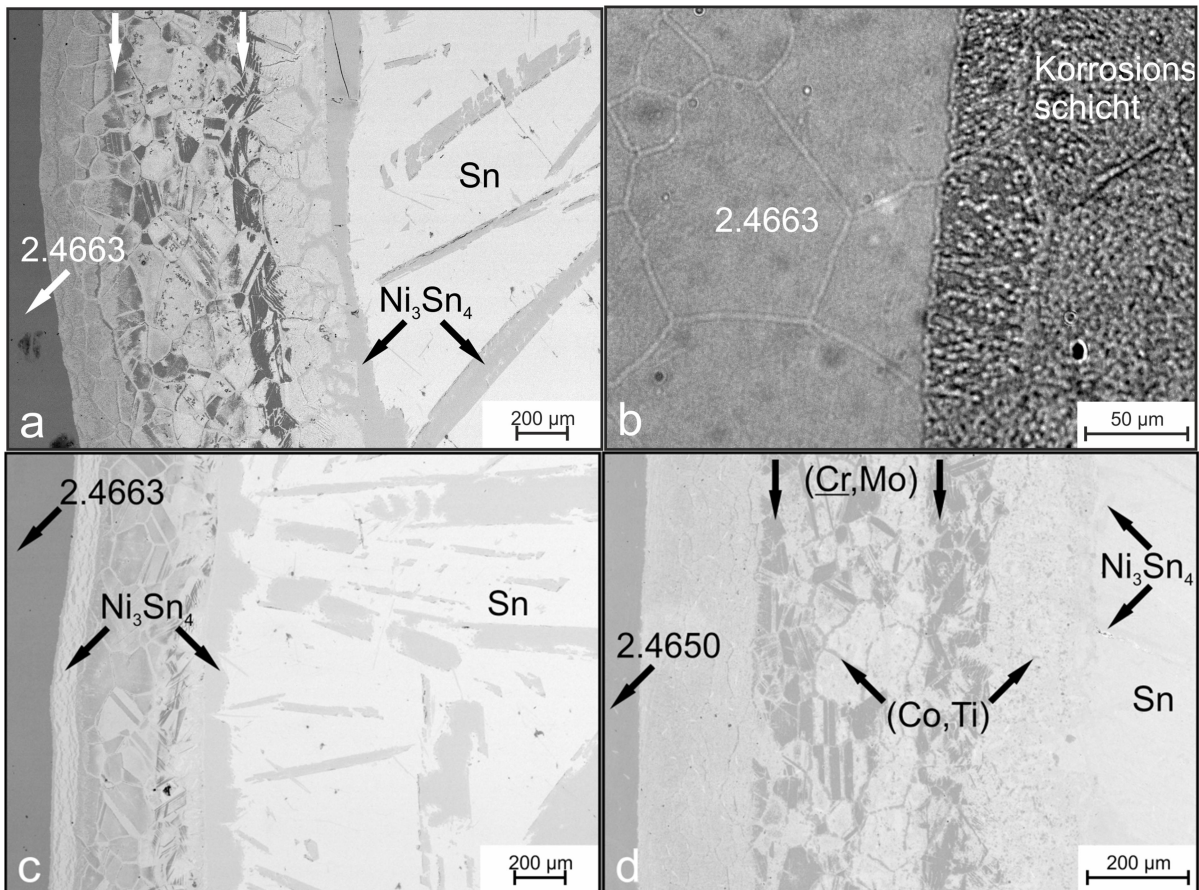


Abbildung 68: Querschliffe aus dem Bereich zwischen Legierung (links) und erstarrter Sn-Schmelze (rechts im Bilde) der Legierung 2.3663 nach 50 h Versuchsdauer bei 700 °C: (a) Sektor III, mit Cr- und Mo-reichen Korrosionsprodukten angeordnet in Form von Bändern (Pfeile), (b) höhere Vergrößerung der Grenzfläche Legierung/Korrosionsschicht aus Sektor III aufgenommen im OM, (c) Sektor IV; (d) Sektor III der Legierung 2.4650 nach 50 h Versuchsdauer bei 700 °C.

Die an den Proben gemessenen Materialverluste sind deutlich größer als die 30 µm Unsicherheit von s_0 . Des Weiteren werden, wegen der unterschiedlichen Wanddickenverluste von den Sektoren III und IV, in Abbildung 69 Durchschnittswerte für die einzelnen Sektoren angegeben. Die Fehlerbalken geben die maximalen bzw. minimalen beobachteten Materialverluste an.

Bei der Versuchstemperatur 700 °C werden nach 50 h in Sektor III Wanddickenverluste von etwa 1000 µm und in Sektor IV etwa 600 µm bei beiden Ni-Basislegierungen gemessen. Die Materialverluste nach 25 und 50 h Versuchsdauer deuten an, dass die Korrosionsgeschwindigkeit in beiden Sektoren tendenziell mit der Zeit abnimmt. Für beide Versuchsdauern und Sektoren sind die beobachteten Korrosionsschichten stets kleiner als die Materialverluste. Etwaige Unterschiede im Materialverlust zwischen den beiden Ni-

Basislegierungen liegen innerhalb der Streuung der lokalen Messungen. Auch für diese Proben sind keine signifikanten Unterschiede im Materialverlust zwischen den Proben ohne und mit Kohlenstoffquelle auszumachen, außer, dass im Sektor III der Probe mit Kohlenstoffquelle die Streuung vergleichsweise geringer ist.

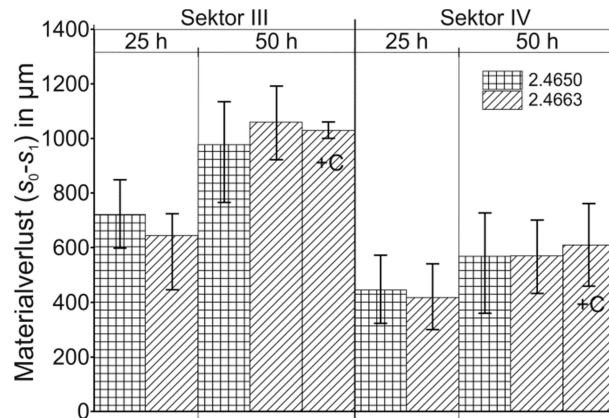


Abbildung 69: Separate Mittelwerte der Wanddickenverluste in den Sektoren III und IV, der Ni-Basislegierungen nach 25 und 50 h Versuchsdauer bei 700 °C ohne und mit Kohlenstoffquelle (+C).

Korrosionsversuche bei 1000 °C

Im Falle der Proben der Ni-Basislegierungen, die bei 1000 °C nomineller Versuchstemperatur getestet wurden, ist schon nach 25 h Versuchsdauer die komplette Rohrwand in Sektor III von 2300 bzw. 2500 μm durch Korrosion konsumiert und durch Korrosionsprodukte ersetzt worden (Abbildung 70 a). Sektor IV weist Überreste der Rohrwand sowie unregelmäßig geformte Ausscheidungen auf. Aufgrund der Überreste folgt, dass der Materialverlust mindestens etwa 1 mm beträgt. Eine deutliche Steigerung des Materialkonsums in Sektor IV ist nach 50 h Versuchsdauer nicht offensichtlich.

In Abbildung 70 b ist der Längsschliff der Probe dargestellt und zeigt dendritisches Wachstum der Ausscheidungen hauptsächlich von Sektor VI zu Sektor III. Aus diesen Proben ist während der Versuche zudem flüssiges Sn ausgetreten, sodass die angezeigte Gasblase verhältnismäßig groß ist. Solche Strukturen werden bei allen Proben aus den Ni-Basislegierungen, die bei 1000 °C getestet wurden, in den Quer- und Längsschliffe beobachtet und ändern sich auch nicht offensichtlich mit längerer Versuchsdauer.

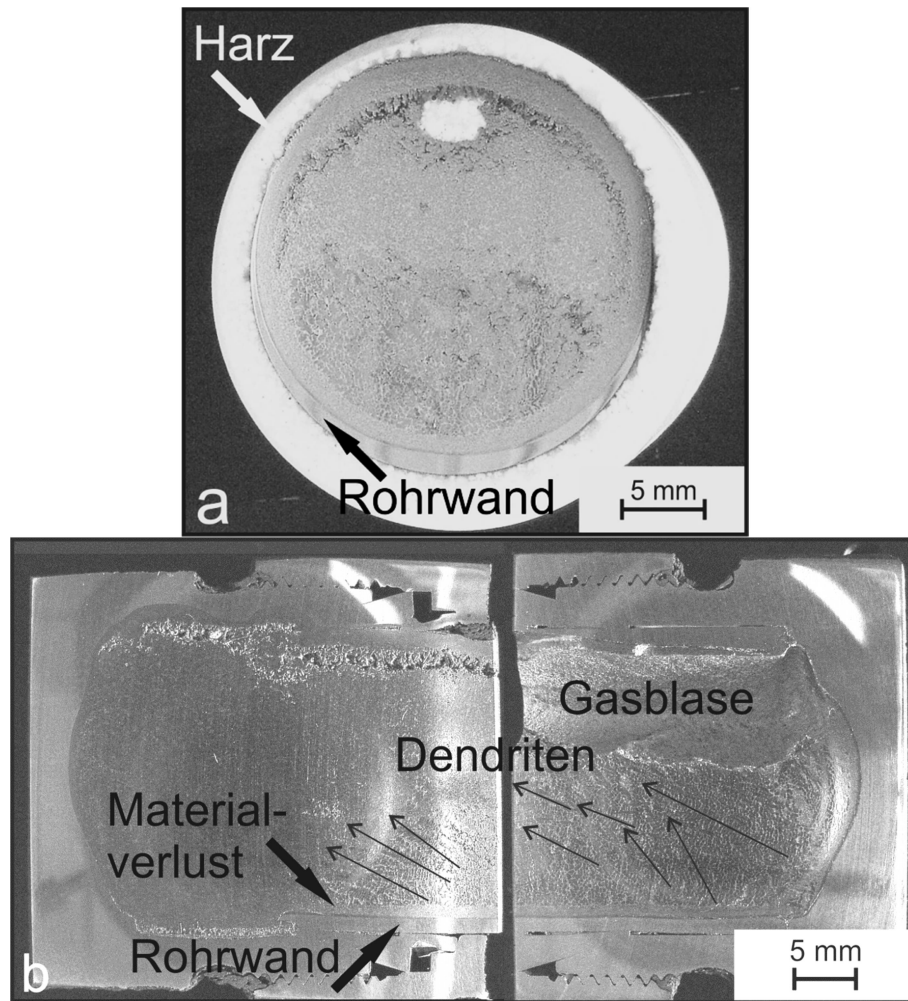


Abbildung 70: Rohrprobe aus 2.4663 nach 25 h Korrosionsdauer bei 1000 °C: (a) Querschliff von Sektor III (oben) und Sektor IV (unten), gekippt um 15 ° und (b) Längsschliff der Sektoren I, II (links) sowie V, VI (rechts). Die Dendriten und ihre Wachstumsrichtung sind mit Pfeilen markiert.

Abbildung 71 a zeigt von derselben Probe eine höhere Vergrößerung des Querschliffs in Sektor III, in dem die Rohrwand vollständig aufgezehrt ist. Sichtbar sind vielzählige Partikel mit unterschiedlichen Formen und verschiedenen Helligkeiten in der REM-Aufnahme. EDX-Analysen zeigen, dass die Partikel aus Cr, Fe und Mo mit variierenden Gehalten bestehen. Partikel mit etwa gleichen Gehalten an Cr, Fe und Mo erscheinen heller als solche, die hauptsächlich aus Cr bestehen. Der Raum zwischen den Partikeln ist mit erstarrtem Sn sowie Ni_3Sn_4 ausgefüllt, die in dem Gefügebild entsprechend durch hellere bzw. dunklere Bereiche wiedergegeben werden. Ni_3Sn_4 ist bei 1000 °C nicht stabil [51] und muss sich daher während der Abkühlung gebildet haben. An der Außenkante der Probe werden vereinzelt Oxide aus Al und Ti beobachtet, die nicht in der Abbildung 71 a gezeigt sind. Eine offensichtliche Oxidation des Sn wird nicht beobachtet.

Die Korrosionsprodukte aus Sektor IV sind in Abbildung 71 b dargestellt. Die Zone A entspricht dem erstarrten Sn und zeigt Querschnitte der bei geringer Vergrößerung beobachteten Dendriten. Anhand von EDX-Analysen werden die Dendriten als Ni_3Sn_4 identifiziert, wobei neben Ni noch geringe Gehalte weiterer Legierungselemente in dem gebildeten Ni_3Sn_4 gemessen werden. Die interdendritischen Bereiche zeigen eine zweipha-

sige Struktur bestehend aus Sn und Ni-haltigem Sn, was in dem Gefügebild mit helleren und dunkleren Bereichen entsprechend wiedergegeben wird. Der höchste Ni-Gehalt in der Schmelze entspricht dem von Ni_3Sn_4 .

Zone B in Abbildung 71 b ist der äußere und mittlere Teil der Korrosionsschicht, die sich während des Versuches bei 1000 °C gebildet hat. Sichtbar sind eckige Partikel, die aus Cr, Fe sowie Mo bestehen und mit zunehmendem Abstand von der Legierung größer werden. Der Fe-Anteil in den Partikeln beträgt bis zu 15 Masse-%, was deutlich höher ist als der Fe-Anteil der Legierung (Tabelle 3). Fe kann allerdings von den Verschlusskappen aus Stahl zu den Proben transportiert worden sein und sich in den Partikeln angereichert haben. Der Platz zwischen den eckigen Partikeln ist mit Sn und Ni_3Sn_4 gefüllt, was in der REM-Aufnahme entsprechend heller bzw. dunkler erscheint.

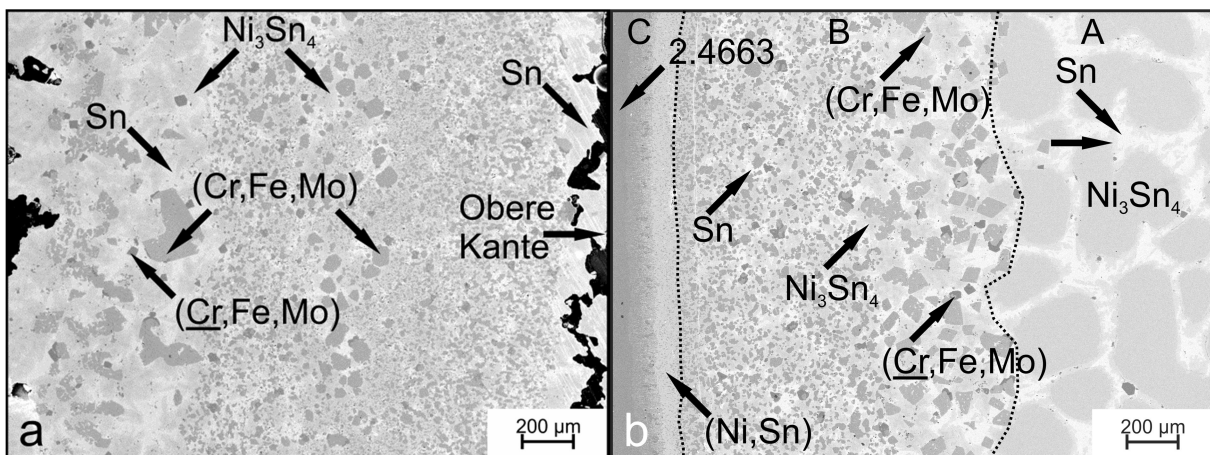


Abbildung 71: Gefügebilder der Legierung 2.4663 nach 25 h Versuchsdauer bei 1000 °C: (a) Korrosionsprodukte im Bereich der ehemaligen Rohrwand in Sektor III und (b) Bereich zwischen verbliebener Legierung (links) und ehemaliger Sn Schmelze (rechts im Bilde) in Sektor IV, wobei die eingezeichneten gepunkteten Linien als Trennlinien der Zonen A, B und C dienen.

Zone C in Abbildung 71 b zeigt den legierungsnahen Bereich der Korrosionsschicht und die unbeeinträchtigte Legierung. Deren Struktur und Verteilung der Legierungselemente bei höherer Vergrößerung sind in Abbildung 72 a bzw. b dargestellt. Der Übergang von Zone B zu C ist auf der rechten Seite von Abbildung 72 a dargestellt und besteht aus Ni sowie Sn. In dieser Ni-Sn-Matrix sind, verglichen mit Zone B, eine kleinere Anzahl der Partikel, welche unterschiedliche Gehalte von Cr, Fe und Mo enthalten, zu sehen. Die Dicke dieses Bereichs ändert sich mit steigender Versuchsdauer von 25 zu 100 h nicht. Das mit EDX gemessene Verhältnis des Ni-Gehalts zum Sn-Gehalt liegt zwischen den erwarteten Werten von Ni_3Sn_2 sowie Ni_3Sn_4 . Dies entspricht bei 1000 °C Versuchstemperatur dem Zweiphasengebiet von Ni_3Sn_2 und gesättigter Schmelze [51]. Es ist daher unklar, ob dieser Bereich bereits während der Haltephase als Ni_3Sn_2 fest war oder aus gesättigter Schmelze bestand, aus der sich während der Abkühlung Ni_3Sn_4 ausgeschieden hat. Der erste Fall impliziert, dass bei weiteren Korrosionsprozessen Feststoffdiffusion involviert gewesen wäre.

Direkt an der momentanen Oberfläche der Legierung hat die Korrosionsfront eine lamellare Struktur, wobei die Lamellen rechtwinklig zu der Korrosionsfront orientiert sind (Abbildung 72 a).

Das EDX-Mapping (Abbildung 72 b) zeigt, dass sich die Legierungselemente in dieser Struktur in unterschiedliche Phasen aufteilen. Ni ist hauptsächlich mit Sn vorzufinden. Nahe der Korrosionsfront sind nur vereinzelte Ni-Sn-Partikel und mit zunehmendem Abstand von der unbeeinträchtigten Legierung verändert sich die Struktur in die Ni-Sn-Matrix. Durch den Übergang von Ni in das Sn ist die Struktur an Ni verarmt und weist verhältnismäßig hohe Cr- sowie Mo-Gehalte auf. Diese Struktur wandelt sich in die, in der Ni-Sn-Schicht verteilten, Cr-, Fe- und Mo-haltigen Partikel. Der Fe-Gehalt ist jedoch in der erstarrten Schmelze erkennbar höher als in der Legierung. Dies unterstreicht, dass das Fe von den Verschlusskappen aus rostfreiem Stahl stammt und aus der Schmelze in die zunächst Cr- und Mo-haltigen Partikel übergeht.

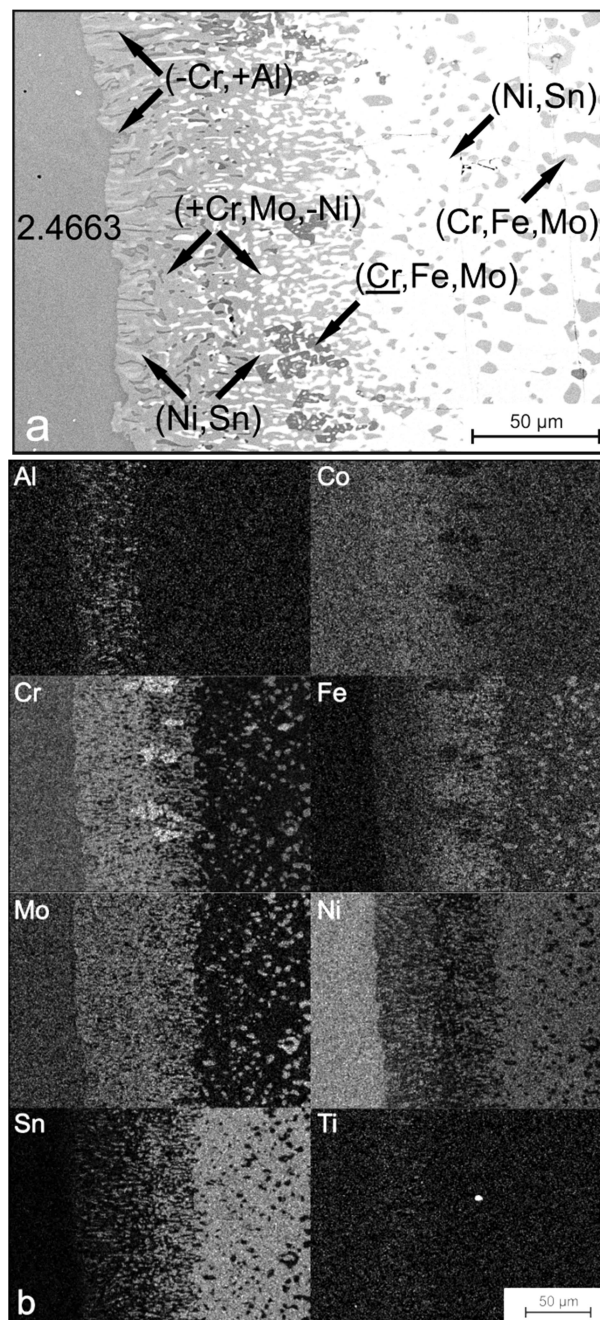


Abbildung 72: Gefügebilder der Legierung 2.4663 nach 25 h Versuchsdauer bei 1000 °C: (a) höhere Vergrößerung von Zone C, mit der Legierung sowie dem oberflächennahen Bereich der Korrosionsschicht und (b) Verteilung der Legierungselemente des Bereichs präsentiert in (a).

Al befindet sich in Phasen, die in der Nähe der unbeeinträchtigten Legierung zu sehen sind, im Vergleich zur Legierung, an Cr verarmt sind. Dies bedeutet zugleich, dass diese Phasen hauptsächlich aus Al und Ni bestehen, wonach sie Ni-Aluminide sein können. Das Legierungselement Co (Legierungsanteil 11,7 Masse-%, Tabelle 3) weist geringere Gehalte in Bereichen mit höheren Cr-Gehalten auf, zeigt aber ansonsten kein besonderes Verhalten in bestimmten Phasen anzureichern. Im Falle von Ti (Legierungsanteil 0,41 Masse-%, Tabelle 3) ist in der Struktur eine Anreicherung in Phasen nicht erkennbar. Die Probe aus 2.4650, die für 25 h bei 1000 °C korrodiert ist, zeigt ähnliche Mikrostrukturen wie die Proben von 2.4663. In der lamellaren Korrosionsfront in Sektor IV von 2.4650 befindet sich Ti, ähnlich wie Al bei 2.4663, in Phasen mit geringerem Cr-Gehalt. Diese Phasen könnten Ni-Titanide sein.

Unabhängig von der Art der beiden Ni-Basislegierungen, hat Sektor I von der Form her generell ähnliche Korrosionsstrukturen wie Sektor III, wohingegen die Sektoren II und VI ähnliche Strukturen wie Sektor IV haben. Bei 1000 °C Versuchstemperatur sind die Korrosionsschichten auf den Verschlüssen aus Stahl etwa halb so dick wie die Korrosionsschichten auf den Röhren der Ni-Basislegierungen. An dem oberen Verschluss aus Stahl sind Stannide eher Schichten und an dem unteren Verschluss vorwiegend als Partikel vorzufinden.

6.1.5 Korrosionsversuche an Zylinderproben aus 2.4663

Korrosionsversuche bei 700 °C in nicht gesättigtem Zinn

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde eine gesamte Probe aus 2.4663 aufgelöst und der Ni-Gehalt der Schmelze erhöht. Die Korrosionsschicht auf der ersten Zylinderprobe aus 2.4663, die für 3 h bei 700 °C in der Ni-haltigen Schmelze getestet wurde, ist in Abbildung 73 a dargestellt. Ein beträchtlicher Anteil des Probenmaterials ist konsumiert worden und die Korrosionsprodukte haben eine ähnliche Struktur wie die Kornstruktur der Legierung.

In der Mitte der Abbildung ist ein etwa 20 bis 40 µm breiter Spalt in der Korrosionsstruktur. Es ist möglich, dass sich der Spalt während der Abkühlung bildet. So schrumpft der verbliebene Probenradius, etwa 2650 µm, von 700 °C zu Raumtemperatur um etwa 27 µm [21]. Dabei kann die Probe auch den inneren Teil der Korrosionsstruktur bewegen, wohingegen die Verbindung innerhalb der Korrosionsstruktur offenbar zu schwach ist, um auch noch den äußeren Teil zu verschieben.

Mit zunehmendem Abstand von der unbeeinträchtigten Legierung löst sich die Korrosionsstruktur auf. Die dunkel abgebildeten Korrosionsprodukte, in den Bereichen der ehemaligen Körner, weisen wie bei den Rohrproben hohe Gehalte an Cr und Mo auf.

Im Falle der Bereiche, die den ehemaligen Korngrenzen entsprechen, dringt das Sn in die Korrosionsschicht ein. Ferner sind in diesen Bereichen Al- und Co-haltige Ausscheidungen zu sehen. Diese Ausscheidungen sind auch noch weiter entfernt von der unbeeinträchtigten Legierung vorhanden, wo die Cr- und Mo-haltigen Korrosionsprodukte nicht mehr existieren.

An der momentanen Probenoberfläche (Abbildung 73 b) wird, ähnlich wie in Sektor III der Rohrproben (Abbildung 67 a und b), eingedrungene Schmelze an den ehemaligen Korngrenzen und den heller dargestellten Gefügebestandteilen detektiert. Das Sn enthält unterschiedliche Ni-Gehalte, wobei die höchste Konzentration dem Ni-Sn Verhältnis von Ni_3Sn_4 entspricht. Ni-Stanniden in Form einer Schicht oder größerer Partikel werden allerdings nicht beobachtet.

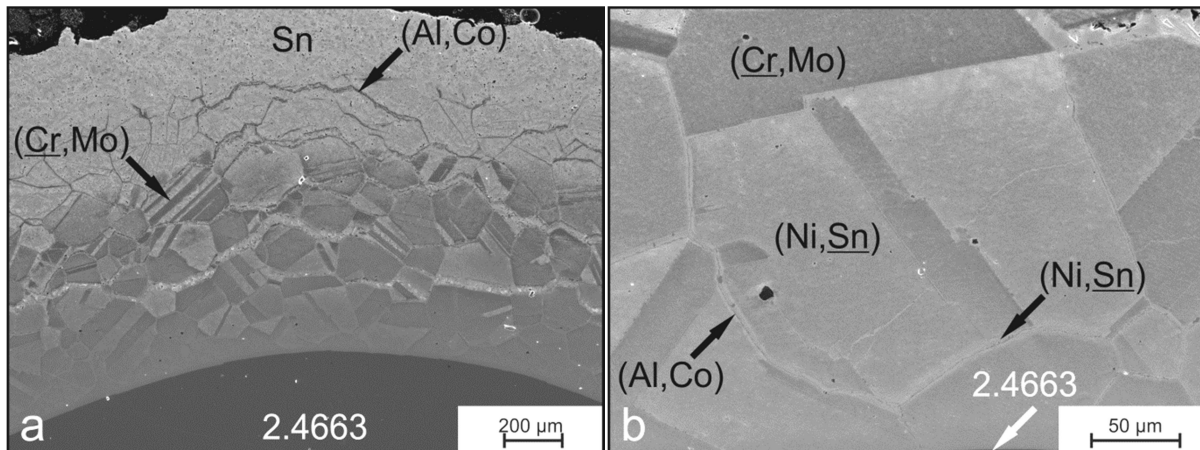


Abbildung 73: Korrosionsschicht auf der Zylinderprobe aus 2.4663 nach 3 h Versuchsdauer bei 700 °C in Ni-haltigen Sn bei (a) geringer Vergrößerung und (b) höherer Vergrößerung der momentanen Probenoberfläche.

