

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6422

**Korrosionsverhalten von  
Stählen in flüssigem Blei  
nach Behandlung mit  
hochenergetischen gepulsten  
Elektronenstrahlen**

**G. Müller**

**Institut für Hochleistungsimpuls- und  
Mikrowellentechnik  
Projekt Nukleare Sicherheitsforschung**

**Februar 2000**

---



# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 6422

Korrosionsverhalten von Stählen in flüssigem Blei nach Behandlung mit  
hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen

Georg Müller

Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik

Projekt Nukleare Sicherheitsforschung

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**

## **Kurzfassung**

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß durch Umschmelzung und Legierungsbildung an Stahloberflächen mit intensiven gepulsten Elektronenstrahlen eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens der Stähle OPTIFER IVc und 1.4970 Stählen in flüssigem Blei erreicht wird.

Der gepulste Elektronenstrahl wird mit der GESA-Anlage erzeugt, die mit einer kalten Vielpunkt-Emissions-Kathode ausgestattet ist und Strahlelektronen bereitstellt, deren Energie von 50 bis 150 keV variiert werden kann. Die Leistungsdichte des Elektronenstrahls an der Oberfläche des Werkstücks beträgt bis zu  $2 \text{ MW/cm}^2$  und überstreicht eine