Korrosionsversuche bei 700 °C in gesättigtem Zinn

Bevor die weiteren Proben der Versuchsreihe getestet wurden ist eine Ni-Platte in der Schmelze aufgelöst und so die Sättigung erreicht worden. Wie die Zylinderproben aus 1.4571 weisen die Zylinderproben aus 2.4663 nach dem Test drei unterschiedliche Bereiche auf: ohne Korrosion, Bereiche mit Stannidschichten sowie Bereiche mit signifikantem Materialkonsum in Form von Korrosionsgruben. Im Gegensatz zu den Stählen sind die Gruben auf einer Seite der Proben allerdings tiefer als auf der anderen. Dies trifft insbesondere bei den Proben mit längerer Versuchsdauer zu (Abbildung 74).

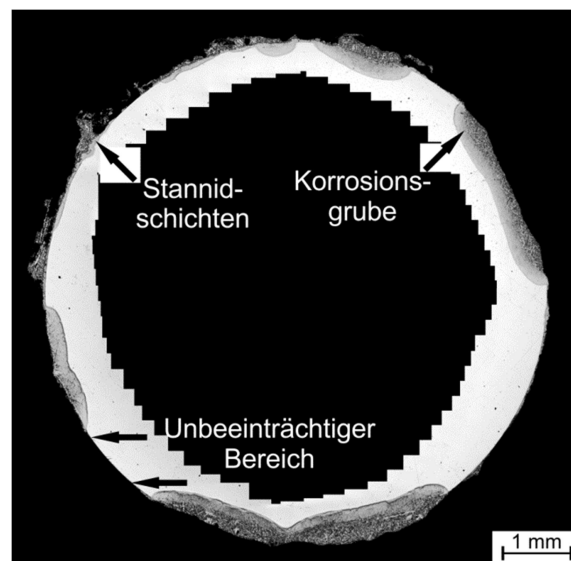


Abbildung 74: Umfang der Zylinderprobe aus 2.4663 nach 16 h bei 700 °C in Ni-gesättigtem Sn.

Der Rand einer Korrosionsgrube an der Probe, die für 16 h getestet wurde, ist in Abbildung 76 a dargestellt. Auf dem Bereich neben der Grube und teilweise auch über der Grube sind Stannidschichten aus Ni_3Sn_4 . Zusätzlich befindet sich ein heterogenes Gemenge zwischen der Ni_3Sn_4 -Schicht und der unbeeinträchtigten Probe. Auf Seiten der Korrosionsgrube weist die Ni_3Sn_4 -Schicht eine klare untere Kante auf. Solch eine klare Kante kann allerdings nur entstehen, wenn das Stannidwachstum durch eine entsprechende Form, wie eine Oberfläche, eingeschränkt wurde. Dies impliziert, dass die Ni_3Sn_4 -Schicht bereits existiert, bevor die Grube das Material unterhalb der Schicht konsumiert.

In der Korrosionsgrube gibt es nadelförmige Ausscheidungen und eine Schicht an der momentanen Probenoberfläche. Diese beiden Korrosionsprodukte bestehen aus Ni-haltigem Sn, wobei die höchste Konzentration dem Ni-Sn-Verhältnis von Ni_3Sn_4 entspricht. Im Falle der Nadeln ist der Ni-Gehalt in ihrem Zentrum am höchsten und nimmt mit den Kanten hin ab. Die Ni-Sn-Schicht reicht bis unter die Ni_3Sn_4 -Schicht und geht über in das heterogene Gemenge. Die schlechter löslichen Elemente, Cr und Mo, sind in kleinen Partikeln in der erstarrten Schmelze zu finden.

Weiter entfernt vom Grubenrand (Abbildung 76 b) existiert eine durchgängige Ni_3Sn_4 -Schicht an der momentanen Probenoberfläche. Unterhalb dieser Ni_3Sn_4 -Schicht ist ebenfalls das heterogene Gemenge vorhanden. Die Legierungselemente Cr und Mo werden hauptsächlich in den nadelförmigen Ausscheidungen und in kleinen Partikeln gefunden.

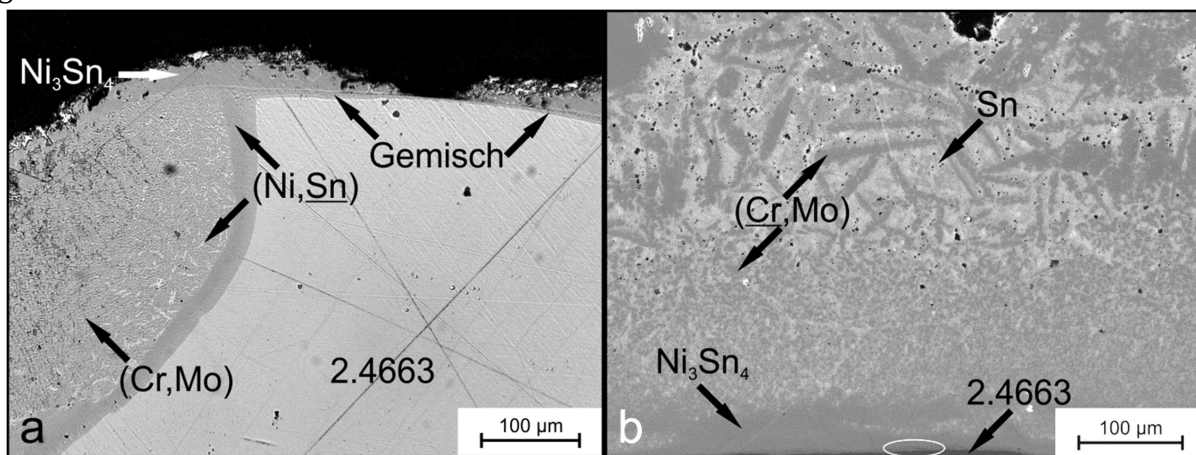
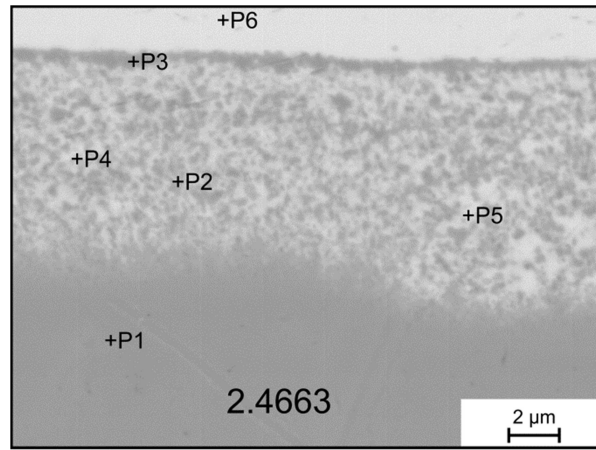


Abbildung 75: Querschliffe der Zylinderprobe aus 2.4663 nach 16 h bei 700 °C in Ni-gesättigtem Sn von (a) dem Rand einer Korrosionsgrube und (b) innerhalb einer Korrosionsgrube.



Messpunkt	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Ni	Sn	Ti
Ni-Basislegierung 2.4663								
P1	1,14	11,25	22,14	0,93	10,10	53,73	0,20	0,24
Gemenge								
P2	0,93	3,45	34,91	0,34	18,12	12,12	29,75	0,12
P3	0,11	1,59	51,89	0,31	14,05	7,37	24,47	0
P4	0,19	3,78	20,92	0,14	14,93	15,75	44,28	0
P5	0	3,72	15,59	0,26	9,04	19,07	52,12	0
Ni ₃ Sn ₄								
P6	0	4,17	0,61	0,15	0,26	24,56	70,19	0

Abbildung 76: Höhere Vergrößerung und Ergebnisse einer standardlosen EDX-Punktanalyse (Werte in Masse-%) der Punkte P1-P6 unterhalb der Ni₃Sn₄ Schicht von der Zylinderprobe aus 2.4663 nach 16 h bei 700 °C in Ni-gesättigtem Sn .

Eine Vergrößerung des heterogenen Gemenges mit der dazugehörigen EDX-Analyse ist in Abbildung 76 dargestellt. Die Ergebnisse der EDX-Analyse deuten darauf hin, dass die Bereiche mit dunkleren Kontrast (P2 und P3) im Vergleich zur Legierung (P1) vorwiegend einen höheren Cr- und Mo-Gehalt sowie einen deutlich reduzierten Ni-Gehalt haben. Die heller erscheinenden Bestandteile des Gemenges (P4 und P5) weisen besonders hohe Sn-Gehalte auf, wobei die Ni-Sn-Verhältnisse (26–74 und 27–73 Masse-%), wie im Falle der Ni₃Sn₄-Schicht (P6, 26–74 Masse-%), dem von Ni₃Sn₄ (etwa 28–72 bis 26–74 Masse-%, [51]) entsprechen.

Die beobachteten Durchmesserverluste der Proben sind in Abbildung 77 a eingezeichnet. Die Probe, die dem Ni-haltigem Sn ausgesetzt war, ist deutlich korrodiert und hat etwa 2700 µm an Durchmesser innerhalb der 3 h verloren. Im Vergleich dazu hat die Probe nach 3 h in gesättigtem Sn mit etwa 200 µm deutlich weniger verloren. Nach 48 h Versuchsdauer in gesättigtem Sn beträgt der durchschnittliche Durchmesserverlust etwa 810 µm. Die entsprechenden Radiusverluste in Abhängigkeit von der Versuchsdauer können annähernd mit der parabolischen Gleichung

$$\Delta r = \sqrt{9,099 \times 10^3 \times t - 5,2194 \times 10^4} \quad (75)$$

beschrieben werden, was als Linie in Abbildung 77 a eingezeichnet ist. Ferner nimmt mit der Versuchsdauer die Streuung der Datenpunkte, aufgrund von lokalem Grubenwachstum, zu.

Im Hinblick auf die Korrosionsprodukte ist die Korrosionsschicht auf der Probe, die für 3 h in Ni-haltigem Sn getestet wurde, etwa 600 bis 900 μm dick. Dies ist deutlich weniger als die Hälfte des Radiusverlustes, was auf einen effektiven Abtransport von Probenmaterial hinweist.

Im Falle der in der gesättigten Schmelze getesteten Proben sind die Schichtdicken der Ni_3Sn_4 -Schicht, die an der momentanen Probenoberfläche haftet, und des darunter befindlichen Gemenges in Abbildung 77 b dargestellt. Ersteres ist als die Summe der Schicht und des Gemenges eingezeichnet, um die Sichtbarkeit zu verbessern. Die Dicke des Gemenges nimmt mit der Versuchsdauer von 5 μm nach 3 h zu etwa 15 μm nach 48 h zu. Auch die Schichtdicke des Ni_3Sn_4 nimmt offenbar mit der Versuchsdauer, von 15 μm nach 3 h zu etwa 30 μm nach 48 h, zu, obwohl die Datenpunkte merklich streuen. Im Vergleich zu dem konsumierten Probenmaterial betragen die Schichtdicken generell weniger als ein Fünftel der Radiusverluste.

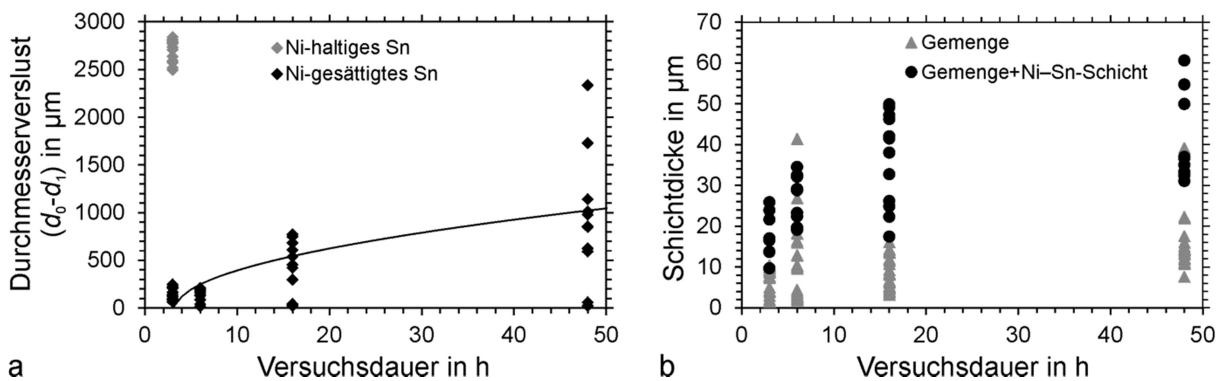


Abbildung 77: (a) Durchmesserverluste $(d_0 - d_1)$ und (b) Schichtdicken an den Zylinderproben aus 2.4663 nach den Versuchen bei 700 °C.

6.2 Analyse der Korrosionsprozesse

6.2.1 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Korrosion

Einfluss durch feste Oxide

Ein Einfluss durch feste Oxide, wie Cr- oder Fe-Cr-Mischoxide, auf die Korrosion an den Rohrproben ist nicht offensichtlich. Demnach haben sich entweder keine Oxide gebildet oder bereits auf den Innenoberflächen der Proben vorhandenen Oxide haben sich während des Versuches aufgelöst. Dafür muss allerdings der Sauerstoffgehalt in der Schmelze und der Gasblase unter die Stabilitätsgrenzen der Oxide reduziert worden sein. Möglicherweise wurde durch die Oxidation der Innenoberflächen an der Gasblase genügend Sauerstoff konsumiert und somit der Sauerstoffanteil gesenkt.

Im Falle der Versuche an Zylinderproben lag bei der dritten Versuchsreihe an Fe-Proben bei 500 °C oder bei dem Versuch an der Probe aus 1.4571 bei 500 °C für 5 h der Sauerstoffgehalt oberhalb des Stabilitätslimits von Fe_3O_4 . Die entsprechenden Proben waren vergleichsweise geringer bzw. nicht korrodiert. Dies bestätigt, dass der Sauerstoffgehalt

hoch genug war, damit Fe-Oxide stabilisiert werden oder sich auf den Proben bilden können. Die Oxidschichten sind zudem in der Lage, Korrosion durch flüssiges Sn zu verhindern.

Bei den restlichen Versuchen an Zylinderproben war der Sauerstoffgehalt unterhalb des Stabilitätslimits von Fe_3O_4 . Dabei erfolgt an den Eisenproben gleichmäßige Korrosion und an den Proben aus austenitischen Stahl und Ni-Basislegierung in Form von Gruben. Dies deutet darauf hin, dass auf den beiden letzteren stabilere Oxide, wie Cr_2O_3 , existiert und versagt haben müssen um lokal Korrosion zu ermöglichen.

Einfluss von Temperaturabweichungen

Weitere Unterschiede in den Korrosionsversuchen werden durch Abweichungen in der Versuchstemperatur hervorgerufen. So zeigten die Temperaturmessungen auf den Außenoberflächen der Rohrproben, dass in den analysierten Sektoren bei 500, 700 und 1000 °C nomineller Versuchstemperatur die tatsächliche Temperatur etwa 20, 15 bzw. 4 °C niedriger war.

Im Falle der Zylinderproben wich die Temperatur der Schmelze, aufgrund der Temperaturregelung, hingegen um höchstens ± 2 °C von der Solltemperatur ab. Die tieferen Temperaturen bei den Rohrproben haben zwar keinen Einfluss auf die Bildung der Stannidtypen, da die Abweichung der Temperatur noch im Stabilitätsbereich der entsprechenden Stannide [50,51] liegen. Tiefere Temperaturen bedeuten jedoch generell kleinere Korrosionsgeschwindigkeiten, u.a. aufgrund der geringeren Löslichkeit und Beweglichkeit der Elemente in der Schmelze.

Einfluss von induziertem Massetransfer

Im Hinblick auf die beobachteten Temperaturgradienten während des Haltens der Rohrproben, wird Massetransfer der gelösten Legierungselemente zwischen den Sektoren sowohl durch Diffusion als auch durch freie Konvektion als möglich erachtet. Bei der nominellen Versuchstemperatur von 500 °C werden in den Längsschnitten der Rohrproben allerdings keine Phänomene, die auf einen Stofftransport hinweisen können, beobachtet. Bei der Versuchstemperatur 1000 °C schränken hingegen der hohe Materialverlust und die Dendriten eine mögliche Bestimmung ein, ob in den entsprechenden Proben Stofftransport während der Haltephase erfolgte.

Bei der nominellen Versuchstemperatur von 700 °C sind in den Rohrproben aus Stahl FeSn-Partikel in den Sektoren V und VI beobachtet worden. Dies ist bemerkenswert, da die Sektoren V und VI in der Versuchsanordnung den höchsten Punkt darstellen, während des Haltens die geringsten Temperaturen aufweisen und FeSn eine höhere Dichte [137] als flüssiges Sn [138] hat. Ein Aufsteigen des FeSn kann somit nicht die Ursache sein.

Es ist allerdings denkbar, dass gelöstes Fe aus anderen Sektoren in die Sektoren V und VI transportiert wird und sich als FeSn wieder ausscheidet. Als möglicher Ursprung des Fe kann Sektor IV ausgeschlossen werden, da dort ebenfalls größere Stannidpartikel beobachtet werden. Daher sollte das wieder ausgeschiedene Fe aus den Sektoren I bis III, die während des Haltens höhere Temperaturen aufweisen, stammen.

Daraus folgt, dass der Transport von gelöstem Fe generell von den wärmeren zu den kühleren Sektoren sowie von tiefer zu hoher Lage erfolgt. Damit sind Diffusion und freie Konvektion gleichermaßen möglich.

Im Falle der Rohrproben aus Ni-Basislegierungen, die bei 700 °C getestet wurden, sind größere, nadelförmige Stannide in den Sektoren IV und VI als in den Sektoren I bis III beobachtet worden. Die größeren Nadeln sind zudem hauptsächlich in Querrichtung der Rohrprobe und die kleineren Nadeln eher unregelmäßig orientiert. Es wird angenommen, dass die großen Nadeln bei Versuchstemperatur wachsen und die kleinen sich während der Abkühlung ausscheiden. Ferner ist der Materialverbrauch in Sektor III höher als in Sektor IV.

Die Orientierung der großen Nadeln und der unterschiedliche Materialverlust implizieren, dass das gelöste Ni aus Sektor III entfernt und entlang des Temperaturgradienten in Querrichtung der Rohrprobe in die Sektoren IV und VI transportiert wird.

Der Stofftransport vermindert damit die chemische Aktivität des gelösten Ni in Sektor III und ermöglicht weitere lösungsbasierte Korrosion. Dahingegen wird die Schmelze in den Sektoren IV und VI durch das zusätzliche Ni gesättigt, was wiederum das Ausscheiden von Ni während des Haltens und das Wachstum der Ni_3Sn_4 -Nadeln in Richtung des Konzentrationsgradienten verursacht.

Somit erfolgt der Materialtransport bei den Rohrproben aus Ni-Basislegierungen wieder von den wärmeren zu den kühleren Sektoren. Jedoch liegen in diesem Fall die wärmeren Sektoren oberhalb der kühleren, sodass Stofftransport wahrscheinlich durch Diffusion erfolgt.

Rückblickend sollte der Stofftransport bei den Stahlproben vermutlich auch mittels Diffusion erfolgen. Generell ermöglicht die Bildung von Stanniden in der Schmelze das Wiederausscheiden gelöster Legierungselemente und damit weiteren Materialverbrauch, selbst bei einer nahezu gesättigten Schmelze.

In Bezug auf die Zylinderproben führen sowohl der Temperaturgradient als auch das Aufsteigen der Bläschen aus Ar/H₂ zu einer aufsteigenden Strömung. Damit wird Probenmaterial vom unteren zum oberen Teil der Probe transportiert. Falls dadurch die Schmelze lokal gesättigt wird, werden sich die gelösten Elemente auf der Probe ausscheiden.

Dies kann zu den Stannidschichten, die auf den geringer beeinträchtigten Bereichen der Stahl- und Ni-Basisproben beobachtet wurden, führen. Diese Schichten bilden sich offenbar früher als die Korrosionsgruben, da sie von letzteren untergraben werden und daher mitunter klare untere Kanten aufweisen.

Ähnliche Prozesse könnten auch in Sektor IV der Rohrproben aus Ni-Basislegierung erfolgt sein, da insbesondere dort die massiven Schichten ebenfalls eine klare Kante aufseiten des korrodierten Bereichs haben.

Im Hinblick auf die Abkühlung der Rohrproben, wurde bei der Temperaturmessung ein Temperaturgradient von den Sektoren II und VI zu den Sektoren III bis V beobachtet. Der Temperaturgradienten wird durch das dendritisch gewachsene Ni_3Sn_4 bestätigt, da

zum einen Ni_3Sn_4 bei 1000 °C nicht stabil ist [51] und sich nur während der Abkühlung gebildet haben kann und zum anderen weil die Dendriten entlang des Temperaturgradienten orientiert sind.

Einfluss der Sättigung

Einen signifikanten Einfluss auf die Korrosion hat schließlich das unterschiedliche Verhältnis von Probenoberfläche zu Zinnvolumen, wobei das Verhältnis der Rohrproben um etwa zwei Größenordnungen größer ist als von den Zylinderproben.

Bei 500 °C werden bei den Zylinderproben die Schmelzen bereits durch das konsumierte Material der ersten Proben in der Versuchsreihe gesättigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei den Rohrproben das verfügbare Sn, welches zwar immer frisch eingefüllt wird, aufgrund des hohen Verhältnisses ebenfalls und frühzeitig gesättigt sein wird. Demnach wurden die Rohrproben primär in Sn, das mit dem Basislegierungselement gesättigt ist, getestet.

Der Einfluss der Sättigung der Schmelze auf die Korrosion wurde mit den Versuchen an Zylinderproben, insbesondere denen aus Fe, untersucht. Generell weisen die Proben, die der gesättigten Schmelze ausgesetzt waren, vergleichsweise geringere Durchmesserverluste und dickere Stannidschichten auf. Letztere erscheinen zudem massiver und bilden sich früher.

Durch die Sättigung wird der chemische Aktivitätsgradient von der momentanen Probenoberfläche in den Rest der Schmelze reduziert. Infolgedessen vermindert sich der Stofftransport gelöster Legierungselemente von der Probenoberfläche in den Rest der Schmelze per Diffusion und damit auch die Korrosionsgeschwindigkeit. Wird weiteres Probenmaterial konsumiert, aber nicht abtransportiert, wird die Schmelze nahe der Probe gesättigt und Stannide bilden sich. Es ist ferner unwahrscheinlich, dass sich die Stannide wieder auflösen wenn die Schmelze gesättigt und der Gradient der chemischen Aktivität reduziert ist. Dies trägt dazu bei, dass die Stannidschichten in der gesättigten Schmelze dicker als in der ungesättigten sind.

Ob die Schmelze während eines Versuches gesättigt oder nicht gesättigt war lässt sich zum einen an der Menge an konsumiertem Probenmaterial und der Löslichkeit berechnen und zum anderen anhand des Verhältnisses von Stannidschichtdicke zu Materialverlust ermitteln.

Insbesondere bei den Zylinderproben aus Reineisen war das Verhältnis für nicht gesättigtes Sn $\lesssim 1$ und für gesättigtes $\gtrsim 1$. Das Verhältnis bestätigt damit, falls keine signifikante Menge an Schichtsegmenten abplatzt, dass in ungesättigten Schmelzen Probenmaterial gelöst und entfernt wird, wohingegen in gesättigten Schmelzen Schichtwachstum dominiert.

Da in den gesättigten Schmelzen auch weiterhin Probenmaterial mit der Versuchsdauer verbraucht wird, erfolgt offenbar Korrosion durch Schichtwachstum in die Proben.

Im Falle der austenitischen Stähle und der Ni-Basislegierungen ist das Verhältnis von Stannidschichtdicke zu Materialverlust hingegen hauptsächlich ≤ 1 . Speziell im Hinblick

auf die Proben aus Stahl impliziert solch ein Verhältnis, dass trotz einer in Fe-gesättigten Schmelze Korrosion primär über Lösung erfolgt. Dies korreliert insbesondere mit den nicht durchgängigen Fe-Stannidschichten in den Korrosionsgruben der Zylinderproben. Ferner ist das Verhältnis bei 700 °C Versuchstemperatur kleiner als bei 500 °C und das der Zylinderproben kleiner als das der Rohrproben.

Solch eine Abhängigkeit von Temperatur und Schmelzvolumen deutet ebenfalls darauf hin, dass die Korrosion von austenitischen Stählen in Fe-gesättigtem Sn weiterhin durch die Löslichkeit eines Legierungselements bzw. der Kapazität der Schmelze dafür beeinflusst wird. Dafür kommt speziell das gut lösliche Ni in Betracht. Dessen Gehalt war in den Korrosionsschichten zudem deutlich geringer als in den Legierungen was darauf hindeutet, dass das Ni gelöst und selektiv entfernt wurde.

Wie unterschiedlich die Tendenz für Sättigung von Fe und Ni ist, kann mithilfe des Verhältnisses von exponierter Probenoberfläche zu Flüssigmetallvolumen veranschaulicht werden (Abschnitt 5.3.2). Für die jeweilige Tendenz wird das Verhältnis aus exponierter Probenoberfläche zu verfügbarem Sn-Volumen, multipliziert mit der Löslichkeit (Tabelle 1) des Legierungselements, gebildet. Größere Verhältnisse implizieren eine höhere Anfälligkeit für Sättigung.

Für die Zylinderproben ergibt sich somit bei 500 und 700 °C für Ni ein Wert von 6,41 bzw. 1,28 cm⁻¹. Im Falle von Fe ist der Wert mit 12,82 bzw. 6,41 cm⁻¹ deutlich größer. Dies stützt die Vermutung, dass trotz einer in Fe-gesättigten Schmelze Ni noch weiterhin gelöst werden kann. Der Unterschied verstärkt sich mit der Temperatur, da die Löslichkeit von Ni stärker zunimmt als von Fe (Tabelle 1).

Im Vergleich dazu beträgt bei den Rohrproben, z.B. aus 1.4571, das Verhältnis von exponierter Probenoberfläche zu Flüssigmetallvolumen und Löslichkeit bei 500 und 700 °C für Ni 210 bzw. 42 cm⁻¹ und für Fe 420 bzw. 210 cm⁻¹. Auch bei diesen Proben ist die Tendenz zur Sättigung bei Fe höher als bei Ni. Zusätzlich ist das Verhältnis deutlich größer als bei den Zylinderproben, was die Annahme der frühen Sättigung bekräftigt.

Insgesamt folgt aus dieser Betrachtung, dass das selektive Lösen und Entfernen von Ni die Korrosion von austenitischen Stählen in Fe-gesättigtem Sn dominiert. Die Tendenz der Korrosionssysteme zur Ni-Sättigung führt demnach auch dazu, dass in einer Fe-gesättigten Schmelze bei demselben Werkstoff unterschiedliche Materialverluste und Korrosionsstrukturen bei Rohr- und Zylinderproben entstehen.

Der Unterschied im Materialverlust ist anscheinend jedoch nicht proportional zu der Tendenz für Ni-Sättigung. So beträgt bei 700 °C der Radiusverlust der Zylinderproben aus 1.4571 nach 72 h etwa das 4-fache des Wandstärkenverlustes der Rohrproben nach 50 und 100 h aber die Tendenz für Ni-Sättigung bei den Zylinderproben ist etwa 33-mal kleiner als bei den Rohrproben.

Im Hinblick auf die restlichen Legierungselemente, führt deren vergleichsweise geringere Löslichkeit zu einem kleineren chemischen Aktivitätsgradient sowie geringerem Stofftransport und damit zu der Sättigung der probennahen Schmelze mit diesen Elementen. Im Falle von Fe entstehen, wie bei den Reineisenproben, Stannidschichten. Au-

ßerdem erfolgt ebenfalls weiterer Konsum von Probenmaterial, wonach die Schichten auch in die Proben wachsen.

Im Vergleich zu den Stählen werden die Proben aus den Ni-Basislegierungen bei 700 °C wegen des höheren Ni-Gehalts deutlich stärker korrodiert, wobei der höhere Ni-Gehalt auch zu einer schnelleren Sättigung der Schmelze mit Ni führen wird. Aufgrund des höheren chemischen Aktivitätsgradienten von Ni in der Schmelze ist die Neigung zur Stannidschichtbildung jedoch geringer als bei Fe. Daher entstehen in den Rohrproben aus Ni-Basislegierung vermutlich die vielen Stannidpartikel in der Schmelze. Sollten allerdings durchgängige Stannidschichten existieren, wie in Sektor IV der Rohrproben oder teilweise über den Korrosionsgruben der Zylinderproben, werden sie den Kontakt der Schmelze zur momentanen Probenoberfläche und somit auch den Stofftransport im flüssigen Sn behindern. Letzteres könnte die Korrosion reduzieren.

Im Falle der in Ni-gesättigtem Sn getesteten Zylinderproben sind jedoch nicht nur Stannidschichten sondern auch Korrosionsgruben vorhanden. Auch das Verhältnis von Stannidschichtdicke zu Radiusverlust ist kleiner als 1, was trotz der Sättigung in Ni Korrosion über Lösung impliziert und daher genauerer Betrachtung benötigt. Bei diesen Proben wurde Materialverbrauch hauptsächlich auf einer Seite der Probe beobachtet und gemessen.

Der unterschiedliche Materialverbrauch könnte daher durch die lokale Strömung des Ar/H₂-Stroms verursacht werden. Möglicherweise transportiert die Strömung genügend Ni ab, sodass Materialverbrauch und Korrosionsstrukturen wie in einer nicht gesättigten Schmelze entstehen. Auf der anderen Seite der Probe ist der Einfluss der Strömung deutlich geringer, wodurch die Korrosionsmechanismen durch die Sättigung der Schmelze bestimmt werden.

Im Rückblick auf die Zylinderproben aus Stahl und der Ni-Basislegierung, welche in Ni-haltigem Sn getestet wurde, waren solch signifikanten Unterschiede nicht vorhanden. Daraus folgt, dass der Einfluss der Strömung auf die Entfernung von Ni, im Vergleich zu einer in Ni ungesättigten Schmelze, geringer ist.

6.2.2 Selektives Entfernen von Nickel

Wie im vorherigen Abschnitt dargelegt wurde, dominiert Ni, aufgrund seiner Löslichkeit, die Korrosion von austenitischen Stählen und Ni-Basislegierungen. Die korrodierten Bereiche waren meist an Ni verarmt, da das Ni offenbar selektiv auf das flüssige Sn übergegangen ist. Es gilt daher zu klären wie das Ni entfernt wurde und wie sich dessen Entfernung auf die Korrosionsprozesse auswirkt.

Im Falle der Zylinderproben aus 1.4571 wurde gefolgert, dass in den Grübchen das flüssige Sn während des Haltens direkten Kontakt zur Legierung hat. Ferner wurde in der Legierung nahe der Korrosionsfront kein Konzentrationsgradient der Legierungselemente beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass sich die Legierungselemente nicht selektiv in der Schmelze gelöst haben [39].

Nach der nicht-selektiven Auflösung wird speziell Ni in der Schmelze von der Korrosionsfront entfernt. Die Elemente mit geringerer Löslichkeit, Cr, Fe und insbesondere Mo und Si [139], scheiden sich zunächst wieder aus, was zur Bildung des Netzwerkes und

der Fe-Stannide führt. In dem Netzwerk wieder ausgeschiedenes Fe fehlt für die Bildung von dichten Stannidschichten.

Auf den geringer korrodierten Bereichen der Zylinderproben aus 1.4571 und besonders im Falle der Rohrproben aus 1.4301 und 1.4571 wurden hingegen massive durchgängige Fe-Stannidschichten beobachtet. Diese Schichten verhindern wahrscheinlich den direkten Kontakt zwischen flüssigem Sn und Stahl. Der Übergang von Ni in die Schmelze muss demnach über Feststoffdiffusion durch das Stannid erfolgen. In Bezug auf die Ni-verarmte Struktur, die insbesondere in den Rohrproben bei der Versuchstemperatur 700 °C zwischen dem unbeeinträchtigten Stahl und der FeSn-Schicht zu sehen ist, wurden Sn-haltige Komponenten beobachtet, die sogar in Kontakt mit dem unbeeinträchtigten Stahl sind. Diese Komponenten können FeSn sein.

Das FeSn würde somit in die verarmte Zone eindringen, wodurch die FeSn-Schicht im direkten Kontakt mit der unbeeinträchtigten Legierung steht. Ni kann damit zunächst von der Legierung in das FeSn und von dem FeSn in die Schmelze übergehen.

Die Entfernung des Ni aus dem Stahl destabilisiert die austenitische Phase und führt zur Transformation in die ferritische oder auch andere Phasen wie die σ -Phase. Diese Phasen sind die zweite Komponente der Ni-verarmten Struktur. Ferner ändert sich die Dicke der Ni-verarmten Struktur während der analysierten Versuchsdauern und zunehmenden Materialverbrauchs nicht signifikant.

Daraus folgt, dass Ni schneller durch das FeSn diffundiert, als die Transformation von Austenit zu Ferrit sowie die Bildung der FeSn-Schicht erfolgen. Die schnelle Ni-Diffusion kann daher auch der Grund für den deutlichen Abfall des Ni-Gehalts an der Grenzfläche Stahl/Ni-verarmte Struktur sein. Als zweite Phase bleiben die anderen Hauptlegierungselemente, wie Cr, Fe und Mo, zurück.

Durch weitere Degradierung der Ni-verarmten Struktur können aus der zweiten Komponente die einzelnen Cr-, Fe- und Mo-haltigen Partikel entstehen. Fe kann aus den Partikeln durch das wachsende FeSn verbraucht werden, wonach hauptsächlich Cr und Mo in den Partikeln verbleiben. Mo wird möglicherweise aufgrund seiner geringen Löslichkeit in flüssigem Sn nicht aus den Partikeln entfernt, obwohl es Stannide bilden könnte [19]. Im Falle von Cr ist dessen Löslichkeit zwar ähnlich zu Fe (Tabelle 1), bildet jedoch keine Stannide. Des Weiteren ist es möglich, dass die Diffusion von Cr und Mo durch FeSn sehr gering ist.

Die Bildung von Partikeln aus schlechter löslichen Elementen deutet darauf hin, dass die Elemente in größerer Menge verfügbar waren, ähnlich wie bei der Bildung des Netzwerkes in den Zylinderproben. Da die Tendenz zur Ni-Sättigung bei den Rohrproben allerdings höher ist bilden sich nur Partikel und kein Netzwerk.

Im Vergleich dazu wurde bei 500 °C Versuchstemperatur bei beiden Probentypen weder Ni in den durchgängigen FeSn₂-Schichten detektiert, noch eine zusätzliche verarmte Struktur unter der Stannidschicht beobachtet. Da bei den Zylinderproben bei beiden Versuchstemperaturen Korrosionsgruben entstanden sind, bildet sich die Ni-verarmte Struktur vermutlich nicht bei 500 °C aufgrund vergleichsweise langsamerer thermisch aktivierter Prozesse, wie der Diffusion von Ni durch die Fe-Stannidschicht.

Im Falle der Rohrproben aus Ni-Basislegierungen, die bei 1000 °C getestet wurden, kann der mögliche Mechanismus des selektiven Entfernens von Ni, aufgrund des vollständigen Verbrauchs der Rohrwand in Sektor III, nur an dem verbliebenen Probenstück in Sektor IV ermittelt werden. Der Mechanismus wird dabei abhängig von dem Zustand der Ni-Sn-Matrix, neben der lamellaren Korrosionsfront, sein.

Es geht allerdings nicht aus den Ergebnissen hervor ob die Matrix während des Versuches flüssig oder fest war. Daher wird die Tendenz zur Schichtbildung anhand des Verhältnisses aus exponierter Probenoberfläche zu verfügbarem Flüssigmetallvolumen und der Löslichkeit von Ni in Sn bei 1000 °C (Tabelle 1) abgeschätzt. Für eine Rohrprobe aus 2.4663 ergibt sich somit ohne die Verschlusskappen ein Verhältnis von $6,32 \text{ cm}^{-1}$ bei 1000 °C und bei 700 °C von 24 cm^{-1} . Da das Verhältnis bei 1000 °C deutlich kleiner ist als bei 700 °C wird auch die Neigung zur Stannidbildung geringer sein. Damit ist es wahrscheinlicher als bei 700 °C, dass die Schmelze in direktem Kontakt zu der Legierung stand.

Andererseits sind in Sektor IV, unabhängig von der Versuchsdauer, noch Probenreste vorhanden. Für diesen Fall ist es denkbar, dass durchgängige, dichte Stannidschichten den Kontakt zwischen Schmelze und der Legierung verringert und damit den Materialverbrauch reduziert haben. Da es weiterhin nicht eindeutig ist, in welchen Zustand die Ni-Sn-Matrix während des Versuches war, werden beide Möglichkeiten betrachtet.

Sollte die Matrix festes Ni_3Sn_2 gewesen sein, muss Feststoffdiffusion von Ni durch die Schicht zu der Schmelze involviert gewesen sein, d.h. die Trennung der Legierungselemente würde ähnlich erfolgen, wie es für die durchgängigen FeSn-Stannidschichten an den Stahlproben bei 700 °C beschrieben wurde.

War die Ni-Sn-Struktur auf Versuchstemperatur hingegen flüssig, wäre die lamellare Struktur in direktem Kontakt zu dem flüssigen Sn. Die Ni- und Sn-reichen Komponenten in der lamellaren Struktur könnten damit eingedrungene Schmelze mit Ni sein. Da unterhalb der momentanen Probenoberfläche kein Ni-Gradient gemessen wird, impliziert es, dass die Legierungselemente nicht selektiv gelöst werden.

Das gelöste Ni wird selektiv entfernt, wohingegen die schlechter löslichen Elemente, insbesondere Cr und Mo, sich wieder ausscheiden und die einzelnen Partikel bilden. Die unterschiedlichen Größen der Partikel können, zusätzlich zu der Fe-Aufnahme aus der Schmelze, durch Stoffströme zwischen den Partikeln verursacht werden, wodurch größere Partikel auf Kosten der kleineren Partikeln wachsen und insgesamt die Grenzflächenenergie des Systems verringert wird (Ostwald-Reifung).

Die Zunahme der Partikelgröße mit steigendem Abstand von der momentanen Materialoberfläche impliziert ebenfalls, dass die Schmelze an diesen Legierungselementen primär gesättigt ist, sodass sich die Elemente hauptsächlich in den Partikeln ansammeln und nicht auf das Volumen der Schmelze übergehen.

Bei 700 °C Versuchstemperatur sind die korrodierten Bereiche von den Rohrproben aus 2.4650 und 2.4663 in Sektor III sowie von der Zylinderprobe aus 2.4663, die in ungesättigtem Sn getestet wurde, von der Schmelze durchdrungen, sodass die Proben in direktem Kontakt zu der Schmelze stehen können. Somit ist sowohl nicht-selektives Lösen der Legierungselemente, als auch selektives Lösen von Ni möglich. Da in den Proben unter-

halb der momentanen Probenoberfläche kein Ni-Gradient gemessen wird, ist davon auszugehen, dass nicht-selektives Lösen der Legierungselemente, selektive Entfernung des gelösten Ni und Wiederausscheiden der schlecht löslichen Legierungselemente erfolgt.

Die Ähnlichkeit der korrodierten Bereiche mit den Körnern der Ni-Basislegierung und die feinen Substrukturen weisen darauf hin, dass die Auflösung und Wiederausscheidung der Elemente hauptsächlich im Nahbereich erfolgt. Die Korngrenzen werden hingegen nicht nachgebildet, da sich dort das eingedrungene Sn ansammelt. Entlang der ehemaligen Korngrenzen kann weitere Schmelze in den korrodierten Bereich eindringen und in der Gegenrichtung können die löslichen Elemente aus dem Korrosionsbereich diffundieren, sollte die Trennung der Legierungselemente in dem Korrosionsbereich und insbesondere in den ehemaligen Körnern mit der Versuchsdauer weiter fortschreiten.

Im Falle von Al, Co und Ti führt die Entfernung aus den ehemaligen Körnern in die Bereiche mit dem eingedrungenen Sn, die den einstigen Korngrenzen entsprechen, zu einer Anreicherung. Aus den Anreicherungen können sich in Verbindung mit Co Alumini-
de [140] bzw. Titanide [141] bilden. Diese sind offenbar stabil gegenüber der Schmelze, da sie auch noch deutlich weiter entfernt von der Korrosionsfront der Zylinderprobe beobachtet wurden.

Die Cr- und Mo-haltigen Korrosionsprodukte in den korrodierten Bereichen, die mit zunehmender Entfernung von der Korrosionsfront gröber erscheinen, implizieren, dass die schlechter löslichen Elemente hauptsächlich im korrodierten Bereich verbleiben und nicht signifikant in der Schmelze gelöst werden. Der Unterschied in der Partikelgröße kann, wie bei den bei 1000 °C getesteten Proben, durch Ostwald-Reifung verursacht worden sein.

In Sektor IV der Rohrproben aus 2.4650 und 2.4663, die bei 700 °C getestet wurden, hatten sich hingegen, aufgrund des Ni-Stofftransports aus anderen Sektoren, auf den korrodierten Bereichen zur Schmelze hin durchgängige Stannidschichten gebildet. Die Stannidschichten behindern vermutlich den Übergang in das Volumen der Schmelze, wodurch die in den korrodierten Bereich der Rohrproben eingedrungene Schmelze eingeschlossen wird.

In der eingedrungenen Schmelze gelöstes Ni kann sich auf der Innenseite der Stannidschicht ablagern, was zum Einwärtswachsen der Schicht führt. Wenn jedoch Ni weiterhin aus der Legierung in die eingeschlossene Schmelze übergeht, sollte Letztere gesättigt werden und sich Ni_3Sn_4 bilden. Dies kann u.a. die Ursache für das bandförmige Ni_3Sn_4 , das nahe der momentanen Oberfläche der Rohrproben die legierungsähnliche Struktur des korrodierten Bereichs unterbricht, sein.

Es stellt sich dabei die Frage, wieso das Ni_3Sn_4 nicht direkt an der Korrosionsfront, d.h. an der Ni-Quelle, zu finden ist, sondern von der unbeeinträchtigten Legierung noch durch ein Gemenge aus Cr- und Mo-haltigen Phasen sowie Ni_3Sn_4 getrennt ist. Auch im Falle der Zylinderproben aus 2.4663, die in gesättigtem Sn getestet wurden, ist zwischen den durchgängigen Stannidschichten und der Korrosionsfront ein Gemenge aus Ni_3Sn_4 sowie Cr- und Mo-haltige Phasen vorhanden. Dabei nehmen die Materialverluste mit der Versuchsdauer weiter zu und ebenso die Dicke des Gemenges an den Zylinderproben.

Ferner weist das bandförmige Stannid in den Rohrproben nach 50 h eine heterogene Struktur auf.

Daraus folgt, dass sowohl die Korrosion als auch der Übergang von Ni in Sn-haltige Phasen fortschreitet. Es ist somit möglich, dass sich das Ni_3Sn_4 zunächst an der momentanen Probenoberfläche bildet, mit längerer Versuchsdauer sich die Legierung an der Korrosionsfront entmischt und somit das Gemenge aus Ni_3Sn_4 und Cr- und Mo-haltigen Phasen unterhalb der Ni_3Sn_4 -Schicht erzeugt. Dazu muss Sn die Korrosionsfront erreichen, was über Feststoffdiffusion erfolgen kann.

6.2.3 Wachstum von Stannidschichten

Insbesondere bei den Zylinderproben aus Eisen und Rohrproben aus den Stählen wurde Wachstum von Stannidschichten bei fortschreitendem Materialverlust beobachtet. Demnach wachsen die Schichten in die Proben.

Im Falle der Proben aus Eisen hat das FeSn_2 , nach den Versuchen bei 500 °C, eine kolumnare Struktur wie in der technischen Literatur nach Versuchen an Reineisen in flüssigem Sn bei 500 °C [55,56]. In Hinblick auf das FeSn , nach den Versuchen bei 700 °C, stimmt dessen kolumnare Struktur ebenfalls mit Berichten in der technischen Literatur überein [61]. Im Falle der Proben aus austenitischen Stählen weisen die durchgängigen FeSn_2 -Stannidschichten blockförmige Strukturen, wie Stannidschichten auf einer binären Fe-Ni-Legierung mit 40,8 Atom-% Ni-Gehalt nach Versuchen bei 270 °C in flüssigem Sn [60], auf.

Zusätzlich wurde nach den Versuchen bei 500 °C an Eisen und den Stählen besonders zwischen den dichten FeSn_2 -Schichten und dem Probenmaterial Fe-reichere FeSn -Schichten beobachtet.

Bei 500 °C Versuchstemperatur ist allerdings das FeSn_2 und bei 700 °C das FeSn das Fe-Stannid [50] bzw. Ni_3Sn_4 das Ni-Stannid [51] im Gleichgewicht mit dem gesättigten Sn. Durch diese Stannide diffundiert Sn schneller als Fe [61] bzw. Ni [61], was zwar das Einwärtswachsen der Schichten in die Werkstoffe bestätigt aber der Bildung von Fe-reicheren Stanniden widerspricht. Des Weiteren stellt sich die Frage, wieso von den Fe- und den Ni-Stannidschichten Partikel oder Nadeln in die Schmelze wachsen, wenn die Schichten hauptsächlich in die Werkstoffe wachsen.

Das Wachstum der Stannide in die Werkstoffe wird zu Spannungen an der Grenzfläche Werkstoff/Stannid führen, falls das Volumen des gebildeten Stannides größer ist als das Volumen des verbrauchten Materials. Das Verhältnis der molaren Volumina von Stannid zu Metall kann mithilfe des Pilling-Bedworth-Verhältnisses (*PBV*, Gleichung 22) bestimmt werden. Auf Basis der Massendichten aus der technischen Literatur für Fe- [137] und Ni-Stannide [54] sowie physikalischen Daten der jeweiligen Elemente [130] entsprechen die berechneten *PBV* für FeSn/Fe 3,06, für FeSn_2/Fe 4,82, für $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{Ni}$ 2,29 und für $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}$ 3,82. Dies bedeutet speziell für die Bildung von FeSn_2 auf reinem Fe eine fast 5-fache Volumenzunahme. Diese Volumenzunahme spiegelt sich im Rahmen der Versuche an Fe-Proben bei 500 °C in gesättigtem Sn, bei denen die Stannidschichten bis etwa fünfmal so dick waren wie die Radiusverluste, wieder.

Im Falle der Stähle wird die Masse, aufgrund des selektiven Entfernens von Ni, bereits um etwa 10 % reduziert und durch die Destabilisierung des Austenits die Dichte verringert. Dadurch entspricht das *PBV* von Stannid/austenitischer Stahl etwa dem von Stannid/Fe.

Durch die Volumendifferenz zwischen Probe und Stannid entstehen mechanische Spannungen, welche die Bildung von neuem Stannid an der Grenzfläche Werkstoff/Stannid behindern. Dabei muss die chemische Reaktion zusätzliche mechanische Arbeit aufbringen, um neues Stannid an der Grenzfläche einzubringen. Dadurch geht ein Teil der freien Bildungsenergie für die Erzeugung von mechanischen Spannungen verloren.

Dies kann sogar dazu führen, dass das einwärts diffundierende Sn nicht mehr verbraucht wird und sich in der Schicht ansammelt, wodurch der Gradient der chemischen Aktivität reduziert wird. Des Weiteren würden Fe bzw. Ni nicht mehr aus dem Werkstoff in die Schichten wechseln.

Jedoch diffundieren Fe und Ni zur selben Zeit von der Grenzfläche Werkstoff/Stannid zu der Schmelze, wie Sn einwärts diffundiert. Durch den Stofftransfer werden nicht nur die Spannungen an der Grenzfläche verringert, was weiteres Stannidwachstum an der Grenzfläche Werkstoff/Stannid ermöglicht, sondern führt ebenfalls zu externem Stannidwachstum an der Grenzfläche Stannid/Schmelze, trotz der unterschiedlich schnellen Diffusion der Bestandteile der Stannidschicht.

Wird Fe oder Ni an der Grenzfläche Stannid/Schmelze verbraucht, entweder aufgrund von Lösung in die Schmelze oder als externes Stannidpartikel, ist die Stannidschicht imstande, in den Werkstoff zu wachsen. Dieser Mechanismus des Schichtwachstums wurde bereits in der technischen Literatur für einwärts wachsende Oxidschichten diskutiert [74].

Die Form und Orientierung der in die Schmelze wachsenden Stannide kann durch die Diffusion von Fe oder Ni entlang der Stannidoberflächen [57], energetisch günstige Kristallorientierungen [56] oder auch Konzentrationsgradienten entstehen.

Dieser Mechanismus kann ebenfalls zu der Bildung des Fe-reicheren Stannids FeSn zwischen dem FeSn₂ und dem Probenmaterial geführt haben. Da das *PBV* von FeSn geringer ist als von FeSn₂, kann die Bildung von FeSn günstiger sein, weil dadurch die Volumendifferenz und damit auch die mechanischen Spannung zwischen Werkstoff und FeSn₂-Schicht schrittweise reduziert werden. Zusätzlich kann die größere freie Bildungsenergie von FeSn gegenüber FeSn₂ [142] und die geringere benötigte Menge an Sn die Bildung von Ersteren begünstigen.

Die mechanischen Spannungen in den Schichten könnten auch zum Abplatzen von Schichtsegmenten führen. Insbesondere im Hinblick auf die Zylinderprobe aus Eisen, die für 45 h bei 500 °C getestet wurde, wurde eine etwa 15 µm dicken FeSn-Schicht ohne darüber liegende FeSn₂-Schicht beobachtet. Möglicherweise waren an der speziellen Stelle die Spannungen deutlich höher, sodass das Wachstum der FeSn-Schicht signifikant gefördert und das lokale Abplatzen des FeSn₂ induziert wurde.

Unterhalb nicht durchgängiger und massiver Stannidschichten wurden deutlich dünnere bis keine zusätzlichen Stannide beobachtet. Zusätzliche Stannide waren auch nicht er-

kennbar wenn sich heterogene Gefüge unterhalb von durchgängigen Stannidschichten, wie die Ni-verarmten Strukturen in den austenitischen Stahlproben und die heterogene Gefüge in den Proben aus Ni-Basislegierungen, gebildet haben. Dies impliziert, dass sich in solchen Fällen keine signifikanten Wachstumsspannungen an den Grenzflächen entwickeln bzw. auf anderen Wegen abgebaut werden. Dementsprechend wird weder das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten in den Schichten beeinflusst noch die Bildung von zusätzlichen Stanniden unterstützt.

Letztendlich basiert dieser Mechanismus stark auf Annahmen. Zur Bestätigung dieses Mechanismus sind weitere Experimente, die speziell auf die Untersuchung der Schichten ausgerichtet sind, notwendig. So könnte beispielsweise eine Messung der Schichteigen- spannungen die Argumentation untermauern.

6.2.4 Ursachen der Stannidschäden

An den Stanniden wurden Risse und zwischen Stanniden und der erstarrten Schmelze mitunter Spalte beobachtet. Ebenfalls sind Spalte zwischen der erstarrten Schmelze und korrodierten Bereichen zu sehen. Es wird angenommen, dass diese Phänomene entweder durch die Präparation oder z.B. während der Abkühlung entstanden sind.

In Bezug auf die Risse können diese u.a. durch unterschiedliche thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit einhergehende Spannungen verursacht werden. So listet die technische Literatur beispielsweise für Ni_3Sn_4 einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $16,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ von Raumtemperatur bis 160°C auf [143], wohingegen die Datenblätter von 2.4650 [144] und 2.4663 [21] für den Bereich Raumtemperatur bis 200°C thermische Ausdehnungskoeffizienten von $12,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ bzw. $12,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ angeben. Diese Verhältnisse können zu Zugspannungen innerhalb der Stannidschichten führen und es wird angenommen, dass dieser Effekt ebenfalls auf die Fe-Stannidschichten an den Stählen zutrifft.

Während der Erstarrung erhöht sich zudem die Massendichte des Sn von $6,978 \text{ g/cm}^3$ bei 233°C [138] auf etwa $7,31 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur [130]. Die Volumenänderung kann die beobachteten Spalten zwischen den korrodierten Bereichen sowie den Stanniden und der erstarrten Schmelze verursacht haben. Sie kann ebenfalls zu Druckspannungen und Brechen der einzelnen Stannidpartikel in der erstarrten Schmelze führen, sollte die thermische Ausdehnung der Stannide nicht im Verhältnis zu der Volumenänderung des Sn stehen.

6.3 Test der Schutzschichten in flüssigem Zinn

Die Beschreibungen konzentrieren sich ausschließlich auf das Verhalten der Schutzschichten bei 700 °C, da Ansätze verbesserter Beständigkeit bei 1000 °C nicht zu beobachten sind.

6.3.1 Oxidierte Randschichten

Nach den Korrosionstests in flüssigem Sn bei 700 °C an oxidierten Proben wird beobachtet, dass die Oxidschichten die Korrosion nur lokal verringern. Ein solcher Bereich mit lokal geringerem Materialverlust ist von der oxidierten Rohrprobe aus 1.4571 nach dem Korrosionstests für 100 h bei 700 °C in Abbildung 78 a und vergrößert in Abbildung 78 b dargestellt.

Es ist sichtbar, dass oberhalb des Bereiches mit hohem Materialverbrauch die Oxidschichten fehlen und sich an deren Stelle Partikel, die Cr, Fe, Mo und Si enthalten, befinden. Dies impliziert, dass sich die Oxidschichten in dem Bereich aufgelöst haben. Oberhalb des Bereiches mit reduziertem Materialverlust ist die Oxidschicht hingegen durchgängig und weist keine signifikanten Änderungen in der Zusammensetzung auf.

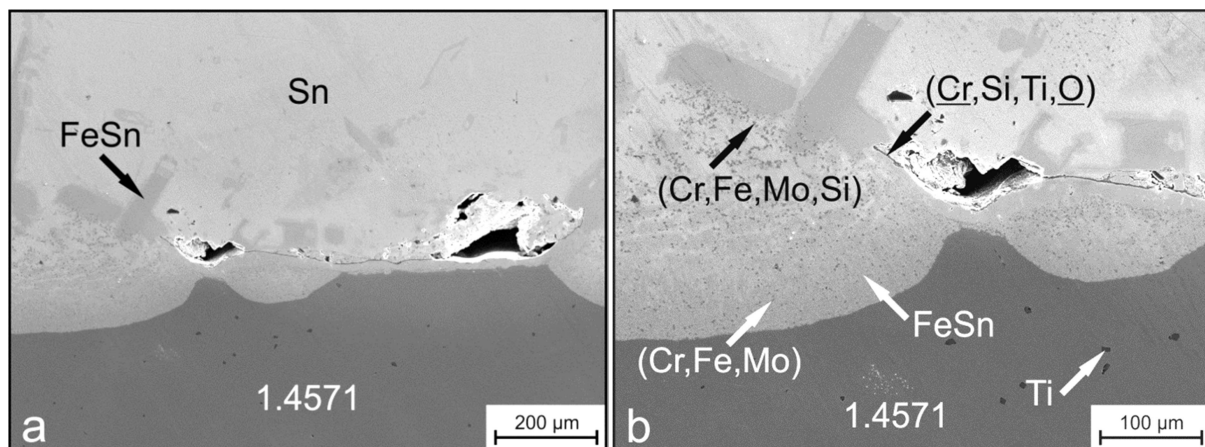


Abbildung 78: Querschliffe der oxidierten Legierung 1.4571 nach dem Korrosionsversuch bei 700 °C für 100 h (a) aus einem wenig korrodierten Bereich und (b) Vergrößerung des Bereichs aus (a).

Im Vergleich dazu sind die durch die Aufkohlung erzeugten dickeren Oxidschichten nach den Korrosionsversuchen anscheinend unverändert. Dies zeigt Abbildung 79 a für einen oberflächennahen Bereich der aufgekohlten Korrosionsrohrprobe aus 1.4571, die für 100 h bei 700 °C flüssigem Sn ausgesetzt war.

In diesem Bereich ist die Oxidschicht durchgängig und verhindert zum Großteil den Kontakt zwischen Schmelze und Legierung und somit auch die Korrosion.

In Abbildung 79 b ist ein Bereich dargestellt, in dem großflächig Korrosion erfolgt ist. Da die Oxidschicht noch vorhanden ist, muss das flüssige Sn für die Korrosion die Oxidschicht durch Defekte, wie z.B. Risse penetriert haben.

Im Hinblick auf die, durch die Aufkohlung erzeugten, inneren Karbide ist eine signifikante Reduktion der Korrosion nicht offensichtlich. Die Schmelze konsumiert die Bereiche um die Karbide und hinterlässt die Korrosionsprodukte FeSn und FeSn₂. Auch die anderen getesteten Legierungen zeigen ähnliches Korrosionsverhalten.

Daraus folgt, dass durch die Karbidnetzwerke die Korrosion, über eine Reduzierung der Kontaktfläche zwischen Legierung und eindringender Schmelze, nicht verringern. Der Einfluss dieses Effektes [24,25] ist wahrscheinlich bei höheren Versuchstemperaturen nicht stark ausgeprägt.

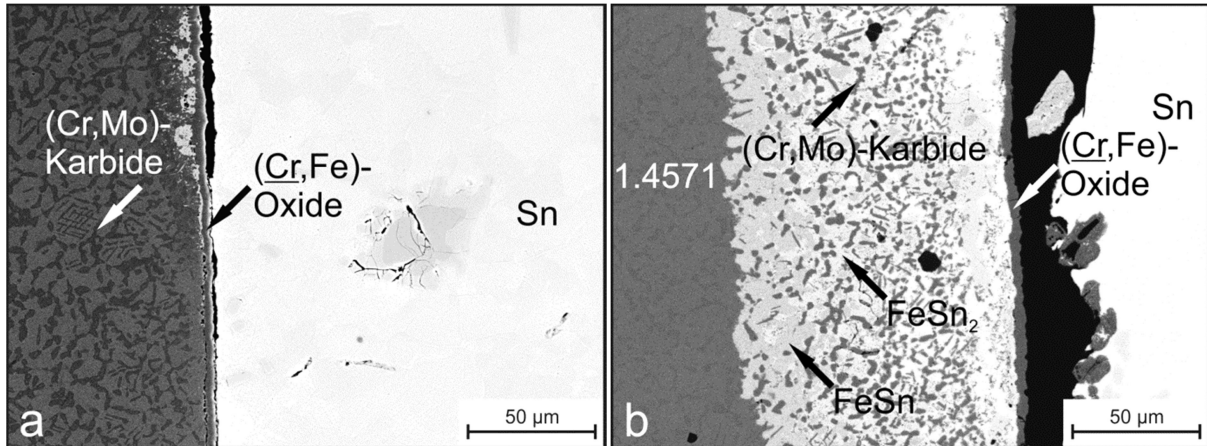


Abbildung 79: Querschliffe der aufgekohlten Legierung 1.4571 nach 100 h bei 700 °C aus (a) einem gering korrodierten Bereich und (b) einem stärker korrodierten Bereich.

6.3.2 Nitrierte Randschichten

Nach dem Test einer nitrierten Rohrprobe, bei der nominellen Versuchstemperatur 700 °C für 100 h, der Legierung 1.4571 in flüssigem Sn wird sehr ungleichmäßiger Werkstoffverbrauch beobachtet. So gibt es Bereiche, die frei von Korrosion (Abbildung 80 a) sind, in denen die Nitridschicht unverändert erscheint und keine Defekte aufweist. Andererseits sind auch Bereiche vorhanden, welche einen ähnlich hohen Werkstoffverbrauch aufweisen wie bei den Proben ohne Schutzschichten.

Ein Übergang von einem geschützten und einem lokal korrodierten Bereich ist vergrößert in Abbildung 80 b dargestellt. Es ist sichtbar, dass die Nitridschicht weiterhin vorhanden ist, aber angehoben wurde. Das flüssige Sn ist dabei durch die Fehlstellen eingedrungen (Pfeile) und hat die darunter liegende Legierung korrodiert.

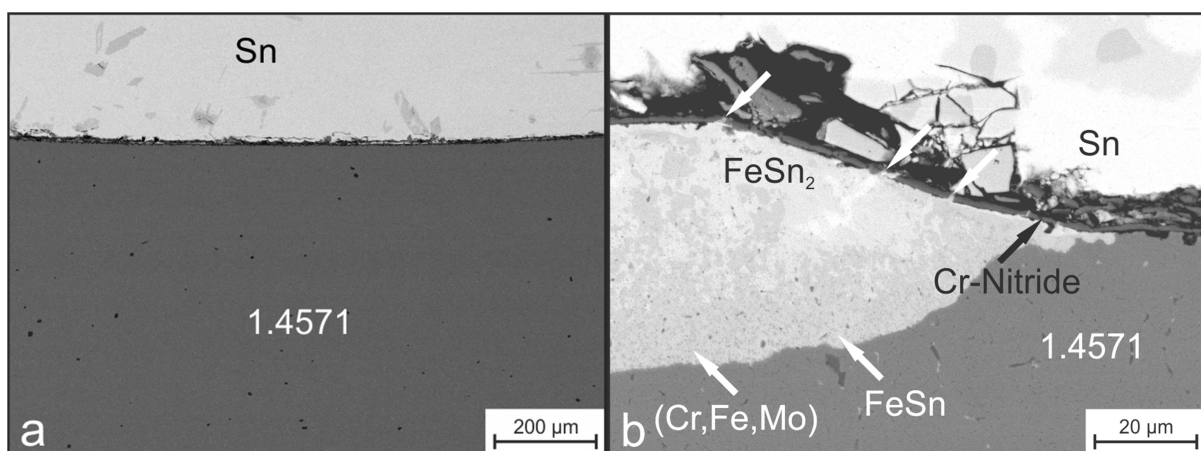


Abbildung 80: Querschliffe der nitrierten Legierung 1.4571 nach dem Korrosionsversuch bei 700 °C für 100 h (a) aus einem nicht korrodierten Bereich und (b) ein lokal korrodierter Bereich.

In Bezug auf die nitrierten Plättchenproben aus 2.4642 sind die Korrosionsprodukte, nach dem Test in Sn-gefüllten Keramiktiegeln bei 700 °C für 50 h, in Abbildung 81 a dargestellt. Die Korrosion wurde offenbar nicht eingeschränkt, da die Probe vollständig konsumiert wurde. Dahingegen sind die einstigen Probenoberflächen (markiert mit schwarzen Pfeilen) weiterhin sichtbar.

Am ehemaligen oberen Rand der Probe weisen die Ausbuchtungen der dunkel erscheinenden Ausscheidungen, die hauptsächlich aus Cr bestehen, auf einstige Grübchenbildung und somit auf lokales Schichtversagen hin.

Die Korrosionsprodukte der einstigen Nitridschicht sind in Abbildung 81 b abgebildet. Teile der äußeren Cr-Nitridschicht sind noch vorhanden, was die Beständigkeit von Cr-Nitrid gegenüber flüssigem Sn unterstreicht. Allerdings bestehen die Schichtreste nur aus einzelnen Abschnitten, sodass die Schmelze durch Lücken eindringen konnte.

Anstelle der ehemaligen inneren Cr-Nitridschicht sind Al- und Ti-reiche Ausscheidungen zu beobachten, was möglicherweise Al- oder Ti-Nitride sind. Dies impliziert eine Umwandlung der Cr-Nitride, auf Seiten der Legierung, in thermodynamisch stabilere Nitride. Dadurch ist die Durchgängigkeit der inneren Nitridschicht nicht mehr gegeben und das Sn kann eindringen.

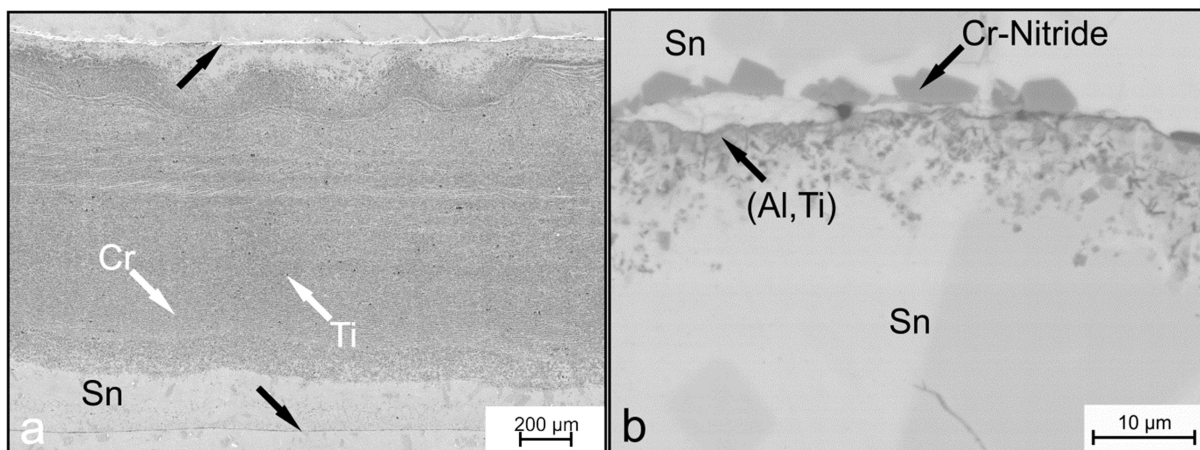


Abbildung 81: Querschliffe der nitrierten Legierung 2.4642 nach dem Korrosionsversuch für 50 h bei 700 °C Versuchstemperatur (a) der gesamte Querschnitt der einstigen Probe und (b) Vergrößerung der ehemaligen Probenoberfläche.

6.3.3 PVD-beschichtete Proben

Da die TiC- und TiN-Schichten extern aufgetragen wurden, sind Versuche für 50 h bei 700 °C unter Ar-Atmosphäre durchgeführt worden, um das Schichtverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.

Der oberflächennahe Bereich der TiC-beschichteten Probe nach diesem Versuch ist in Abbildung 82 a abgebildet. Trotz gleichmäßiger Proben topografie sind mehrere Defekte in der Schichtstruktur (weiße Pfeile) sichtbar. An der Grenzfläche TiC/Legierung werden weder eine Umwandlung der TiC-Schicht, noch zusätzliche Phasen beobachtet.

Nach dem Korrosionsversuch für 50 h bei 700 °C Versuchstemperatur ist die Probe aus 2.4663 unter der TiC-Schicht vollständig von der Schmelze konsumiert worden (Abbildung 82 b). Ein losgelöstes Segment der TiC-Schicht ist vergrößert in Abbildung 82 c dargestellt.

Sichtbar ist zum einen, dass das flüssige Sn in die Defekte der Schicht eingedrungen ist (weißer Pfeil) und zum anderen, dass auch bei diesem Versuch keine Umwandlung der TiC-Schicht erfolgte. Die Beobachtungen unterstreichen die chemische Stabilität von TiC gegenüber der Schmelze und der Legierung. Allerdings weist die Schicht oft Defekte auf, wodurch die Schichtkontinuität nicht mehr besteht und Sn eindringen kann.

Im Hinblick auf die TiN-beschichteten Proben, werden ähnliche Beobachtungen gemacht, wie bei den TiC-beschichteten Proben.

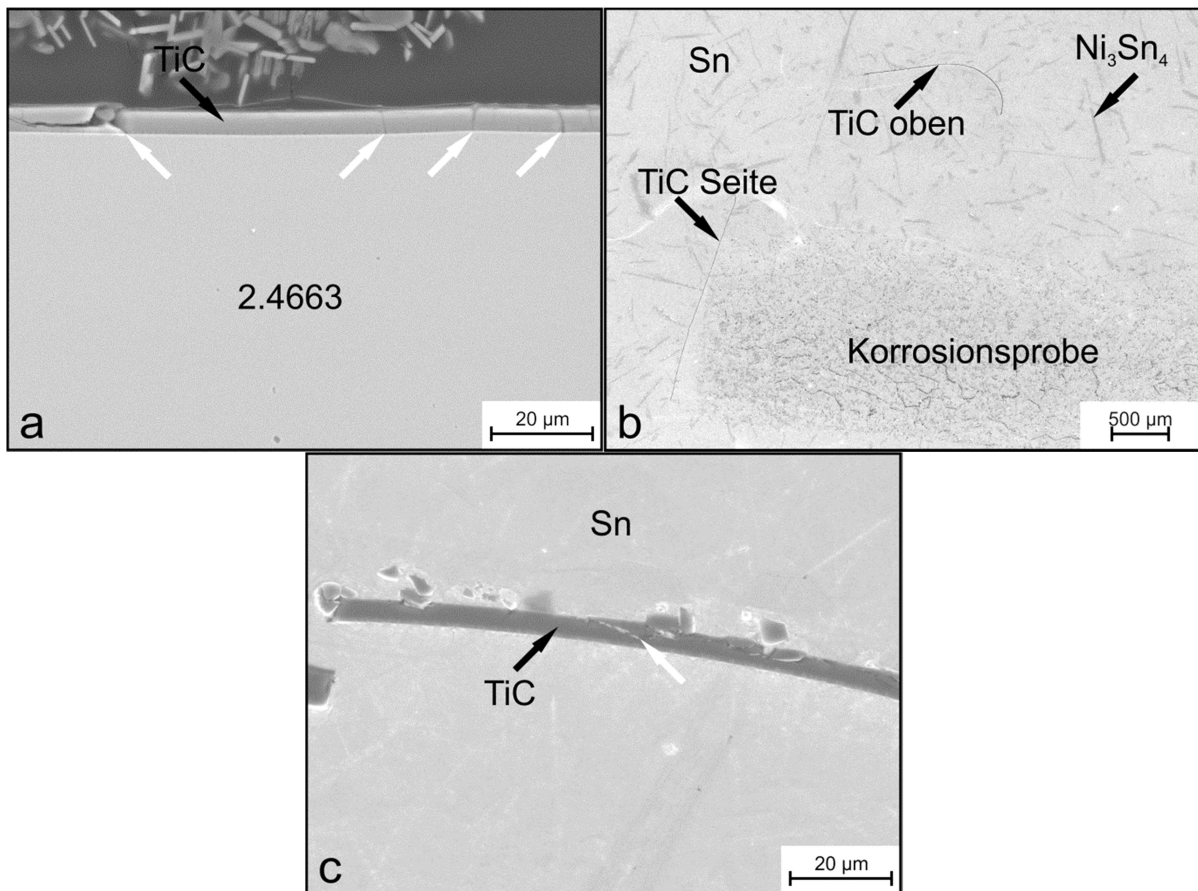


Abbildung 82: Querschliffe der mit TiC beschichteten Legierung 2.4663 (a) nach der Wärmebehandlung für 50 h bei 700 °C unter Ar-Atmosphäre, (b) und (c) nach dem Korrosionsversuch für 50 h bei 700 °C.

6.3.4 Bewertung der Schichtbeständigkeit und Schutzwirkung

Die dünnen Oxidschichten haben geringste schlechteste Beständigkeit und damit auch schlechteste Schutzwirkung gezeigt. Die Schichten haben sich anscheinend während des Korrosionsversuches zum Großteil aufgelöst, was durch das Löslichkeitsprodukt von Sauerstoff und der metallischen Komponente der Oxidschicht, wie Cr, in flüssigem Sn verursacht wird.

Eine höhere Beständigkeit und Schutzwirkung weisen dementsprechend dickere Oxidschichten auf, wie z.B. die Oxidschichten auf den aufgekohlten Korrosionsproben. In de-

ren Fall war offenbar die Durchgängigkeit nicht immer gegeben, sodass das Sn trotz der beständigeren Schichten die darunterliegende Legierung korrodieren konnte.

Im Rückblick auf die Korrosionsversuche an den Zylinderproben folgt, dass bei einem gewissen Sauerstoffgehalt in der Schmelze die Stabilität von Oxidschichten und damit auch ihre Schutzwirkung gegenüber flüssigem Sn gesteigert werden kann.

Die Nitridschichten an der Korrosionsrohrprobe aus 1.4571 waren gegenüber der Schmelze beständig und konnten somit die Korrosion vermindern. Sn konnte nur durch Defekte unter die Schicht gelangen.

Diese Schichtdefekte können zum einen bereits nach der Erzeugung, aufgrund nicht vollständig durchgängigen Schichtwachstums, vorhanden sein. Zum anderen können sie auch während des Versuches aufgrund von thermischen Spannungen oder der Aufwölbung der Schicht entstanden sein.

Im Falle der Nitridschichten an der Legierungen 2.4642 (Abschnitt 6.3.2) waren die externen Cr-Nitride zwar ebenfalls gegenüber der Schmelze beständig, wurden jedoch auf der Legierungsseite in thermodynamisch stabilere Al- und Ti-Nitride umgewandelt.

Dass sich die Al- und Ti-Nitride nicht bereits während der Nitrierung bilden, kann zum einen an dem hohen Stickstoffpartialdruck liegen, wodurch die Cr-Nitride stabil sein können, und zum anderen an dem im Vergleich zu den Begleitelementen höheren Legierungsgehalt an Cr (Tabelle 3), was die Cr-Nitridbildung begünstigt. Während des Korrosionsversuches erfolgt jedoch keine zusätzliche Stabilisierung der Cr-Nitride durch Stickstoffzufuhr, sodass sich die thermodynamisch stabileren Nitride bilden.

Die Abwesenheit dieser Al- und Ti-Nitride in der Stahlprobe bzw. die Bildung der Nitride in der Probe aus 2.4642 erscheint im Widerspruch zu der Zusammensetzung der Legierungen zu stehen. So ist die Legierung 1.4571 speziell mit Ti legiert, wohingegen bei 2.4642 weder Al noch Ti bei der Schmelzanalyse registriert wurden (Tabelle 3).

Das Ti wurde jedoch zu 1.4571 legiert, um die Legierung zu stabilisieren, da es eher als Cr mit interstitiellen Elementen, wie z.B. Kohlenstoff oder Stickstoff, in der Legierung Ausscheidungen bildet. Dadurch steht mehr Cr zur Oxidschichtbildung zur Verfügung, sodass die Korrosionsbeständigkeit des Stahls gesteigert [34] und durch die Ausscheidungen das Kornwachstum behindert werden.

Dahingegen ist der gemessene Kohlenstoffgehalt in 2.4642 deutlich geringer als der Soll-Kohlenstoffgehalt in 1.4571 (Tabelle 3), sodass möglicherweise eine ausreichende Menge an den Begleitelementen Al und Ti zur Verfügung stand um die Nitridschichten umzuwandeln.

Des Weiteren deuten die mittels Tabellenwerken bestimmten bzw. extrapolierten Interdiffusionskoeffizienten von Al und Ni mit etwa $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [145], von Ti und Ni mit $6,79 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [146] sowie von Ti und austenitischen Fe mit $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [147] an, dass die entsprechenden Elemente in der Ni-Basislegierung schneller zu der Nitridschicht gelangen können als in der Stahlprobe und somit eher eine Umwandlung erfolgen kann.

In Bezug auf die mit PVD erzeugten TiN- und TiC-Schichten wurde weder nach der Wärmebehandlung unter Ar-Atmosphäre noch im flüssigen Sn eine Umwandlung der

Schichten beobachtet. Dies unterstreicht ihre chemische Stabilität und Beständigkeit gegenüber der Schmelze sowie der Legierung. Eine signifikante Schutzwirkung haben sie, aufgrund der Schichtdefekte, dennoch nicht gezeigt.

Die Schichtkontinuität ist zunächst stark abhängig von der Oberflächenqualität des Substrates. Zusätzlich entstehen Defekte nach den Wärmebehandlungen. Die Defekte können durch das Verhältnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TiC [148] mit durchschnittlich $8,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ bzw. von TiN [148] mit durchschnittlich $9,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zu 2.4663 [21] mit $14,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ für Raumtemperatur bis 700°C erzeugt worden sein [88].

Im Hinblick auf Schutzschichten für einen Sn gefüllten TDM-Rohrreaktor sind, auf Basis der gemachten Beobachtungen, die mit dem thermochemischen Prozess erzeugten Nitridschichten die vielversprechendste Option. Die Umwandlung der Schichten kann vermieden werden, indem Werkstoffe nitriert werden, die hohe Legierungsgehalte von Al und Ti besitzen und damit von vornherein die thermodynamisch stabilsten Nitride bilden sollten.

Die Nitridschichtqualität kann zusätzlich begünstigt werden, wenn bei der Schichterzeugung andere Gase eingesetzt werden, wie z.B. reiner Wasserstoff zur Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks oder Ammoniak, das sich leichter zersetzt als Stickstoff. Der Nitrierprozess kann auch unter Plasmaaktivierung erfolgen, wodurch Schichten auf den Probenoberflächen entfernt und die Dreifachbindung des Stickstoffs besser aufgetrennt werden können [34].

Von Karbiden kann, aufgrund ihrer Stabilität, auch eine gute Schutzwirkung erwartet werden, jedoch müssten diese z.B. mit dem PVD-Prozess auf den Werkstoffen abgeschieden werden. Die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen abgeschiedener Schicht und Substrat, sowie etwaige Unregelmäßigkeiten in der Oberflächentopographie des Substrates können durch funktionell gradierte Schichten bzw. durch viellagige Schichten kompensiert werden. Für die Beschichtung der Innenseiten von Rohren müsste der PVD-Prozessaufbau angepasst werden, indem abhängig vom Innendurchmesser des Rohres entweder Targets in Form von Stäben oder Ringen eingesetzt werden.

Alternativ kann auch das Chemical Vapor Deposition-Verfahren eingesetzt werden, bei dem sowohl die metallischen als auch die nichtmetallischen Schichtkomponenten als gasförmige Stoffe an die Substrate geliefert werden, sich dort niederschlagen und über eine chemische Reaktion das gewünschte Schichtmaterial bilden [34,88].

Abgesehen vom TDM-Prozess können auch dicke Oxidschichten als Schutzschichten gegenüber flüssigem Sn eingesetzt und zusätzlich durch gelösten Sauerstoff in der Schmelze stabilisiert werden.

6.4 Wasserstoffpermeation

6.4.1 Beobachtung und Fehleranalyse der Wasserstoffpermeation

Beobachtung

Im Hinblick auf die Wasserstoffpermeation sind, am Beispiel der Messung der 500 μm dicken Fe-Membran, die Volumenanteile von Ar und H_2 sowie die vom Manometer angezeigten Drücke in Abbildung 83 a dargestellt.

Der vom Manometer angezeigte Druck ist unabhängig von der Versuchstemperatur und beträgt, abgesehen von einem Messwert bei 500 $^\circ\text{C}$, etwa 18 bis 19 mbar. Der Volumenanteil von H_2 steigt mit zunehmender Versuchstemperatur von etwa 20 auf 42%, wohingegen der Volumenanteil von Ar von etwa 70 auf 50% sinkt.

Diese Werte wurden bei steigender Versuchstemperatur (500 \rightarrow 700 $^\circ\text{C}$) sowie bei sinkender Versuchstemperatur (700 \rightarrow 500 $^\circ\text{C}$) gemessen. Bei den jeweiligen Versuchstemperaturen weisen die Volumenanteile stets ähnliche Werte auf. Aus diesen Werten kann über die Gleichungen 67 bis 70 die Permeabilität von Eisen für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden (Abbildung 83 b).

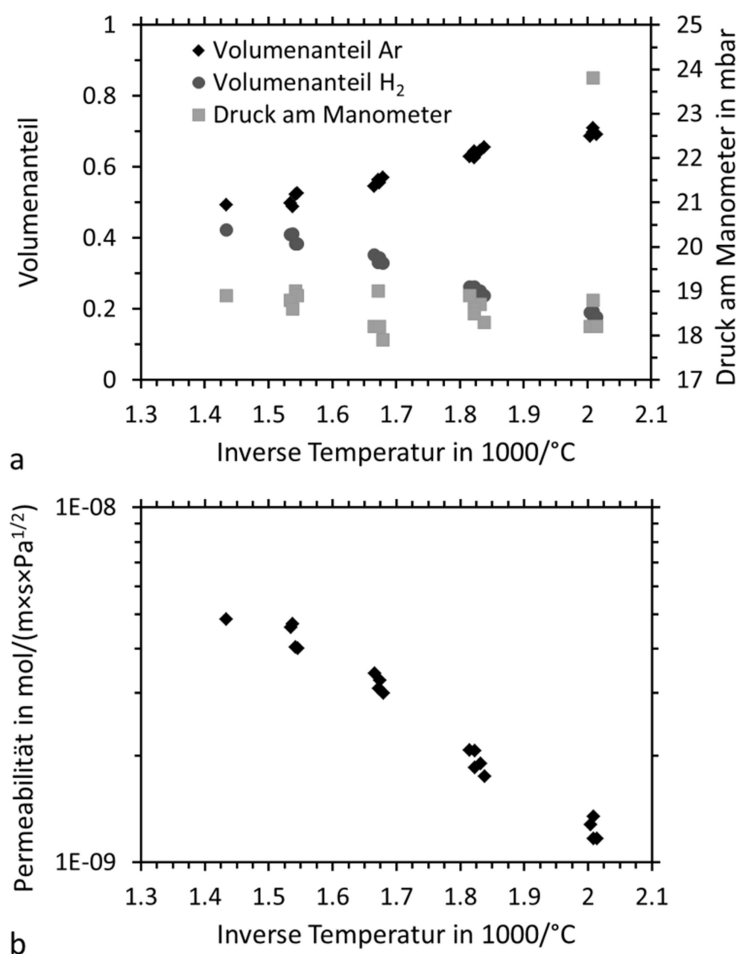


Abbildung 83: Wasserstoffpermeationsmessung an einer 500 μm dicken Fe-Folie mit (a) Volumenanteile von Ar und H_2 sowie die vom Manometer angezeigten Drücke der Ausgangsseite und (b) berechnete Wasserstoffpermeabilität von Fe.

Im Vergleich zu den Fe-Folien, die in einem Zeitraum von bis zu 4 Wochen mehrfach aufgeheizt und abgekühlt wurden, versagten die Ni-Folien während der Messungen bei steigender Versuchstemperatur, sodass keine Werte für sinkende Versuchstemperaturen ermittelt werden konnten. Anzeichen für das Versagen der Ni-Folien waren zum einen die veränderten Durchflüsse, angezeigt durch die Schwebekörperdurchflussmesser und zum anderen das Hochsteigen des Wassers in dem Steigrohr der Gaswaschflasche.

Bei der 250 μm dicken Ni-Folie wurde zudem vor dem Versagen bei der Versuchstemperatur 700 $^{\circ}\text{C}$ ein leichter Anstieg der Permeabilitätswerte mit längerer Versuchsdauer beobachtet. Nach mehreren Stunden bei 700 $^{\circ}\text{C}$ riss die 250 μm dicke Ni-Folie an der Innenkante, was beim Ausbau der Membran entdeckt wurde. Die 125 μm dicke Ni-Folie versagte hingegen bereits während des Aufheizens zwischen den Versuchstemperaturen 600 und 650 $^{\circ}\text{C}$. Während ihrem Ausbaus ist eine Ausbeulung der Membran zu der Austrittsseite hin, verursacht durch die hohen Temperaturen und Druckdifferenzen, sehr deutlich zu sehen (Abbildung 84 a).

Auch die anderen Membranen waren nach den Versuchen ausgebeult, wenn auch nicht so deutlich wie die 125 μm dicke Ni-Folie. Bei der Berechnung der Permeabilitätswerte müssen daher die durch die Ausbeulung vergrößerte Membranoberfläche berücksichtigt werden. Während des Ausbaus der 125 μm dicken Ni-Folie wurden zudem fehlerhafte Stellen in der Membran mit einer Farbeindringprüfung sichtbar gemacht (Abbildung 84 b, Pfeile).

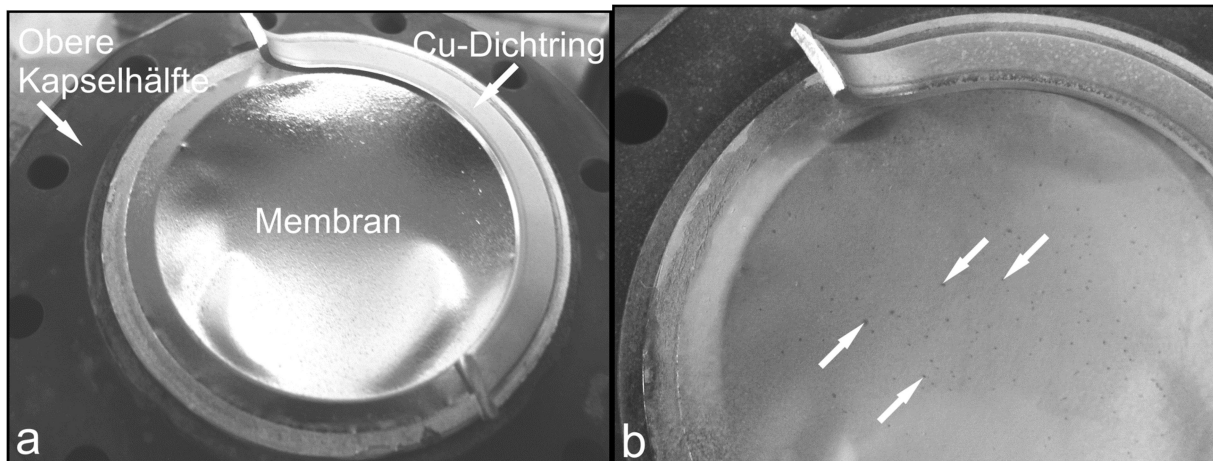


Abbildung 84: 125 μm dicke Ni-Membran während des Ausbaus aus der Kapsel. In (a) ist die Wölbung der Membran zur Austrittsseite hin sichtbar und in (b) sind die Defekte in der Membran mittels Farbeindringprüfung als dunkle Punkte (Pfeile) sichtbar gemacht worden.

In den Querschnitten der 125 μm dicken Folie, welche zusätzlich mit einer Oxid-Polier-Suspension geätzt wurde, sind die Körner nach dem Permeationsversuchen, im Vergleich zum Lieferzustand (Abbildung 85 a), deutlich gewachsen und einzelne Korngrenzen verbinden sogar beide Membranoberflächen direkt (Abbildung 85 b). An manchen Stellen versagte die Membran entlang der Korngrenzen (Abbildung 85 c).

Im Vergleich dazu hat die 250 μm dicke Fe-Folie im gelieferten Zustand eine Walzstruktur, wie in Abbildung 86 a zu sehen ist. Nach den Versuchen (Abbildung 86 b) ist das Gefüge ebenfalls vergrößert, jedoch nicht so stark wie bei den Ni-Folien.

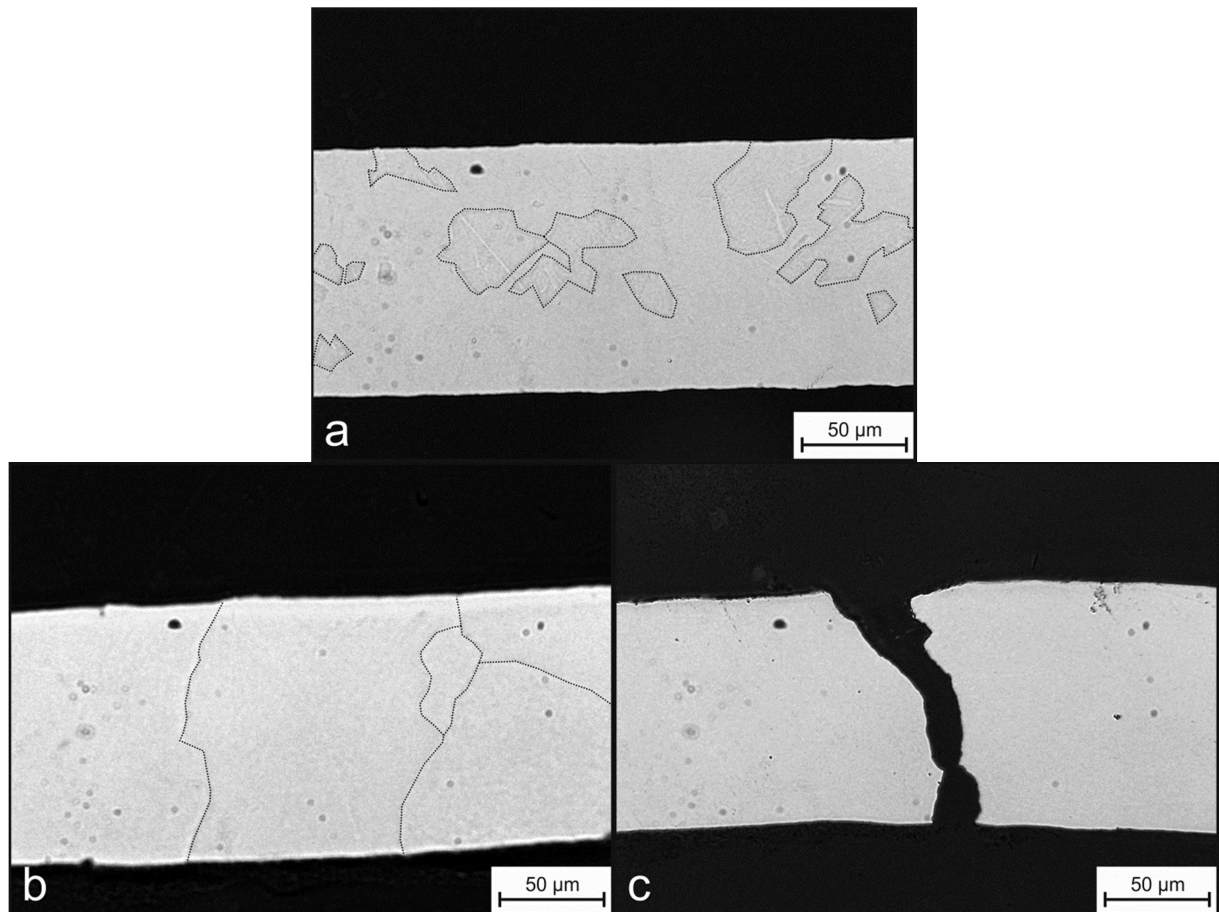


Abbildung 85: Querschliff der 125 µm dicken Ni-Folie mit Oxid-Polier-Suspension geätzt (a) im gelieferten Zustand, (b) und (c) nach dem Einsatz als Membran. Korngrenzen sind zusätzlich mit Linien markiert.

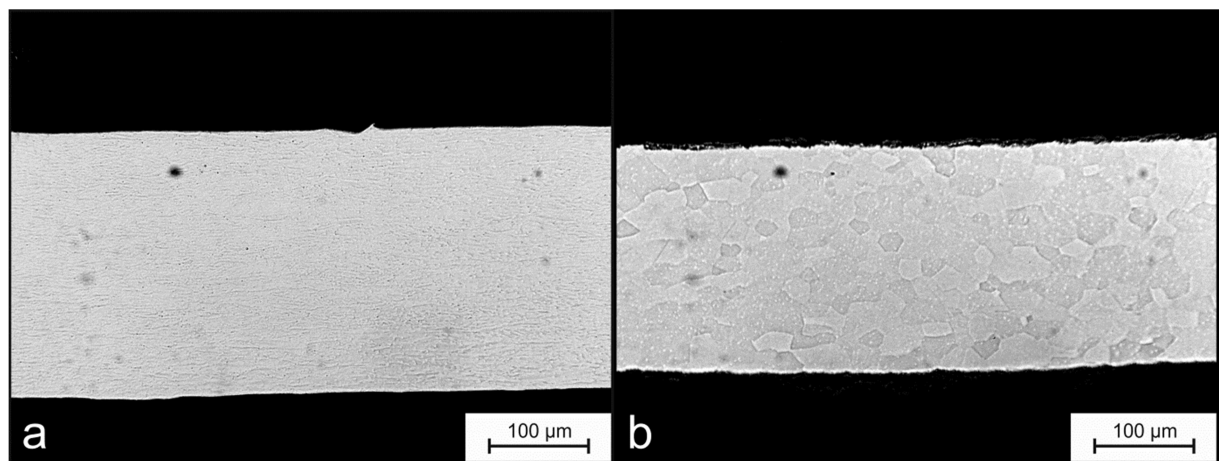


Abbildung 86: Querschliff der 250 µm dicken Fe-Folie mit Oxid-Polier-Suspension geätzt (a) im gelieferten Zustand und (b) nach dem Einsatz als Membran.

Möglicherweise wird der Stofftransport von Wasserstoff durch die Membran durch das Kornwachstum der Metallfolien und die damit verbundene Änderung der Korngrenzen beeinflusst.

In der technischen Literatur wurden jedoch weder bei Fe [92,149,150] noch bei Ni [151–153] signifikante Änderungen in der Permeabilität durch Korngrenzen beschrieben, was mit der schnellen Zwischengitterdiffusion von Wasserstoff begründet ist. Erst bei Mo und W [154], welche eine um bis zu sechs Größenordnungen geringere Wasser-

stoffpermeabilität als Fe bzw. Ni haben, wurden bei polykristallinen Proben höhere Permeabilitätswerte als bei einkristallinen Proben bestimmt. Demnach würde das Kornwachstum und die damit verbundene Reduzierung an Korngrenzen zu geringeren Permeabilitätswerten führen. Wenn jedoch durchgängige Korngrenzen, wie im Falle der 125 μm dicken Ni-Folie, beide Membranoberflächen direkt verbinden, sind auch höhere Permeabilitätswerte denkbar.

Im Hinblick auf die Cu-Dichtringe ist es zunächst möglich, dass Wasserstoff auch durch sie hindurchtritt. Jedoch sind die Cu-Dichtringe deutlich dicker als die untersuchten Membranen und Cu hat eine geringere Wasserstoffpermeabilität als Fe oder Ni (Abbildung 3 b). Es ist daher unwahrscheinlich, dass der ermittelte Wert von P' durch die Cu-Dichtringe signifikant beeinflusst wird. Insgesamt stellt sich die Frage, wie verlässlich die berechneten Permeabilitätswerte sind, da sich u.a. die Membranoberfläche geändert hat und die Messgeräte ebenfalls eine gewisse Ungenauigkeit haben. Daher wird die Verlässlichkeit anhand einer Fehleranalyse der Gleichungen 67 bis 70 (Seite 75) bestimmt.

Fehleranalyse

Zunächst werden die Werte der einzelnen Größen variiert und die damit verursachten Änderungen der Permeabilitätswerte ausgewertet. Dazu sind in Tabelle 14, der Einfachheit halber, die nominellen Werte (siehe Abbildung 83 b) den geänderten Mittelwerten der 500 μm dicken Fe-Folie gegenüber gestellt.

Im Falle einer vergrößerten Membranoberfläche durch Ausbeulung, wird die entsprechende größere Oberfläche mittels eines Kugelsegmentes berechnet. Für eine Ausbeulung der Membran bzw. Auslenkung aus der Ebene um 5 mm oder um 10 mm ergeben sich über die Gleichung 70 entsprechend etwa 2,5 % bzw. 10 % geringere Permeabilitätswerte.

Im Hinblick auf die Genauigkeit des Massenspektrometers wurden bei Kalibriergasen negative absolute Abweichungen für Argon bzw. positive absolute Abweichungen für Wasserstoff von 3 bis 5 Vol.-% vom Soll festgestellt (Abschnitt 5.5). Werden für Ar höhere Volumenanteile angenommen, so ergeben sich etwa 4 bis 10 % geringere Permeabilitätswerte. Werden im Falle von Wasserstoff geringere Volumenanteile von 3 oder 5 Vol.-% angenommen, so ergeben sich entsprechend kleinere Permeabilitätswerte im Bereich von etwa 10 bis 19 bzw. 15 bis 30 %.

In Bezug auf die vom Manometer abgelesenen Werte verursachen Abweichungen von ± 2 mbar Abweichungen von ± 3 % vom nominellen Permeabilitätswert.

Die vorletzte variable Größe in den Gleichungen 67 bis 70 ist der eingestellte Trägergasvolumenstrom. Die Genauigkeit des Schwebekörperdurchflussmessers wurde zusätzlich mit einem digitalen Massedurchflussregler (Reproduzierbarkeit 0,04 ml/min) nachgemessen. Für die gewählte Ventileinstellung des Nadelventils beträgt der Trägergasvolumenstrom daher etwa $2,22 \pm 0,145$ ml/min. Die Abweichung vom Mittelwert führt zu Abweichungen des Permeabilitätswertes um $\pm 7\%$.

Die Mischungstoleranzen des Ar/H₂ von $\pm 0,5$ Vol.-% H₂ verursachen Abweichungen der Permeabilitätswerte um ± 7 %.

Im Hinblick auf einen Umgebungsdruck, von 980 oder 1080 mbar, führt dies entsprechend zu Abweichungen bei den Permeabilitätswerten von bis zu +3 bzw. -5 %.

Tabelle 14: Änderung der Permeabilitätswerte, am Beispiel der Daten der 500 µm dicken Fe-Folie, in $10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}\times\text{s}\times\text{Pa}^{1/2})$, durch die variablen Größen.

Größe	Variation	Versuchstemperatur in °C				
		500	550	600	650	700
Nominell	-	1,239	1,925	3,188	4,335	4,836
Ausbeulung Membran	5 mm	1,209	1,878	3,109	4,229	4,717
	10 mm	1,126	1,749	2,896	3,939	4,394
Volumenanteil Ar	+3 Vol.-%	1,188	1,839	3,025	4,093	4,558
	+5 Vol.-%	1,156	1,786	2,926	3,946	4,391
Volumenanteil H ₂	-3 Vol.-%	1,007	1,651	2,837	3,915	4,388
	-5 Vol.-%	0,858	1,475	2,610	3,643	4,098
Druck am Manometer	-2 mbar	1,216	1,880	3,094	4,192	4,669
	+2 mbar	1,262	1,971	3,282	4,481	5,006
Trägergasvolumenstrom	-0,145 ml/min	1,158	1,800	2,979	4,052	4,520
	+0,145 ml/min	1,320	2,051	3,396	4,619	5,152
Mischungstoleranz Ar/H ₂	-0,5 Vol.-% H ₂	1,333	2,079	3,461	4,730	5,286
	+0,5 Vol.-% H ₂	1,161	1,800	2,965	4,017	4,474
Umgebungsdruck	980 mbar	1,268	1,972	3,270	4,454	4,971
	1080 mbar	1,186	1,839	3,036	4,118	4,588

Anhand dieser Betrachtungen wird deutlich, dass die Fehler der einzelnen Faktoren das Ergebnis der berechneten Permeabilitätswerte beeinflussen können. Wie sich diese Fehler als zusammengesetzte Größen von der Gleichung 67 bis zu der Gleichung 70 verhalten und weiterentwickeln, wird anhand einer Fehlerfortpflanzung analysiert. Die partiellen Ableitungen der Gleichungen wurden jeweils nur bis zu dem ersten Grad durchgeführt.

Für die Faktoren, die eine positive Abweichung vom nominellen Permeabilitätswert verursachen, werden folgende Abweichungen angenommen: einen um 0,145 ml/min höheren \dot{V}_{Ar} , einen um 0,5 Vol.-% geringeren $\varphi_{\text{H}_2, \text{Reduziergas}}$, einen um 2 mbar höheren Druck am Manometer (p_{M}) und einen um 67 mbar gesteigerten Umgebungsdruck.

In Bezug auf die Faktoren, die zu einem geringeren Permeabilitätswert als den Nominellen führen, werden nachfolgende Änderungen eingesetzt: \dot{V}_{Ar} um 0,145 ml/min reduziert, für φ_{Ar} einen um höheren 5 Vol.-% und für φ_{H_2} einen um 5 Vol.-% geringeren Wert, $\varphi_{\text{H}_2, \text{Reduziergas}}$ um 0,5 Vol.-% erhöht, einen Druck am Manometer um 2 mbar verringert, einen um 33 mbar geringeren Umgebungsdruck sowie für die Membran eine Ausbeulung von 10 mm, ähnlich der beobachteten Ausbeulung. Die Fehlerfortpflanzung von Gleichung 67

$$\Delta \dot{V}_{\text{H}_2} = \frac{\partial \dot{V}_{\text{H}_2}}{\partial \varphi_{\text{H}_2}} \Delta \varphi_{\text{H}_2} + \frac{\partial \dot{V}_{\text{H}_2}}{\partial \varphi_{\text{Ar}}} \Delta \varphi_{\text{Ar}} + \frac{\partial \dot{V}_{\text{H}_2}}{\partial \dot{V}_{\text{Ar}}} \Delta \dot{V}_{\text{Ar}} \quad (76)$$

ist grafisch in Abbildung 87 a dargestellt. Die Fehler, die zu höheren Permeabilitätswerten führen, ergeben etwa 7 % höhere Wasserstoffvolumenströme und die Fehler, die zu geringeren Permeabilitätswerten führen, reduzieren die Wasserstoffvolumenströme um 30 bis 40 %. Die negativen Abweichungen werden hauptsächlich durch den angenommenen Fehler von φ_{H_2} verursacht. Abbildung 87 b zeigt die Fehlerfortpflanzung der Gleichung 68:

$$\Delta \dot{N}_{H_2} = \frac{\partial \dot{N}_{H_2}}{\partial \dot{V}_{H_2}} \Delta \dot{V}_{H_2} + \frac{\partial \dot{N}_{H_2}}{\partial p_{Umgebung}} \Delta p_{Umgebung} \quad (77)$$

Die Werte des Wasserstoffstroms sind im Falle der positiven Abweichungen etwa um 10% größer als die Nominellen und betragen im Falle der negativen Abweichungen nur etwa 60 bis 70 % des Nominellen, was hauptsächlich durch den Fehler des Wasserstoffvolumenstroms aus Gleichung 67 herrührt. Im Falle der Partialdruckdifferenz des Wasserstoffs zwischen Eintritts- und Austrittsseite der Membran (Gleichung 69) zeigt die Fehlerfortpflanzung

$$\begin{aligned} \Delta \Delta \sqrt{p_{H_2}} &= \frac{\partial \Delta \sqrt{p_{H_2}}}{\partial \varphi_{H_2}} \Delta \varphi_{H_2} + \frac{\partial \Delta \sqrt{p_{H_2}}}{\partial \varphi_{H_2, Ar/H_2}} \Delta \varphi_{H_2, Ar/H_2} \\ &+ \frac{\partial \Delta \sqrt{p_{H_2}}}{\partial p_M} \Delta p_M + \frac{\partial \Delta \sqrt{p_{H_2}}}{\partial p_{Umgebung}} \Delta p_{Umgebung} \end{aligned} \quad (78)$$

dass sich bei dem angenommenen Fehler für positive Abweichungen des Permeabilitätswertes bis zu 20 % geringere Partialdruckdifferenzen und bei der negativen Abweichungen etwa 60 % höhere Werte (Abbildung 87 c) ergeben. Die positiven Abweichungen werden maßgeblich durch den angenommenen Fehler p_M und die negativen durch $\Delta \varphi_{H_2}$ hervorgerufen. Letztendlich führen die Fehler nach der Fehlerfortpflanzung von Gleichung 70

$$\Delta P' = \frac{\partial P'}{\partial \dot{N}_{H_2}} \Delta \dot{N}_{H_2} + \frac{\partial P'}{\partial \Delta \sqrt{p_{H_2}}} \Delta \Delta \sqrt{p_{H_2}} + \frac{\partial P'}{\partial A} \Delta A \quad (79)$$

zu positiven Abweichungen des Permeabilitätswertes von etwa 15 bis 30 % (Abbildung 87 d), wobei hier insbesondere der Fehler der Partialdruckdifferenz ausschlaggebend ist. Im Falle der negativen Abweichungen führt das vergleichsweise größere $\Delta \Delta \sqrt{p_{H_2}}$ allerdings zu einem Fehler des Permeabilitätswertes, der 2 bis 16 % größer ist als der berechnete Permeabilitätswert. Der dadurch bestimmte wahre Permeabilitätswert, würde somit negativ werden. Daher wird als negative Abweichung etwa 20 % angenommen.

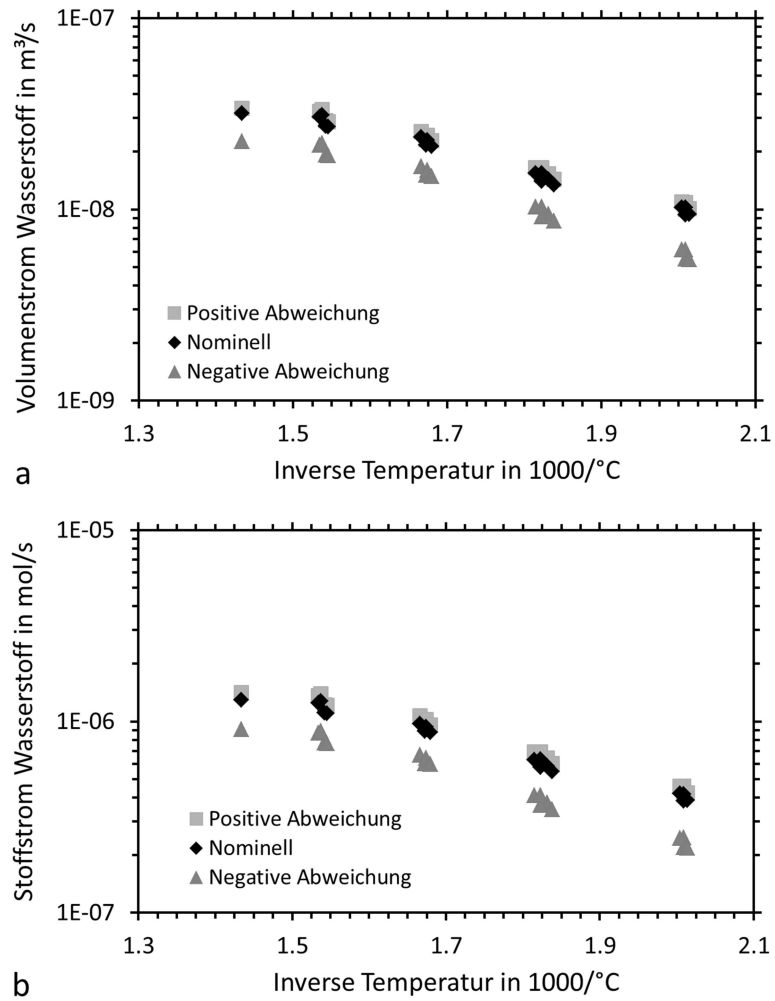


Abbildung 87: Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Wasserstoffpermeabilität am Beispiel der Daten der $500 \mu\text{m}$ dicken Fe-Folie für (a) Gleichung 67, (b) Gleichung 68, (c) Gleichung 69, und (d) Gleichung 70.

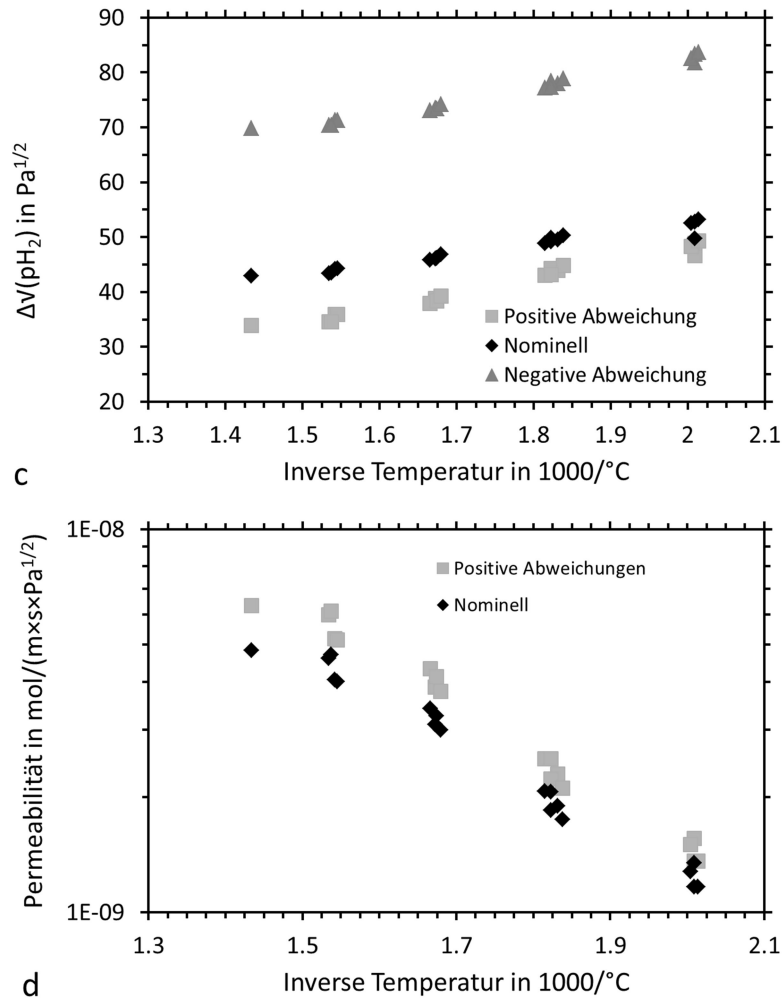


Abbildung 87 Fortsetzung: Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Wasserstoffpermeabilität am Beispiel der Daten der 500 µm dicken Fe-Folie für (a) Gleichung 67, (b) Gleichung 68, (c) Gleichung 69, und (d) Gleichung 70.

Diese Fehleranalyse kann aufgrund teilweise angenommener Fehler nur als erste Abschätzung dienen, insbesondere im Hinblick auf die negativen Abweichungen. Für zukünftige Permeabilitätsmessungen können die Messungenauigkeiten durch weitere Vergleichsmessungen eingegrenzt werden. Für den Funktionstest der Anlage werden Abweichungen von bis zu 30 % hingegen noch als akzeptabel betrachtet.

6.4.2 Berechnete Wasserstoffpermeabilität von Fe- und Ni-Membranen

Auf Basis der Fehleranalyse werden für die Messergebnisse ein positiver Fehler von 30 % und ein negativer Fehler von 20 % angenommen.

In Abbildung 88 a sind die für Fe-Folien gemessenen Werte der Wasserstoffpermeabilität (schwarze Datenpunkte) den Datenkurven aus der Literaturübersicht zur Wasserstoffpermeabilität von Steward et al. [92] gegenübergestellt. Die Literaturdaten gelten für unterschiedliche Temperatur- sowie Druckintervalle und werden mittels Arrhenius-Gleichungen beschrieben [92]. Die gemessenen Werte der Wasserstoffpermeabilität von Fe weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wie in der Literaturwerte beschrieben, liegen aber etwa eine halbe Größenordnung oberhalb der maximalen Literaturwerte.

In Abbildung 88 b sind die gemessenen Werte der Wasserstoffpermeabilität der Ni-Folien (schwarze Datenpunkte) den entsprechenden Literaturdaten aus der Literaturübersicht [92] gegenübergestellt. Die Messpunkte liegen oberhalb des Bereichs der Gruppe der häufigsten in der Literatur aufgeführten Messwerte, jedoch noch unterhalb der dort angegebenen maximalen Werte. Die Permeabilitätswerte für die 125 μm dicke Ni-Folie sind überwiegend größer als für die 250 μm dicke Ni-Folie und sind bei 600 $^{\circ}\text{C}$ Versuchstemperatur deutlich gestreut. Die positiven Abweichungen können sowohl durch die durchgängigen Korngrenzen, als auch durch die Ausbeulung der Membran verursacht worden sein. Letzteres sollte bei der 125 μm dicken Membran vergleichsweise einfacher erfolgen als bei der 250 μm dicken Membran. Die Streuung der Messwerte kann hingegen durch das Versagen der Membran entstanden sein.

Die Ähnlichkeit der gemessenen Permeabilitätswerte zu den Literaturdaten bestätigt in einem ersten Test, die Funktionsfähigkeit der Anlage. Für weitere mögliche Messungen der Wasserstoffpermeabilität mit der Anlage könnten die Gaszufuhr des Trägergases modifiziert werden, um die Reproduzierbarkeit des Trägergasvolumenstroms zu erhöhen sowie eine zusätzliche Kalibrierung des Massenspektrometers für Wasserstoff und Ar durchgeführt werden, um die Messunsicherheiten von φ_{H_2} sowie φ_{Ar} zu reduzieren.

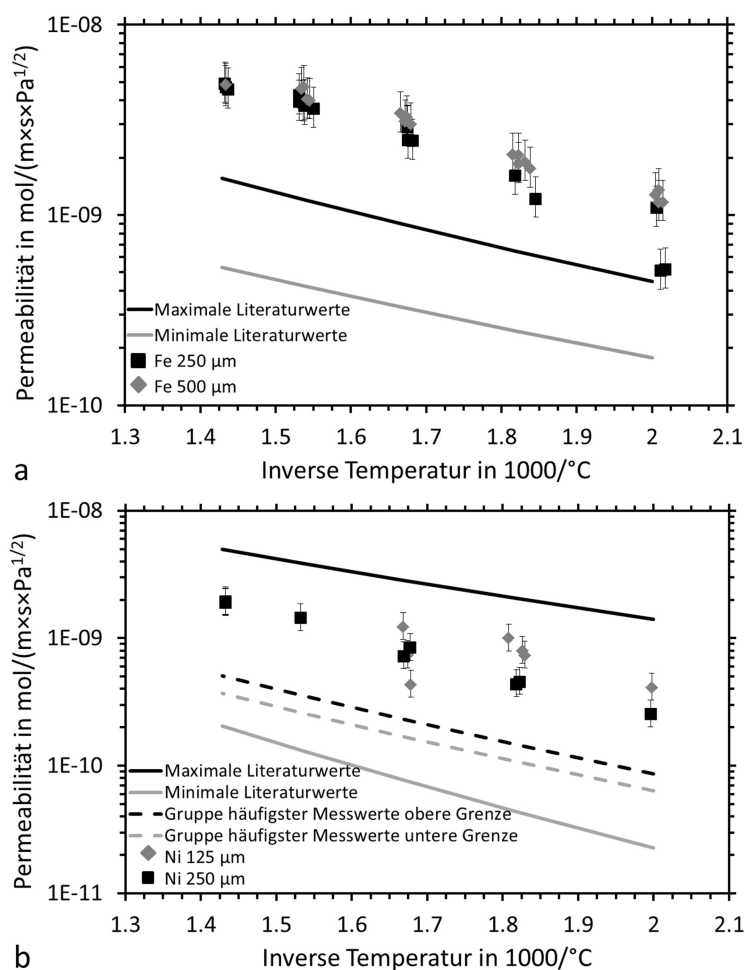


Abbildung 88: Vergleich der bestimmten Wasserstoffpermeabilitätswerte mit Literaturdaten aus [92] für (a) Eisen und (b) Nickel.

6.5 Kohlenstoffpermeation

6.5.1 Versuche zur Messung von Kohlenstoffpermeation

Die bei 500 °C auf der Austrittsseite der 250 µm dicken Fe-Membran gemessenen Volumenanteile von CO (φ_{CO}) und CO₂ (φ_{CO_2}) sind in Abbildung 89 a dargestellt, wobei φ_{CO} stets gleich null ist. Im Falle von φ_{CO_2} steigt auf der Eintrittsseite der Wert mit einer Verzögerung von etwa 17000 s nach Einschalten des CO-Volumenstroms an. Diese Reaktion konnte in den nachfolgenden Messungen bei 500, 550 und 600 °C nicht reproduziert werden.

Erst bei der Versuchstemperatur von 700 °C wurde auf der Austrittsseite wieder ein Anstieg von φ_{CO_2} nach dem Einschalten des Volumenstroms von CO auf der Eintrittsseite beobachtet (Abbildung 89 b). Die zeitliche Differenz zwischen dem Einschalten von CO und der ersten Messung von CO₂ beträgt etwa 400 s. Zu Beginn steigt der Wert von φ_{CO_2} signifikant an und ab einer Versuchsdauer von etwa 5500 s flacht der Anstieg deutlich ab. Bei etwa 12000 s erreicht φ_{CO_2} ein Maximum von etwa 0,4 Vol.-% und nimmt anschließend wieder ab und zwar ohne, dass die Zusammensetzung des Arbeitsgases geändert wurde. Nach dem Ausschalten von CO sinkt mit einer Verzögerung von etwa 500 s der Wert von φ_{CO_2} signifikant ab und schwankt anschließend im Bereich von etwa 0,12 und 0,14 Vol.-%.

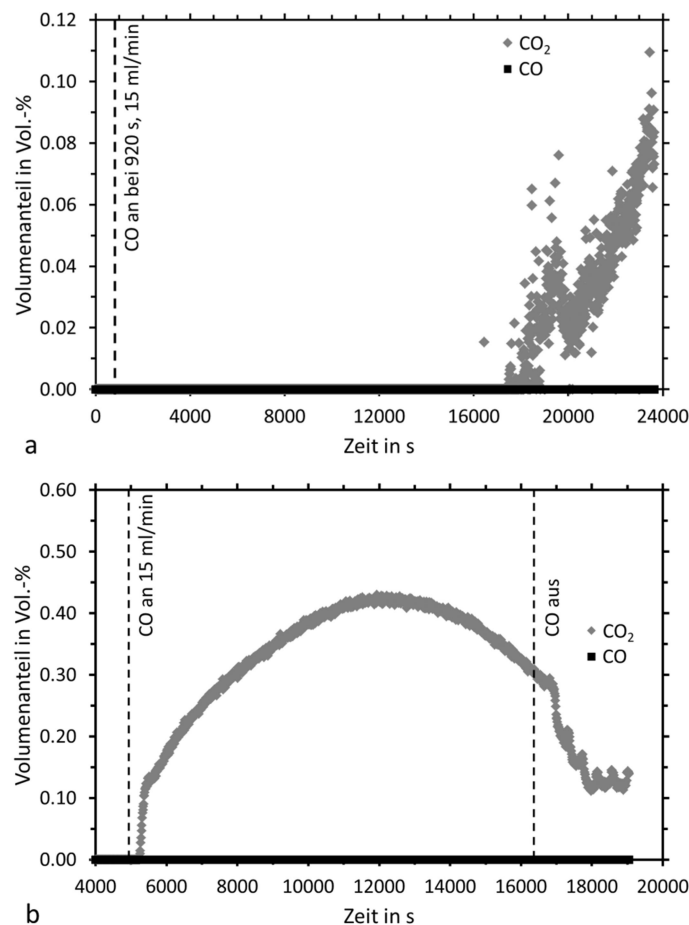


Abbildung 89: Gemessene Volumenanteile von CO und CO₂ bei (a) 500 °C und (b) 700 °C.

Beim Ausbau der Membran wurde beobachtet, dass die Kapselhälfte der Eintrittsseite mit pudrigem Kohlenstoff gefüllt war. Im Querschliff der Membran (Abbildung 90 a) ist erkennbar, dass sich während der Versuche auf der Austrittsseite der Membran eine Fe-Oxidschicht gebildet hat.

Auf der Eintrittsseite sind hingegen Kohlenstoffablagerungen mit Fe-Partikeln sichtbar (Abbildung 90 b), was auf Metal Dusting hindeutet und eine sehr hohe Kohlenstoffaktivität impliziert. Die Kohlenstoffaktivität der Wassergasreaktion (Gleichung 71) kann über

$$a_c = K \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p^0 p_{H_2O}} = K \frac{p_{Gesamt} \tilde{y}_{CO} p_{Gesamt} \tilde{y}_{H_2}}{p^0 p_{Gesamt} \tilde{y}_{H_2O}} \quad (80)$$

bestimmt werden. Die Stoffmengenanteile und die Massenwirkungskonstante werden für die jeweiligen Temperaturen und in Bezug auf die eingesetzten Volumenströme mittels der Software HSC [113] für das thermodynamische Gleichgewicht berechnet. Damit ergeben sich für $p_{Gesamt}=p^0$ ein a_c von etwa 1,05 bei 500 °C und bei 700 °C von 1,08.

Die wirklichen Kohlenstoffaktivitäten sollten höher liegen, da zum einen das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht werden kann und zum anderen Metal Dusting beobachtet wurde, d.h. die Kohlenstoffaktivität lag über 1,3. Die Kohlenstoffablagerung auf der Eintrittsseite weist zudem darauf hin, dass die Kohlenstoffzufuhr auf der Eintrittsseite höher war als die Kohlenstoffentfernung durch die Membran.

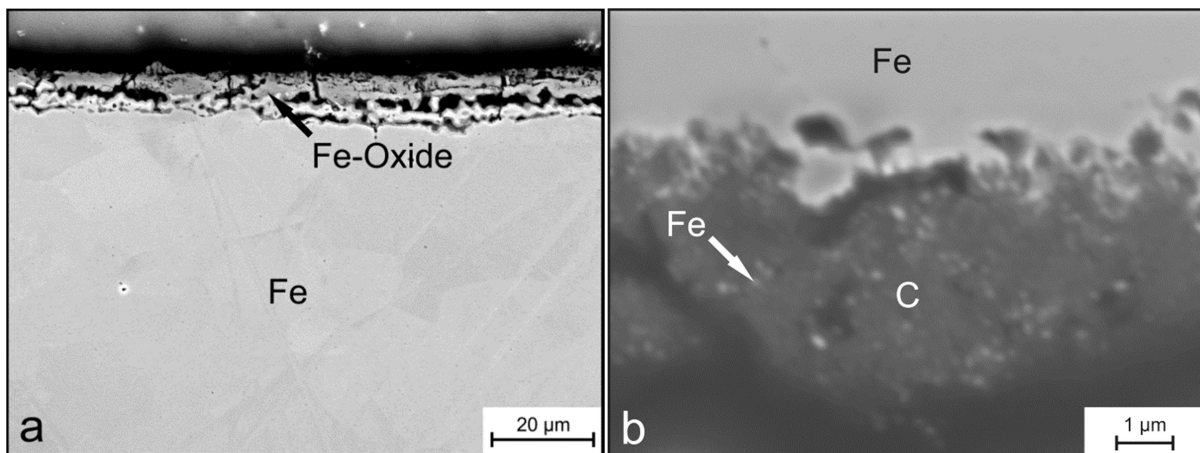


Abbildung 90: Querschliffe der oberflächennahen Bereiche der 250 µm dicken Fe-Membran nach dem Versuch zur Bestimmung der Kohlenstoffpermeation (a) die Austrittsseite und (b) die Eintrittsseite.

6.5.2 Auswertung der gemessenen Kohlenstoffpermeation

Durch die Fe-Membran getretener Kohlenstoff wurde bei den Messungen als CO_2 vom Massenspektrometer nur bei den Versuchstemperaturen von 500 und 700 °C registriert. Bei der ersten Messung bei 500 °C war die Fe-Folie vermutlich noch frei von Kohlenstoffablagerungen und Fe-Oxiden, was den Durchtritt von Kohlenstoff durch die Membran und die Oxidation auf der Austrittsseite ermöglichen konnte. Die φ_{CO_2} -Werte erreichen während des Messzeitraums jedoch keinen stationären Zustand oder wie bei 700 °C ein Maximum.

In den Messungen bei 550 und 600 °C wurde auf der Austrittsseite möglicherweise kein CO₂ detektiert, weil sich während der Messungen bei 500 °C auf der Eintrittsseite Kohlenstoff abgelagert hat oder die Austrittsseite oxidiert wurde.

Die erneute Bildung von CO₂ bei 700 °C kann aufgrund von zwei Aspekten wieder erfolgen: zum einen aufgrund unterschiedlicher Oxidationskinetiken von Fe und Kohlenstoff als bei 500 °C; zum anderen, weil nach den vorangegangenen Messungen kein CO mehr zugeführt wurde, wodurch sich, bis zu Beginn der Messung bei 700 °C, Kohlenstoffablagerungen auf der Eintrittsseite verringert haben können und der Eintritt von Kohlenstoff aus der Gasphase in die Membran wieder möglich ist.

Im Vergleich zu 500 °C weist φ_{CO_2} bei 700 °C eine deutlich geringere Verzögerungszeit auf Veränderungen des Volumenstroms von CO auf, was auf thermisch aktivierte Prozesse, z.B. Diffusion von Kohlenstoff durch die Membran, zurückgeführt werden kann. Des Weiteren deuten die vergleichsweise höheren φ_{CO_2} -Werte auf einen signifikanten Kohlenstofftransport hin. Die Abnahme von φ_{CO_2} nach Überschreiten des Maximums impliziert, dass der Kohlenstoffstrom durch die Membran abnimmt.

Dies ist bemerkenswert, da auf der Eintrittsseite sowohl Metal Dusting als auch Kohlenstoffablagerungen zu beobachten sind und somit Kohlenstoff verfügbar ist. Allerdings ist die Aktivität von festem Kohlenstoff geringer als die Kohlenstoffaktivität der Gasphase. Des Weiteren ist es denkbar, dass der Übergang von festem Kohlenstoff in die Membran geringer ist als aus der Gasphase. Insgesamt wird somit die Kohlenstoffzufuhr in die Membran abnehmen. Nach Ausschalten von CO, gegen Ende der Messung bei 700 °C, stellt sich ein annähernd konstanter φ_{CO_2} -Wert von etwa 0,13 Vol.-% auf der Austrittsseite ein.

Die Werte von φ_{CO_2} können, ähnlich wie im Falle der Wasserstoffpermeation, über die Gleichungen 67 und 68 in einen Stoffstrom und mittels der bekannten Membranfläche in eine Stoffstromdichte umgerechnet werden. Die Stoffstromdichte kann in Gleichung 23 eingesetzt und zu der Permeabilität umgestellt werden. Wird für das Trägergas Ar mit Sauerstoff ein Volumenstrom von 1 ml/min angenommen, ergibt sich für das maximale φ_{CO_2} von 0,4 Vol.-%, bei 700 °C, ein Permeabilitätswert von etwa $3,24 \times 10^{-6}$ mol/m*s und ist damit etwa 436-mal größer als der mit Löslichkeit- und Diffusionsdaten von ferritischem Eisen errechnete Permeabilitätswert (Abbildung 2). Für ein φ_{CO_2} -Wert gleich 0,13 Vol.-%, wie gegen Ende der Messung bei 700 °C, ergibt sich ein Kohlenstoffpermeabilitätswert von ungefähr $1,14 \times 10^{-6}$ mol/m*s und ist damit etwa 153-mal größer als der über die Löslichkeit- und Diffusionsdaten berechnete Permeabilitätswert. Wird Letzteres jedoch in erster Näherung mindestens mit der Kohlenstoffaktivität von Zementit ($a_c=1,3$) multipliziert, erhöht sich der Wert von etwa $7,44 \times 10^{-9}$ mol/m*s auf $9,67 \times 10^{-9}$ mol/m*s. Somit beträgt der ermittelte Permeabilitätswert nur noch etwa das 335- bzw. 118-fache des theoretisch bestimmten Wertes. Die Unterschiede zwischen ermittelten und theoretischen Permeabilitätswert sollten weiter abnehmen, wenn die korrekte Kohlenstoffaktivität bekannt ist und bei der Berechnung der Permeabilität berücksichtigt wird.

Insgesamt werden die Messungen des Kohlenstoffdurchtritts durch die Membran von der Kohlenstoffaktivität auf der Eintrittsseite und der Oxidationskinetik der Elemente auf der Austrittsseite beeinflusst.

Weitere Versuche zur Bestimmung der Kohlenstoffpermeation sollten daher bei Kohlenstoffaktivitäten $a_c \leq 1$ durchgeführt werden, um Metal Dusting zu vermeiden. So können Messungen zunächst bei einer konstanten Kohlenstoffaktivität auf der Eintrittsseite durchgeführt werden, wie fester Kohlenstoff ($a_c=1$), und anschließend bei geringeren Kohlenstoffaktivitäten, um die Abhängigkeit der Kohlenstoffpermeation von der Aktivität zu untersuchen.

Im Hinblick auf die Oxidation der Elemente auf der Austrittsseite ist es denkbar, eine dünne Schicht an Ni auf die Membran aufzutragen und eine Regelung des Sauerstoffpartialdruckes einzusetzen, da NiO vergleichsweise höhere Sauerstoffpartialdrücke benötigt als CO oder CO₂ und somit primär der Kohlenstoff und nicht die Membran oxidiert werden sollte. Die Ni-Schicht muss dabei so dünn sein, dass sie die eigentlichen Permeationsmessungen der Membran nicht beeinflusst.

Da während der Messungen zudem eine signifikante Wasserstoffpermeation erfolgte, sollte in einem TDM-Reaktor die Produktabtrennung mittels Membranen von Wasserstoff einfacher realisierbar sein als von Kohlenstoff.

In Hinblick auf die nachfolgenden Tests an elektrochemischen Kohlenstoffsensoren darf CO nur ohne Ar/H₂ eingesetzt werden, um zusätzlichen Einfluss von Wasserstoff zu unterbinden.

Zusätzlich weisen die Messungen der Kohlenstoffpermeation darauf hin, dass zum einen auf der Austrittsseite die Kohlenstoffaktivitäten abhängig sind von der Eintrittsseite und zum anderen, dass deutlichere Reaktionen bei höheren Versuchstemperaturen zu erwarten sind.

Signifikante Kohlenstoffstoffströme durch die Membran werden bei dem Sensor hingegen nicht benötigt, lediglich ein Ausgleich der Kohlenstoffaktivitäten auf beiden Seiten der Membran, da sich ansonsten die Zusammensetzung des Elektrolyten ändern könnte.

6.6 Test der Kohlenstoffsensoren

6.6.1 Messwerte der Kohlenstoffsensortests

Die während der Kohlenstoffsensortests aufgezeichneten Temperaturen, die Spannungen der λ -Sonde und des Kohlenstoffsensors sind in Abbildung 91 dargestellt. Da die Datenerfassung diskontinuierlich erfolgte sind die Werte gruppiert und mit unterbrochenen Zeitachsen aufgeführt.

Die Werte vom Stabilitätstest des Sensors gegenüber strömender Ar-Atmosphäre ($\dot{V}_{\text{Ar}} = 29 \text{ ml/min}$) sind in Abbildung 91 a aufgeführt. Die Temperatur beträgt $554 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und die λ -Sondenspannung im Mittel etwa 130 mV.

Insgesamt gesehen sinkt die Spannung des Kohlenstoffsensors mit längerer Versuchsdauer von maximal 0 auf minimal -80 mV. Nach Gleichung 40 entsprechen die Spannungen Kohlenstoffaktivitäten an der Membran (a_{C}^{I}) von 1 bzw. 0,01. Es ist unklar, wieso der Sensor zwischenzeitlich einen Anstieg der Kohlenstoffaktivität bis 1 anzeigt, insbesondere da kein Kohlenstoff hinzugegeben wurde. Abgesehen davon zeigt der Sensor eine durch das strömende Ar sinkende Kohlenstoffaktivität in der Membran an.

Die Messwerte der Kohlenstoffsensortests, bezüglich der Zugabe von CO zu dem Ar-Volumenstrom, sind in Abbildung 91 b dargestellt. Während der ersten beiden Messungen beträgt die Temperatur $554 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei der dritten Messung etwa $702 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch die Zugabe von CO zum Trägergas Ar steigt jeweils nach etwa 10 min die Spannung der λ -Sonde von etwa 135 mV auf bis zu 1,2 V an. Nach dem Ausschalten von CO dauert es etwa eine halbe Stunde bis die Spannung der λ -Sonde signifikant sinkt. Die Änderung der λ -Sondenspannung bestätigt, dass sich die Gaszusammensetzung vor dem Eintritt in die Versuchskapsel geändert hat und impliziert einen geringeren Sauerstoffpartialdruck durch die Zugabe von CO.

Im Falle des Kohlenstoffsensors steigt, während der ersten Zugabe von CO, die Spannung von -45 mV ($a_{\text{C}}^{\text{I}} = 0,08$) auf ein Maximum von -37 mV ($a_{\text{C}}^{\text{I}} = 0,16$) und erreicht dieses 4 h nach dem Einschalten von CO bzw. 3 h nach Ausschalten von CO. Nach dem ersten Test strömte nur das Trägergas entlang der Membranoberfläche. Im Falle des zweiten CO-Tests ist keine signifikante Änderung der Sensorspannung durch die Variation von CO erkennbar. Vor der dritten Datenaufzeichnung wurde die Temperatur von 554 auf etwa $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, wodurch sich die Spannung des Kohlenstoffsensors von -40 mV ($a_{\text{C}}^{\text{I}} = 0,10$) auf -90 mV ($a_{\text{C}}^{\text{I}} = 0,14$) ändert. Bei Zugabe von CO steigt die Spannung des Kohlenstoffsensors mit einer Verzögerung von etwa 20 min von den anfänglichen -90 mV an und erreicht ein Maximum von -18 mV ($a_{\text{C}}^{\text{I}} = 0,42$) 3 h nach dem Einschalten von CO bzw. 2 h nach dem Ausschalten von CO.

Die beobachteten Spannungsänderungen des Kohlenstoffsensors nach Zugabe von Ar/H₂ sind in Abbildung 91 c aufgeführt. Bei den ersten zwei Messungen beträgt die Temperatur $554 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei der dritten $702 \text{ }^\circ\text{C}$.

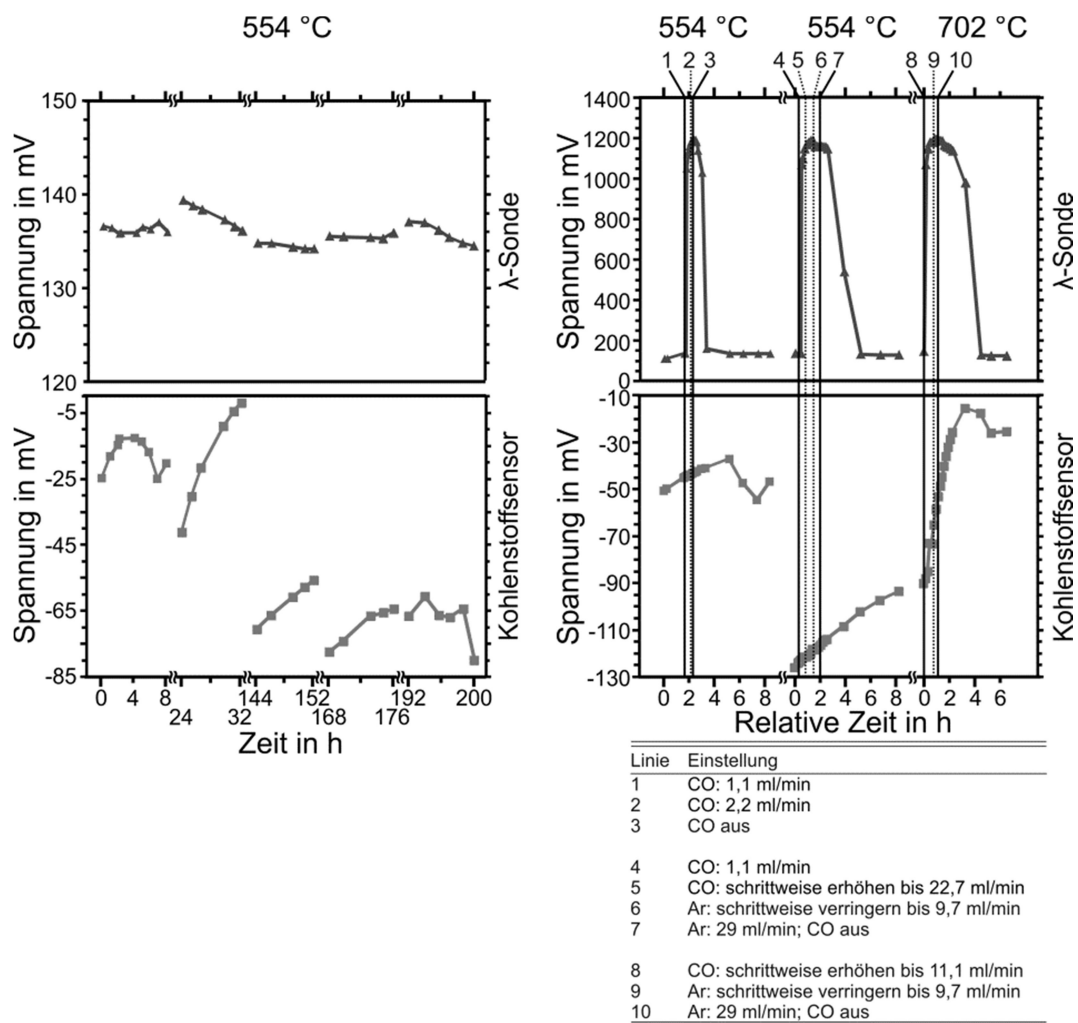
Die Zugabe von Ar/H₂ führt, ähnlich wie CO, jeweils zum Anstieg der λ-Sondenspannung von etwa 130 mV auf bis zu 1,2 V und das Ausschalten von Ar/H₂ entsprechend zum Abfall der Spannung zurück auf 130 mV.

Bei der ersten Gruppe an Messwerten steigt die Spannung des Kohlenstoffsensors durch die Zugabe von Ar/H₂ von -41 mV auf -32 mV an, was nach Gleichung 40 einer scheinbaren Kohlenstoffaktivität an der Membran von 0,1 bzw. 0,16 entspricht und vergleichbar ist zur Änderung der Sensorspannung durch Zugabe von CO. Nach dem Ausschalten von Ar/H₂ sinkt die Spannung des Kohlenstoffsensors ohne signifikante Verzögerung. Im Rahmen der zweiten Messung weist die Spannung des Kohlenstoffsensors keine Abhängigkeit von Ar/H₂ auf. Bei dem dritten Datensatz bei 702 °C beträgt die Spannung des Kohlenstoffsensors etwa 3 mV ($a_C^I = 1,15$) und nimmt durch die Zugabe von Ar/H₂ auf 5 mV ($a_C^I = 1,27$) zu, sinkt anschließend jedoch vor dem Ausschalten von Ar/H₂.

Die Beobachtungen, wie sich der Kohlenstoffsensor in Abhängigkeit von der Atmosphäre oberhalb des Elektrolyten verhält, sind in Abbildung 93 d dargestellt. Die Temperatur beträgt während der Tests etwa 704 °C.

Im Falle des ersten Tests wird die Austrittsseite mit CO₂ gespült, während Ar entlang der Eintrittsseite strömt. Die Sensorspannung steigt dabei von etwa -20 auf maximal 270 mV an und sinkt danach unabhängig von Änderungen des CO₂-Gehalts unter 55 mV. Anschließend sinkt die Spannung trotz Zugaben von CO oder Ar/H₂ zum Arbeitsgasstrom weiter von 24 auf 9 mV.

Bei dem nächsten Test wird zunächst Ar/H₂ zum Arbeitsgas hinzugefügt, wobei sich die Sensorspannung nicht ändert. Danach wird die Austrittsseite des Sensors mit Ar/H₂ gespült, wodurch die Sensorspannung kurzfristig von etwa 5 mV auf etwa 25 mV ansteigt und anschließend unabhängig von Ar/H₂ auf etwa 12 mV absinkt. Bei anschließenden Zugaben von CO bzw. Änderungen von Ar/H₂ im Arbeitsgas auf der Eintrittsseite verbleibt die Sensorspannung weiterhin im Bereich um 12 mV.



a

b

Abbildung 91: Verläufe der gemessenen Spannungen der λ -Sonde und des Kohlenstoffsensors über der Zeit für (a) Spülen mit Ar 6,0, (b) Zugabe von CO, (c) Zugabe von Ar/H₂ und (d) Spülen der Austrittsseite mit CO₂ oder Ar/H₂. Die eingezeichneten vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe.

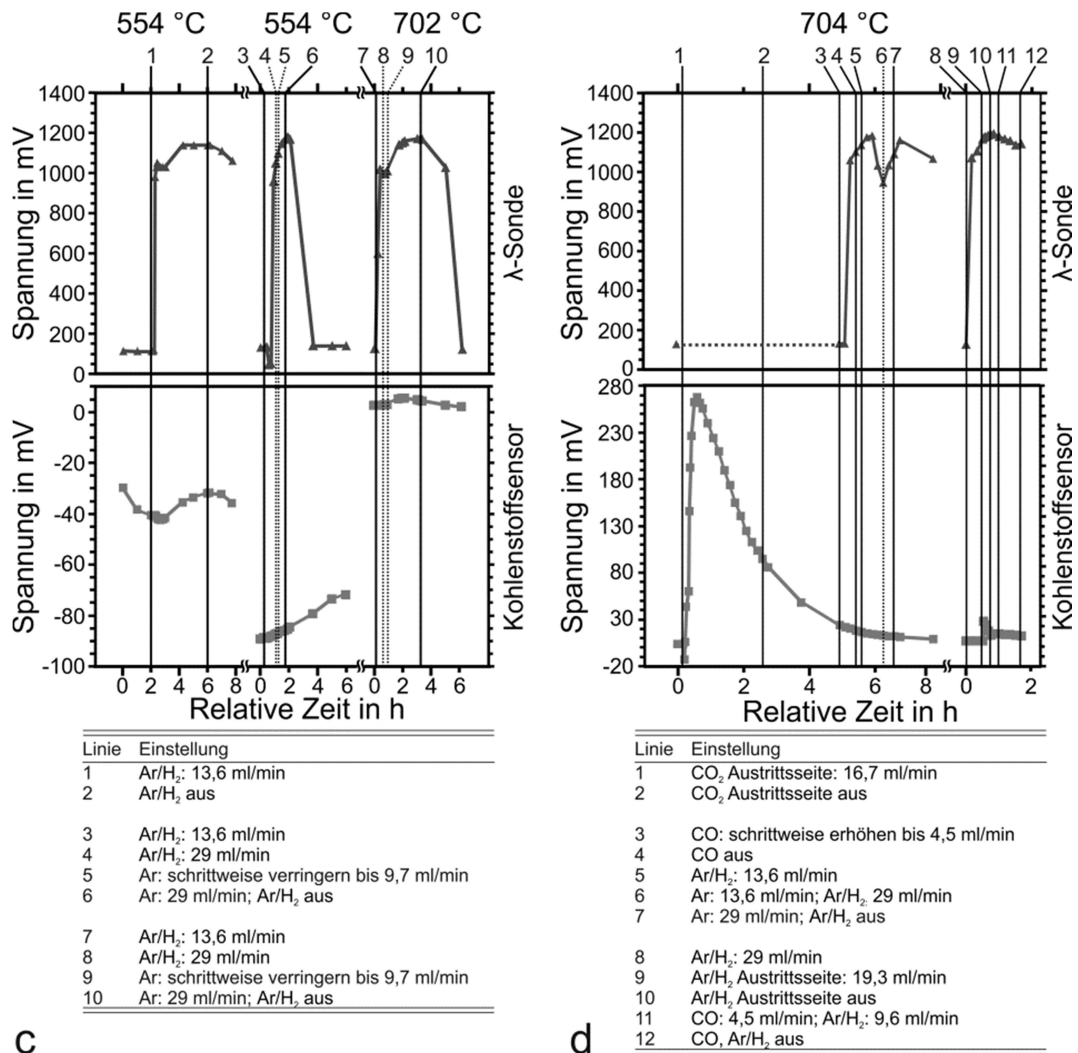


Abbildung 91 Fortsetzung: Verläufe der gemessenen Spannungen der λ-Sonde und des Kohlenstoffsensors über der Zeit für (a) Spülen mit Ar 6.0, (b) Zugabe von CO, (c) Zugabe von Ar/H₂ und (d) Spülen der Austrittsseite mit CO₂ oder Ar/H₂. Die eingezeichneten vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe.

Nach dem Öffnen des Sensors sind auf der Eintrittsseite der Membran weder Kohlenstoffablagerungen noch signifikante Oxidation sichtbar. Auf der Austrittsseite ist der Elektrolyt um die Graphitelektrode herum an der Oberfläche schwarz verfärbt (Abbildung 92).

Im Querschliff der Membran sind auf der Austrittsseite Oxide zu beobachten, in denen, mittels EDX-Analyse, hauptsächlich Fe und geringe Gehalte an Na gemessen werden (Abbildung 93).

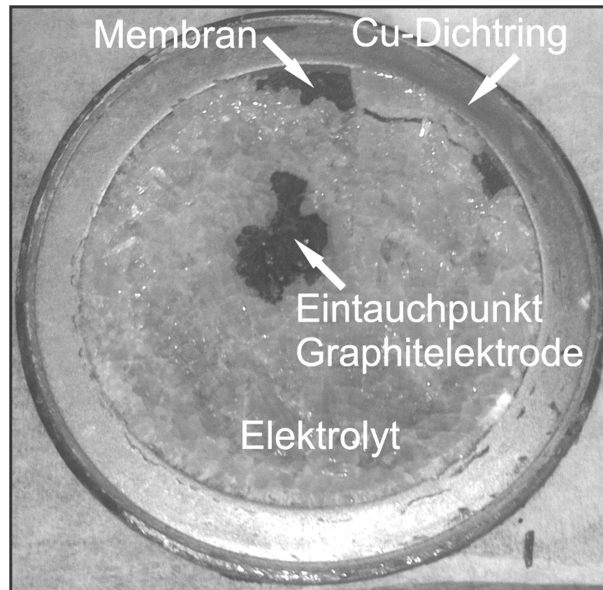


Abbildung 92: Aufsicht auf die Austrittsseite der ausgebauten Fe-Membran des getesteten Kohlenstoffsensors mit Elektrolyt.

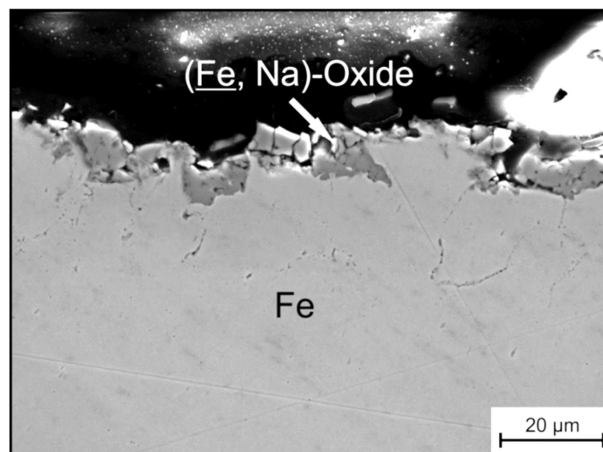


Abbildung 93: Querschliff des der Austrittsseite von der 250 µm dicken Fe-Membran nach dem Einsatz

6.6.2 Diskussion der Sensormesswerte

Im Rahmen der Kohlenstoffsensortests führt die Zugabe von CO zum Arbeitsgasstrom Ar hauptsächlich zum Anstieg der Sensorspannung und ohne CO im Arbeitsgasstrom sinkt die Spannung des Kohlenstoffsensors. Die Änderung der Sensorspannung in Bezug zu CO entspricht damit den Erwartungen nach Gleichung 40 in Abhängigkeit von der Kohlenstoffaktivität der Membran.

Im Falle der Sensortests auf Ar/H₂ reagierte die Sensorspannung vergleichsweise schneller auf Änderungen des Wasserstoffgehalts im Arbeitsgas, als auf Änderungen des Kohlenstoffgehalts. Dies wird vermutlich durch die im Vergleich zu Kohlenstoff höhere Permeation von Wasserstoff durch die Eisen-Membran verursacht.

Da sich die Kohlenstoffsensorspannung ähnlich wie im Falle der Zugabe von CO ändert, reagiert der Sensor offenbar vergleichbar auch auf H₂ wie auf CO. Demnach sollte bei Wasserstoff eine Änderung von chemischen Potentialen an den Elektroden, wie bei Kohlenstoff, erfolgen. Im Hinblick auf Kohlenstoff soll dieser mit den Sauerstoffionen des

Elektrolyten die Karbonationen bilden (Gleichung 45). Im Fall von Wasserstoff ist die Bildung von Hydroxidionen



eine mögliche Reaktion mit Sauerstoffionen. Dies impliziert allerdings, dass der Sensor hauptsächlich von der Aktivität der Sauerstoffionen ($a_{\text{O}^{2-}}$) im Elektrolyten abhängig ist und auf den Sauerstoffpartialdruck reagiert. Somit müssen die Aktivitäten an den Elektroden und der Ionentransport im Elektrolyten auf Sauerstoffionen bezogen werden.

Bezüglich der Aktivitäten an den Elektroden sollte an der Graphitreferenzelektrode, aufgrund ihrer konstanten Kohlenstoffaktivität, eine Gleichgewichtsaktivität von Sauerstoffionen über die Reaktion $\text{C} + 3\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 4\text{e}^-$ (Gleichung 45) vorliegen, während die Aktivität der Sauerstoffionen an der Membran durch die Arbeitsgase beeinflusst wird.

Im Hinblick auf die Spülung der Austrittsseite mit CO_2 steigt die Spannung, obwohl auf der Eintrittsseite weder CO noch Ar/H_2 dem Ar -Trägergasstrom hinzugegeben wurden. Es ist allerdings denkbar, dass bei gleichbleibender Sauerstoffionenaktivität an der Membran die Sensorspannung steigt, weil die Aktivität an der Referenzelektrode verringert wird (Gleichung 40). Letzteres kann eintreten wenn durch das Spülen der Austrittsseite mit CO_2 das Karbonat stabilisiert wird (Abbildung 5). Dadurch wird die Zerfallsreaktion zu Natriumoxid unterdrückt (Abschnitt 3.5.2) und der $a_{\text{O}^{2-}}$ -Wert im Elektrolyten, insbesondere an der Grenzfläche Elektrolyt/Gasphase, gesenkt. Mit fortschreitender Versuchsdauer ändert sich $a_{\text{O}^{2-}}$ im gesamten Elektrolyten wodurch die Sensorspannung absinkt.

Durch das Spülen der Austrittsseite mit Ar/H_2 wird der Partialdruck von CO_2 reduziert. In Bezug auf Abbildung 5, führt dies im Bereich von p_{O_2} zwischen 10^{-30} und 10^{-5} bar zur Destabilisierung von Na_2CO_3 und Übergang in das Stabilitätsfeld des Na_2O , was die nachfolgende Bildung von Sauerstoffionen wieder ermöglichen und $a_{\text{O}^{2-}}$ erhöhen sollte. Aufgrund möglicher Reaktionen des Wasserstoffs mit dem Elektrolyten kann die Erhöhung von $a_{\text{O}^{2-}}$ jedoch unterbunden worden sein. Durch die Reduzierung von $a_{\text{O}^{2-}}$ kann zudem kein Ionentransport mehr im Elektrolyten erfolgen. Daher werden nach dem Spülen auch keine Änderungen der Sensorspannung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Arbeitsgases beobachtet. Die Sauerstoffionen können ferner mit der Fe-Membran Oxide bilden, was zur Deaktivierung des Sensors führen wird.

Im Hinblick auf den Einsatz eines solchen Sensors in einem TDM-Reaktor, müsste der Sensor aufgrund der nicht-selektiven Messung von Kohlenstoff und Wasserstoff für unterschiedliche Temperaturen und Methankonvertierungsgrade kalibriert werden. Des Weiteren kann bei hohen Kohlenstoffaktivitäten an den metallischen Membranen Metal Dusting eintreten. Für die Bestimmung der Konvertierung könnte es sich daher anbieten Wasserstoffsensoren mit keramischen Membranen zu verwenden [155]. Eine keramische Membran kann eine geringere katalytische Wirkung für die Methanzersetzung als die metallischen Membranen haben sowie eine geringere Anfälligkeit für Schädigung

durch Kohlenstoff besitzen. Zusätzlich sollte die Selektivität aufgrund des Protonentransports durch die Keramik höher sein.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

7.1 Schlussfolgerung

Aus den Ergebnissen, die in den drei Themengebieten dieser Arbeit erzielt wurden, können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Im Rahmen der Korrosionsversuche wurde bestätigt, dass die Korrosion durch flüssiges Zinn oberhalb von 500 °C und insbesondere bei 1000 °C signifikante Materialverluste an den getesteten Legierungen verursacht. Die Materialverluste in den Korrosionssystemen wurden auch quantitativ erfasst und daraus Gleichungen abgeleitet, die den Materialverlust in Abhängigkeit von der Zeit darstellen.

Von den beobachteten Korrosionsprodukten wird gefolgert, dass die Korrosionsprozesse von Legierungen in flüssigem Zinn zunächst von der Löslichkeit der Legierungselemente in der Schmelze abhängig sind. So wird insbesondere Nickel, aufgrund seiner hohen Löslichkeit und dem damit verbundenen Gradienten der chemischen Aktivität, selektiv von der Korrosionsfront in das Volumen der Schmelze entfernt.

Dahingegen ist von geringer löslichen Elementen, wie Eisen und insbesondere Chrom, Molybdän sowie Silizium, der Aktivitätsgradient und somit auch der Stofftransport mittels Diffusion kleiner. Diese Elemente verbleiben daher hauptsächlich in den korrodierten Bereichen, wodurch in erster Linie die Schmelze nahe der Probe lokal gesättigt wird, und scheiden sich als α - oder σ -Phasen aus. Die Basislegierungselemente Eisen und Nickel können bei lokaler Sättigung auch intermetallische Phasen mit Zinn bilden, was zu Ausscheidungen in Form von Partikeln und Schichten, insbesondere im Falle der Eisenbasierten Materialien, führt. Die Eisen-basierten Proben wiesen dabei Korrosionsschichten auf, wie sie auch in der technischen Literatur beobachtet wurden.

Durch die globale Sättigung des vorhandenen Schmelzvolumens werden die Aktivitätsgradienten von der momentanen Probenoberfläche in die Schmelze. Damit wird auch der Stofftransport der gelösten Elemente durch Diffusion reduziert.

Besonders im Falle der Basislegierungselemente führt dies zu einen geringeren Materialverbrauch, die lokale Sättigung der probennahen Schmelze tritt eher ein und dementsprechend bilden sich die Schichten aus intermetallischen Phasen mit Zinn früher.

Materialverbrauch kann allerdings auch in einer gesättigten Schmelze stattfinden, da sich die gelösten Basislegierungselemente als intermetallische Partikel in der Schmelze wieder ausscheiden können. Nickel wurde auch in den Versuchen an austenitischem Stahl in einer Eisen-gesättigtem Schmelze selektiv im Zinn gelöst, da die Sättigung der Schmelze für Nickel im Rahmen der Versuche nicht erreicht worden ist. Mit sinkender Tendenz der verfügbaren Schmelze zur Sättigung mit Nickel und den damit steigendem Nickelkonsum wird auch die Menge an Korrosionsprodukten, aus schlechter löslichen Elementen, im korrodierten Bereich größer. Dies führt bei den verwendeten Korrosionssystemen zu unterschiedlichen Korrosionsstrukturen und Materialverbrauch der Stahlproben.

Falls die intermetallischen Phasen auf den Probenoberflächen kontinuierliche Schichten gebildet haben, werden sie den Stofftransport von gelösten Legierungselementen in der flüssigen Phase, von der momentanen Korrosionsfront in das Volumen der Schmelze, verhindern. Bei diesen Korrosionsprozessen ist somit zusätzlich Feststoffdiffusion involviert, wodurch die Korrosionsgeschwindigkeiten vermindert werden können.

Nickel wird dennoch, aufgrund seiner höheren Löslichkeit in flüssigem Zinn, selektiv aus der Legierung entfernt. Es wird auf Basis der Untersuchungen gefolgert, dass das Nickel dabei zunächst in die Schichten aus intermetallischen Phasen, auch aus Eisen-Zinn, übergeht und sich aus diesen in die Schmelze löst. Dies führt zu einer Entmischung des oberflächennahen Bereichs der Proben und im Falle der getesteten Stähle zur Umwandlung von Austenit in Ferrit.

Mit fortschreitender Korrosionsdauer steigen sowohl die Materialverluste als auch die Dicke der intermetallischen Schichten, wonach Letztere in die Proben wachsen. Das Einwärtswachsen erfolgt unter anderem, weil Zinn die schneller diffundierende Komponente in den Schichten ist. An der Grenzfläche Legierung/Schicht werden allerdings mechanische Spannungen entstehen, wenn sich die molaren Volumina der durchgängigen, massiven intermetallischen Schichten von denen der Legierungen unterscheiden. Diese mechanischen Spannungen können das Wachstum der Schichten beeinflussen. Es wird angenommen, dass sie zum einen durch die Diffusion von Eisen oder Nickel von der Korrosionsfront in die Schmelze, was zum beobachteten abschnittswise Auswärtswachsen der intermetallischen Schichten führt, kompensiert werden. Zum anderen bildeten sich zwischen Legierung und intermetallischer Schicht weitere intermetallischer Phasen. Die berechneten molaren Volumina dieser zusätzlichen Phasen sind vergleichsweise geringer, sodass die Unterschiede im molaren Volumen und damit auch die mechanischen Spannungen an den Grenzflächen von Legierung und intermetallischer Schichten kleiner werden.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Korrosionsschutzes gegen flüssiges Zinn bei Temperaturen oberhalb von 700 °C wurden in dieser Arbeit erste Oberflächenschichten erzeugt und getestet. Davon erwies sich insbesondere die Schicht aus Chromnitrid, die auf einer Stahlprobe mittels Gasnitrierung erzeugt wurde, als vielversprechender Ansatz eines Korrosionsschutzes. Ferner folgt aus den Untersuchungen, dass die Korrosionsschutzschichten nicht nur durchgängig und ihr Schichtmaterial gegenüber dem flüssigen Zinn beständig sein muss, um eine Auflösung der Schicht zu verhindern, sondern auch seitens der Legierung, um eine Umwandlung des Schichtmaterials und damit einer Schädigung der Schicht vorzubeugen.

Für Tests von Separationsmembranen und Sensoren, unter den erwarteten Bedingungen der thermischen Methanersetzung, wurde eine Anlage konstruiert um entsprechende Messungen zu ermöglichen. Die ersten Versuchsreihen wurden im Rahmen der Separationsmembranen durchgeführt. Dabei sind ähnliche Wasserstoffpermeabilitätswerte wie in der technischen Literatur ermittelt worden, was die Funktionalität der Anlage verifiziert. Aus einer Fehleranalyse folgt, dass die Messunsicherheiten der Anlage

durch eine Modifikation der Anlagenkomponenten für die Zufuhr des Trägergasvolumenstroms sowie durch eine zusätzliche Kalibrierung des Massenspektrometers für Wasserstoff und dem Trägergas Argon reduziert werden können.

In der nachfolgenden Versuchsreihe wurde die mögliche Abtrennung von Kohlenstoff mittels metallischer Membranen getestet und dabei auch Kohlenstoffpermeation durch eine Eisen-Folie beobachtet. Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass die beobachtbare Permeation zum einen von der Kohlenstoffaktivität auf der Eintrittsseite und zum anderen auf der Austrittsseite von den unterschiedlichen Oxidationskinetiken der Eisen-Folie sowie des Kohlenstoffs abhängig ist. Es ist denkbar, dass in weiteren Messungen Nickel-Schichten und eine präzise Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Austrittsseite eingesetzt werden, da Nickel für die Oxidation höhere Sauerstoffpartialdrücke benötigt als Kohlenstoff und daher letzteres hauptsächlich oxidiert werden kann.

Bezüglich der Anwendbarkeit von Sensoren zur Messung des Konvertierungsgrades in einem Reaktor zur thermischen Methanzerlegung, reagierten die in der Versuchsanlage getesteten Kohlenstoffsensoren mit Eisen-Membranen auf Kohlenstoff und auf Wasserstoff mit Spannungsanstiegen. Aus den dazu geführten Überlegungen wurde gefolgert, dass dies nicht nur durch die Durchlässigkeit der Eisen-Membran für beide Elemente ermöglicht wird, sondern auch dadurch dass die Sauerstoffionen im Elektrolyten sowohl mit Kohlenstoff als auch mit Wasserstoff reagieren. Der Sensor ist damit eher abhängig von der Aktivität der Sauerstoffionen an den Elektroden und dem Sauerstoffpartialdruck innerhalb des Sensors.

7.2 Ausblick

Im Hinblick auf einen späteren Zinn-gefüllten Reaktor zur thermischen Methanzerlegung folgt aus den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen, dass Strukturwerkstoffe aus austenitischen Stählen oder Nickelbasislegierungen unbedingt durch Oberflächenschichten vor der Korrosion geschützt werden müssen. Diese Schichten müssen zudem regelmäßig kontrolliert werden um mögliches Schichtversagen rechtzeitig zu erkennen. Sollte es zu einem Schichtversagen kommen, führt die hohe Korrosionsgeschwindigkeit zu sehr kurzen Restzeiten bis zum Ausfall, z.B. bei 1000 °C und im Falle von 2,5 mm dicken Rohrwänden aus Nickel-Basislegierungen weniger als 25 h.

Für die Legierungen wurden auch erste Korrosionsprozesse dargestellt, allerdings basieren die Korrosionsprozesse, bei denen kontinuierliche intermetallische Schichten involviert sind, auf Annahmen. Hier sind zusätzliche, spezielle Versuche notwendig um die Thesen zu begründen. So können die mechanischen Spannungen in den intermetallischen Schichten beispielsweise durch Messungen der Restspannung nach den Versuchen nachgewiesen werden.

Effektive Schutzschichten können auf Basis der hier präsentierten Chromnitridschichten entwickelt werden. Um Phasenumwandlungen des Schichtmaterials, z.B. von Chrom- in stabilere Aluminium- und Titanitride, vorzubeugen und damit die Stabilität der Schicht zu erhöhen, müssen von vornherein die stabilsten Phasen erzeugt werden. Werden die Schichten durch thermochemische Reaktionen in der Gasphase erzeugt, müssen die zu

beschichtenden Werkstoffe dementsprechend einen hohen Aluminium- bzw. Titan-Gehalt aufweisen.

Werden die Schutzschichten hingegen auf den Werkstoffen abgeschieden, z.B. mittels Physical-Vapor-Deposition, ist es empfehlenswert gradierte oder viellagige Schichten zu erzeugen, um Schichtdefekte durch Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenqualität des Substrates sowie Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Legierung und Schicht zu vermeiden. In beiden Fällen von Schutzschichterzeugung sollte allerdings zusätzlich die Langzeitstabilität der Schichten untersucht werden, da die Interdiffusion von Elementen der Legierung und der Schicht auch zur Schädigung der Schicht führen wird.

In einem Reaktor zur thermischen Methanzerersetzung kann die Abtrennung von Reaktionsprodukten vom nicht konvertierten Methan mit dichten, metallischen Membranen unterstützt werden. Dabei bietet sich speziell die Abtrennung von Wasserstoff an, da signifikante Wasserstoffpermeation, im Vergleich zu Abtrennung von Kohlenstoff durch metallische Membranen, bereits bei deutlich geringerem technischem Aufwand erfolgt.

Mittels Kohlenstoffsensoren, wie sie in dieser Arbeit präsentiert wurden, können in einem Reaktor zur thermischen Methanzerersetzung die Methankonvertierungsgrade bestimmt werden. Allerdings müssten die Sensoren für verschiedene Temperaturen und Methankonvertierungsgrade kalibriert werden. Alternativ könnte der Konvertierungsgrad mithilfe von Wasserstoffsensoren mit Keramikmembranen ermittelt werden. Dies wäre mit zwei Vorteilen verbunden: zum einen ist der Wasserstoffgehalt, wie in der Arbeit dargelegt wurde, direkt abhängig vom Konvertierungsgrad; zweitens sollten die Wasserstoffsensoren, aufgrund der Keramikmembranen, eine höhere Selektivität für Wasserstoff aufweisen. Die Anwendbarkeit solcher Sensoren unter den Bedingungen der thermischen Methanzerersetzung muss allerdings noch verifiziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Da Rosa, Aldo Vieira, *Fundamentals of renewable energy processes*, 3te Aufl., Elsevier Academic Press, Amsterdam, Heidelberg, 2013.
- [2] G. Straczewski, J. Völler-Blumenroth, H. Beyer, P. Pfeifer, M. Steffen, I. Felden, A. Heinzl, M. Wessling, R. Dittmeyer, Development of thin palladium membranes supported on large porous 310L tubes for a steam reformer operated with gas-to-liquid fuel, *Chem Eng Process* 81 (2014), Seiten 13–23.
- [3] J. Dufour, D.P. Serrano, J.L. Galvez, J. Moreno, A. Gonzalez, Hydrogen Production from Fossil Fuels: Life Cycle Assessment of Technologies with Low Greenhouse Gas Emissions, *Energ Fuel* 25 (2011), Seiten 2194–2202.
- [4] G. Parkinson, The utility of hydrogen, *Chem Eng* 108 (2001), Seiten 29–36.
- [5] M. Steinberg, Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming, *Int J Hydrogen Energ* 24 (1999), Seiten 771–777.
- [6] R.B. Gupta, *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [7] T. Boeltken, M. Belimov, P. Pfeifer, T.A. Peters, R. Bredesen, R. Dittmeyer, Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes, *Chem Eng Process* 67 (2013), Seiten 136–147.
- [8] T. Boeltken, A. Wunsch, T. Gietzelt, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated Palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration, *Int J Hydrogen Energ* 39 (2014), Seiten 18058–18068.
- [9] B. Dittmar, A. Behrens, N. Schödel, M. Rüttinger, T. Franco, G. Straczewski, R. Dittmeyer, Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes, *Int J Hydrogen Energ* 38 (2013), Seiten 8759–8771.
- [10] N. Muradov, Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels, *Int J Hydrogen Energ* 26 (2001), Seiten 1165–1175.
- [11] R.N. Lyon, *Liquid-metals Handbook*, U.S. Government Printing Office, 1950.
- [12] U. Heubner, A. Melin, Zinn, in: E. Fromm, H. Gebhardt (Hrsg.), *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, 1976, Seiten 712–715.
- [13] M. Plevan, T. Geißler, A. Abánades, K. Mehravaran, R.K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, T. Wetzel, Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis, *Int J Hydrogen Energ* 40 (2015), Seiten 8020–8033.
- [14] T. Geißler, M. Plevan, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, R.K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed, *Int J Hydrogen Energ* 40 (2015), Seiten 14134–14146.
- [15] E.L. Reed, Stability of Refractories in Liquid Metals, *J Am Ceram Soc* 37 (1954), Seiten 146–153.

- [16] H. Shimotake, J.C. Hesson, Static and Dynamic Corrosion by Tin, Bismuth and Bismuth-Sodium Alloy up to 1000 °C, *T Am Nucl Soc* 8 (1963), Seiten 413–415.
- [17] H. Shimotake, N.R. Stalica, J.C. Hesson, Corrosion of Refractory Metals by Liquid Bismuth, Tin, and Lead at 1000 °C, *T Am Nucl Soc* 10 (1965), Seiten 141–146.
- [18] B. Predel, Nb-Sn (Niobium-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Li-Mg – Nd-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 5H, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997, Seiten 1–2.
- [19] B. Predel, Mo-Sn (Molybdenum-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Li-Mg – Nd-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 5H, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997, Seiten 1–2.
- [20] Deutsche Edelstahlwerke, Nichtrostender austenitischer Stahl 1.4571, verfügbar auf <http://www.thyssenkrupp.at/files/rsh/Werkstoffdatenblaetter/Stabstahl-Edelstahl-Rostfrei/1.4571.pdf> (zuletzt geprüft am Februar 22, 2016).
- [21] T. VDM, Nicrofer 5520 Co - alloy 617, verfügbar auf http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_617.pdf (zuletzt geprüft am Februar 22, 2016).
- [22] J.R. Weeks, C.J. Klamut, Reactions between steel surfaces and zirconium in liquid bismuth, *Nucl Sci Eng* 8 (1960), Seiten 133–147.
- [23] C. Schroer, O. Wedemeyer, J. Konys, Gas/liquid oxygen-transfer to flowing lead alloys, *Nucl Eng Des* 241 (2011), Seiten 1310–1318.
- [24] J. Morris, M.J. O'Keefe, Equipment Impacts of Lead Free Wavesoldering.
- [25] J. Morris, M.J. O'Keefe, M. Perez, Liquid Tin Corrosion and Lead Free Wave Soldering.
- [26] Y. Zhao, C.Q. Cheng, Z.Y. Cao, J. Zhao, Interaction of liquid tin and zinc with AISI 304 stainless steel after passivation in air and nitric acid, *Mater Charact* 77 (2013), Seiten 1–9.
- [27] Wiley Information Services GmbH, Chemgapedia, verfügbar auf http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/thermodyn/gleichgewicht/chem_ggw.vlu.html.
- [28] C. Schroer, J. Konys, *Physical Chemistry of Corrosion and Oxygen Control in Liquid Lead and Lead-Bismuth Eutectic FZKA 7364*, Karlsruhe, 2007.
- [29] G.J. Lauth, J. Kowalczyk, *Thermodynamik: Eine Einführung*, Springer Spektrum, Berlin [u.a.], 2015.
- [30] H. Rickert, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer, Berlin, 1973.
- [31] F.P. Incropera, *Principles of heat and mass transfer*, 7te Aufl., John Wiley, Hoboken, NJ, 2013.
- [32] E. Hornbogen, N. Jost, M. Thumann, *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 9te Aufl., Springer, Berlin u.a., 2008.
- [33] A.W. Bowen, G.M. Leak, Diffusion in bcc iron base alloys, *Metall Trans* 1 (1970), Seiten 2767–2773.
- [34] H. Berns, W. Theisen, *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.

- [35] C.H. Ma, R.A. Swalin, A study of solute diffusion in liquid tin, *Acta Metall Mater* 8 (1960), Seiten 388–395.
- [36] E. Yamaki, K. Ginestar, L. Martinelli, Dissolution mechanism of 316L in lead–bismuth eutectic at 500°C, *Corros Sci* 53 (2011), Seiten 3075–3085.
- [37] J.R. Weeks, Lead, Bismuth, Tin and Their Alloys as Nuclear Coolants, *Nucl Eng Des* 15 (1971), Seiten 363–372.
- [38] W.D. Manly, Fundamentals of Liquid Metal Corrosion, *Corrosion* 12 (1956), Seiten 46–52.
- [39] C. Schroer, O. Wedemeyer, J. Novotny, A. Skrypnik, J. Konys, Selective leaching of nickel and chromium from Type 316 austenitic steel in oxygen-containing lead–bismuth eutectic (LBE), *Corros Sci* 84 (2014), Seiten 113–124.
- [40] T. Suzuki, I. Mutoh, T. Yagi, Y. Ikenaga, Sodium Corrosion Behavior of Austenitic Alloys and Selective Dissolution of Chromium and Nickel, *J Nucl Mater* 139 (1986), Seiten 97–105.
- [41] M. Pashechko, C. Vasylyv, Solubility of metals in low-melting melts, *Z Metallkd* 88 (1997), Seiten 484–488.
- [42] C. Guminski, Solubility of Metals in Liquid Low-Melting Metals, *Z Metallkd* 81 (1990), Seiten 105–110.
- [43] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion engineering*, 2te Aufl., McGraw-Hill, New York, 1978.
- [44] A.J. Brock, *Corrosion of Copper and Its Alloys*, in: R. Jones (Hrsg.), *Environmental Effects on Engineered Materials*, Marcel Dekker Inc., Hoboken, 2001, Seiten 118–119.
- [45] H.H. Uhlig, *Copper alloys*, in: *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, 2nd ed., Wiley, New York, 1971, Seiten 326–329.
- [46] T. Ishida, The reaction of solid iron with molten tin, *T Jpn I Met* 14 (1973), Seiten 37–44.
- [47] T. Ishida, Rate of dissolution of solid nickel in liquid tin under static conditions, *Metall Trans B* 17 (1986), Seiten 281–289.
- [48] B. Predel, Al-Sn (Aluminum-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Ac-Au – Au-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5A*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1991, Seiten 1–3.
- [49] B. Predel, Cr-Sn (Chromium-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Cr-Cs – Cu-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5D*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1994, Seiten 1–2.
- [50] B. Predel, Fe-Sn (Iron-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Dy-Er – Fr-Mo. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5E*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1995, Seiten 1–5.
- [51] B. Predel, Ni-Sn (Nickel-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), *Ni-Np – Pt-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5I*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1998, Seiten 1–4.
- [52] H. Okamoto, Co-Sn (Cobalt-Tin), *J Phase Equilib Diff* 27 (2006), Seite 308.
- [53] H. Okamoto, Sn-Ti (Tin-Titanium), *J Phase Equilib Diff* 31 (2010), Seiten 202–203.

- [54] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipsier, A new investigation of the system Ni-Sn, *Intermetallics* 15 (2007), Seiten 869–884.
- [55] Y.C. Huang, S.W. Chen, W. Gierlotka, C.H. Chang, J.C. Wu, Dissolution and interfacial reactions of Fe in molten Sn-Cu and Sn-Pb solders, *J Mater Res* 22 (2007), Seiten 2924–2929.
- [56] M. Hida, M. Kajihara, Observation on Isothermal Reactive Diffusion between Solid Fe and Liquid Sn, *Mater T Jim* 53 (2012), Seiten 1240–1246.
- [57] C.W. Hwang, K. Suganuma, J.G. Lee, H. Mori, Interface microstructure between Fe-42Ni alloy and pure Sn, *J Mater Res* 18 (2003), Seiten 1202–1210.
- [58] J. Shen, Y.C. Chan, S.Y. Liu, Growth mechanism of Ni₃Sn₄ in a Sn/Ni liquid/solid interfacial reaction, *Acta Mater* 57 (2009), Seiten 5196–5206.
- [59] V.R. Ryabov, *Aluminizing of steel*, Oxonian Press, New Delhi, 1985.
- [60] Y.W. Yen, H.M. Hsiao, S.W. Lin, P.J. Huang, C.Y. Lee, Interfacial Reactions in Sn/Fe-xNi Couples, *J Electron Mater* 41 (2012), Seiten 144–152.
- [61] van Beek, J. A., S.A. Stolck, van Loo, F. J. J., Multiphase Diffusion in the Systems Fe-Sn and Si-Sn, *Z Metallkd* 73 (1982), Seiten 439–444.
- [62] S. Strauss, *Untersuchungen zur katastrophalen Aufkohlung "metal dusting" von hochlegierten Stählen, Nickel und Nickelbasiswerkstoffen*, VDI-Verl., Düsseldorf, 1997.
- [63] K. Bungardt, E. Schürmann, H. Preisendanz, P. Schüler, H.-J. Osing, Bestimmung der Löslichkeit des Kohlenstoffs und Ermittlung von Phasengrenzen im System Eisen-Molybdän-Kohlenstoff über Aktivitätsmessungen im Temperaturbereich von 1000 bis 1100 °C, *DEW-Technische Berichte* 9 (1969), Seiten 439–462.
- [64] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, 1te Aufl., Elsevier, Amsterdam, Boston, London, 2008.
- [65] D.J. Young, J. Zhang, C. Geers, M. Schütze, Recent advances in understanding metal dusting: A review, *Mater Corros* 62 (2011), Seiten 7–28.
- [66] M. Steinbacher, *Thermogravimetrische Messungen beim Niederdruckaufkohlen als Grundlage für Simulationen*. Dissertation, Bremen.
- [67] G.A. Slabbert, Mulaudzi, F. M. L., L.A. Cornish, M.J. Papo, V. Morudu, J. Zhang, The effect of the matrix structure on the metal dusting rate in hydrocarbon environments, *J S Afr I Min Metall* 113 (2013), Seiten 81–90.
- [68] D.J. Young, J.Q. Zhang, Metal Dusting: Catastrophic Corrosion by Carbon, *JOM* 64 (2012), Seiten 1461–1469.
- [69] E. Berghof-Hasselbacher, C.R. Sainz-Rozas, M. Schütze, Protective coatings to prevent metal dusting, *Prakt Metallogr-Pr M* 40 (2003), Seiten 407–419.
- [70] P. Szakalos, Mechanisms and driving forces of metal dusting, *Mater Corros* 54 (2003), Seiten 752–762.
- [71] P. Szakalos, R. Pettersson, S. Hertzman, An active corrosion mechanism for metal dusting on 304L stainless steel, *Corros Sci* 44 (2002), Seiten 2253–2270.
- [72] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, NY, Heidelberg, 2010.

- [73] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, High-temperature oxidation of metals, 2te Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [74] H.E. Evans, Stress effects in high temperature oxidation of metals, *Int Mater Rev* 40 (1995), Seiten 1–40.
- [75] R.S. Lillard, C. Valot, M.A. Hill, P.D. Dickerson, and R.J. Hanrahan, Influence of Preoxidation on the Corrosion of Steels in Liquid Lead-Bismuth Eutectic, *Corrosion* 60 (2004), Seiten 1031–1044.
- [76] ASTM International, Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems A 380, 99te Aufl., 1999.
- [77] J.D. Browne, P.R. Liddell, R. Street, T. Mills, An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN, *Phys. Stat. Sol. (a)* 1 (1970), Seiten 715–723.
- [78] S.-J. Kim, T. Marquart, H.F. Franzen, Structure refinement for Cr₂N, *J Less-Common Met* 158 (1990), Seiten L9-L10.
- [79] U. Krupp, H.-J. Christ, Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part I. Behavior of Binary and Ternary Alloys of the Ni-Cr-Al-Ti System, *Oxid Met* (1999), Seiten 277–298.
- [80] U. Krupp, H.-J. Christ, Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part II. Behavior of Quaternary Ni-Cr-Al-Ti Alloys and Computer-Based Description, *Oxid Met* 52 (1999), Seiten 299–320.
- [81] R.P. Rubly, D.L. Douglass, Internal nitridation of nickel-chromium alloys, *Oxid Met* 35 (1991), Seiten 259–278.
- [82] N.M. Ryzhov, A.E. Smirnov, R.S. Fakhurtdinov, L.M. Mulyakaev, V.I. Gromov, Special features of vacuum carburizing of heat-resistant steel in acetylene, *Met Sci Heat Treat+* 46 (2004), Seiten 230–235.
- [83] H. Altena, F. Schrank, Niederdruck-Aufkohlung mit Hochdruck-Gasabschreckung, *HTM* 57 (2002), Seiten 247–256.
- [84] F. Graf, Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl. Dissertation, Univ.-Verl. Karlsruhe, Karlsruhe, 2008.
- [85] F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, Pyrolyse des Aufkohlungsgases Propan bei der Vakuumaufkohlung von Stahl, *HTM* 58 (2003), Seiten 20–23.
- [86] J.E. Mahan, Physical vapor deposition of thin films, Wiley, New York, Weinheim, 2000.
- [87] S.M. Rosnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *J Vac Sci Technol A* 21 (2003), Seiten S74.
- [88] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control, Noyes Publications, Westwood, N.J., 1998.
- [89] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, 2te Aufl., William Andrew; Elsevier Science [distributor], Norwich, N.Y., Oxford, 2010.
- [90] J.A. Thornton, High-rate thick-film growth, *Annu Rev Mater Sci* 7 (1977), Seiten 239–260.
- [91] K. Scott, Handbook of industrial membranes, 1te Aufl., Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1995.

- [92] S.A. Steward, Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, 1983.
- [93] H. Yokoyama, H. Numakura, M. Koiwa, The solubility and diffusion of carbon in palladium, *Acta Mater* 46 (1998), Seiten 2823–2830.
- [94] A.D. LeClaire, 8.2 Diffusion tables for C, N, and O in metals, in: H. Mehrer (Hrsg.), *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1990, Seiten 473–485.
- [95] W.W. Dunn, R.B. McLellan, W.A. Oates, The Solubility of Carbon in Cobalt and Nickel, *T Metall Soc Aime* 242 (1968), Seiten 2129–2132.
- [96] J. Chipman, Thermodynamics and Phase-Diagram of Fe-C System, *Metall Trans* 3 (1972), Seiten 55–64.
- [97] H. Okamoto, The C-Fe (carbon-iron) system, *J Phase Equilib* 13 (1992), Seiten 543–565.
- [98] T. Gnanasekaran, H.U. Borgstedt, G. Frees, Design and Testing of an Electrochemical Carbon Meter for Sodium, *Nucl Technol* 59 (1982), Seiten 165–169.
- [99] F.J. Salzano, L. Newman, M.R. Hobdell, Electrochemical Carbon Meter for Use in Sodium, *Nucl Technol* 10 (1971), Seiten 335–347.
- [100] S.R. Pillai, C.K. Mathews, An Electrochemical Meter for Measuring Carbon Activity in Liquid-Sodium, *J Nucl Mater* 137 (1986), Seiten 107–114.
- [101] S.R. Babu, P.R. Reshmi, T. Gnanasekaran, An electrochemical meter for measuring carbon potential in molten sodium, *Electrochim Acta* 59 (2012), Seiten 522–530.
- [102] A.T. Allen, D.L. Douglass, Internal-carburizing behavior of Ni-V, Ni-Cr, and Ni-3Nb alloys, *Oxid Met* 51 (1999), Seiten 199–219.
- [103] J.Q. Zhang, M. Safarzadeh, D.J. Young, Carbon permeability of nickel and Ni-Cu alloys, *Oxid Met* 70 (2008), Seiten 15–24.
- [104] C.-H. Lefhalm, J.U. Knebel, K.J. Mack, Kinetik des Sauerstoffkontrollsystems (OCS) für stagnierende Blei-Wismut-Systeme, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2001.
- [105] University of North Dakota, Hydrogen Separation Membranes. Technical Brief, verfügbar auf <http://www.undeerc.org/ncht/pdf/eercmh36028.pdf>.
- [106] R. Guil-Lopez, J.A. Botas, Fierro, J. L. G., D.P. Serrano, Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition, *Appl Catal a-Gen* 396 (2011), Seiten 40–51.
- [107] H.F. Abbas, W. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int J Hydrogen Energ* 35 (2010), Seiten 1160–1190.
- [108] H.U. Borgstedt, C.K. Mathews, S.R. Pillai, Monitoring of carbon in sodium, in: D.M. Donaldson (Hrsg.), *Liquid metal engineering and technology: Proceedings of the third international conference held in Oxford on 9 - 13 April 1984*, London, 1984, Seiten 75–78.
- [109] M.R. Hobdell, C.A. Smith, Electrochemical Techniques for Monitoring Dissolved Carbon, Hydrogen and Oxygen in Liquid-Sodium, *J Nucl Mater* 110 (1982), Seiten 125–139.
- [110] M.R. Hobdell, E.A. Trevillion, J.R. Gwyther, S.P. Tyfield, Calibration Tests of an Electrochemical Carbon Meter, *J Electrochem Soc* 129 (1982), Seiten 2746–2748.

- [111] J.R. Gwyther, M.R. Hobdell, S.P. Tyfield, *Electrochemical Technique for Measuring Gas-Phase Carbon Activities - Initial Studies Involving Carbon-Monoxide*, Carbon 12 (1974), Seiten 696–698.
- [112] P. Biedenkopf, *Korrosion metallischer Werkstoffe durch Karbonatschmelzen*. Dissertation, VDI-Verl, Düsseldorf, 1997.
- [113] Outokumpu Research Oy, *HSC Chemistry® for Windows: Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database*, Pori, Finnland, 2002.
- [114] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists*, Plenum Press, New York, 1981.
- [115] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer New York, New York, NY, 2007.
- [116] L. Spieß, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2te Aufl., Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [117] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, 5te Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [118] P.H. Dawson (Hrsg.), *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1976.
- [119] K. Ohla, H.J. Grabke, *On the Coke Growth in Carburizing and Sulfidizing Atmospheres Upon High-Temperature Corrosion of Iron and Nickel-Base Alloys*, Werkst Korros 33 (1982), Seiten 341–346.
- [120] A. Aguero, M. Gutierrez, L. Korcakova, Nguyen, T. T. M., B. Hinnemann, S. Saadi, *Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review*, Oxid Met 76 (2011), Seiten 23–42.
- [121] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, *Review of methane catalytic cracking for hydrogen production*, Int J Hydrogen Energ 36 (2011), Seiten 2904–2935.
- [122] A. Abánades, R.K. Rathnam, T. Geißler, A. Heinzl, K. Mehravar, G. Müller, M. Plevan, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Weninger, T. Wetzel, *Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen*, Int J Hydrogen Energ 41 (2016), Seiten 8159–8167.
- [123] C. Schroer, A. Skrypnik, O. Wedemeyer, J. Konys, *Oxidation and dissolution of iron in flowing lead–bismuth eutectic at 450°C*, Corros Sci 61 (2012), Seiten 63–71.
- [124] Salzgitter Flachstahl, *Unlegierte Baustähle*, verfügbar auf http://www.salzgitter-flachstahl.de/de/Produkte/warmgewalzte_produkte/stahlsorten/Unlegierte_Baustaehle/ (zuletzt geprüft am März 14, 2016).
- [125] Deutsche Edelstahlwerke, *Nichtrostender austenitischer Stahl 1.4301*, verfügbar auf <http://www.thyssenkrupp.at/files/rsh/Werkstoffdatenblaetter/Stabstahl-Edelstahl-Rostfrei/1.4301.pdf> (zuletzt geprüft am Februar 22, 2016).
- [126] Sandvik Materials Technology, *Sandvik 4C54*, verfügbar auf <http://smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-4c54/> (zuletzt geprüft am März 14, 2016).

- [127] Pfeiffer Vakuum, Grundlagen der Totaldruckmessung: Indirekte, gasartabhängige Druckmessung, verfügbar auf <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/vakuummessger-te/grundlagen-der-totaldruckmessung/indirekte-gasartabh-ngige-druckmessung/> (zuletzt geprüft am Dezember 16, 2015).
- [128] B. Predel, Cu-N (Copper-Nitrogen), in: O. Madelung (Hrsg.), Cr-Cs – Cu-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5D, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1994, Seite 1.
- [129] V.G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever, C.F. Floe, The Iron-Nitrogen System, Trans Am Inst Min Metall Pet Eng 188 (1950), Seiten 261–267.
- [130] J. Emsley, Die Elemente, de Gruyter, Berlin, New York, 1994.
- [131] A. Durand, Study of molten tin corrosion on pure iron and austenitic steel samples, 2015.
- [132] A. Schweizer, Formelsammlung und Berechnungsprogramme für Anlagenbau, verfügbar auf <http://www.schweizer-fn.de/stroemung/kvwert/kvwert.php> (zuletzt geprüft am Februar 22, 2016).
- [133] Verein Deutscher Ingenieure, Strömungstechnische Kenngrößen von Stellventilen und deren Bestimmung. DIN 2173 23.060.40, 2007.
- [134] Bronkhorst® High-Tech, Massedurchfluss- oder Druckmess- und -regelgerät für Gase und Flüssigkeiten: Benutzer-Handbuch, 2014.
- [135] T. Gnanasekaran, Carbon in Sodium Measurements with Various Carbon Meters, in: H.U. Borgstedt (Hrsg.), Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Springer US, Boston, MA, 1982, Seiten 319–327.
- [136] H.U. Borgstedt, S.R. Pillai, The formation of methane by reaction of coal and hydrogen in sodium, in: D.M. Donaldson (Hrsg.), Liquid metal engineering and technology: Proceedings of the third international conference held in Oxford on 9 - 13 April 1984, London, 1984, Seiten 269–272.
- [137] H. Giefers, M. Nicol, High pressure X-ray diffraction study of all Fe-Sn intermetallic compounds and one Fe-Sn solid solution, J Alloy Compd 422 (2006), Seiten 132–144.
- [138] M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antoniadis, R.M. Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham, Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin, J Phys Chem Ref Data 39 (2010), Seiten 033105-1 - 33105-8.
- [139] B. Predel, Si-Sn (Silicon-Tin), in: O. Madelung (Hrsg.), Pu-Re – Zn-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1998, Seiten 1–2.
- [140] B. Predel, Al-Co (Aluminum-Cobalt), in: O. Madelung (Hrsg.), Ac-Au – Au-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5A, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1991, Seiten 1–6.
- [141] B. Predel, Co-Ti (Cobalt-Titanium), in: O. Madelung (Hrsg.), Ca-Cd – Co-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. 5C, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1993, Seiten 1–5.
- [142] P. Franke, D. Neuschütz, Fe-Sn, in: P. Franke, D. Neuschütz (Hrsg.), Binary systems. Part 3: Binary Systems from Cs-K to Mg-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005, Seiten 1–4.

- [143]N. Jiang, J.A. Clum, R.R. Chromik, E.J. Cotts, Thermal expansion of several Sn-based intermetallic compounds, *Scripta Mater* 37 (1997), Seiten 1851–1854.
- [144]T. VDM, Nicrofer 5120 CoTi - alloy C-263, verfügbar auf http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Alloy_C-263.pdf (zuletzt geprüft am Februar 22, 2016).
- [145]A.D. LeClaire, G. Neumann, 3.2.10 Nickel group metals, in: H. Mehrer (Hrsg.), *Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1990, Seiten 132–136.
- [146]G.E. Murch, C.M. Bruff, Nb-V - U-Zr, in: H. Mehrer (Hrsg.), *Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1990, Seiten 328–339.
- [147]G.E. Murch, C.M. Bruff, Fe-Ni - Nb-U, in: H. Mehrer (Hrsg.), *Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1990, Seiten 312–327.
- [148]K. Aigner, W. Lengauer, D. Rafaja, P. Ettmayer, Lattice parameters and thermal expansion of $Ti(C_xN_{1-x})$, $Zr(C_xN_{1-x})$, $Hf(C_xN_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction, *J Alloy Compd* 215 (1994), Seiten 121–126.
- [149]C.J. Smithells, C.E. Ransley, *The Diffusion of Gases through Metals*, *P Roy Soc Lond A Mat* 150 (1935), Seite 26.
- [150]R.W. Webb, *Permeation of Hydrogen Through Metals*, *Atomics International* (1965), Seite 30.
- [151]S.W. Stafford, R.B. Mclellan, Permeability of hydrogen in nickel, *Scripta Metall Mater* 9 (1975), Seiten 1195–1199.
- [152]J.K. Tien, A.W. Thompson, Im Bernstein, R.J. Richards, Hydrogen transport by dislocations, *Metall Trans A* 7 (1976), Seiten 821–829.
- [153]A.J. West, Louthan, Dislocation transport and hydrogen embrittlement, *Metall Trans A* 10 (1979), Seiten 1675–1682.
- [154]A.P. Zakharov, V.M. Sharapov, E.I. Evko, Hydrogen permeability of polycrystalline and monocrystalline molybdenum and tungsten, *Mater Sci+* (1975), Seiten 149–153.
- [155]H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, H. Nagato, Nernstian Hydrogen Sensor Using Ba-CeO₃-Based, Proton-Conducting Ceramics Operative at 200°-900°C, *J Electrochem Soc* 138 (1991), Seiten 295–299.

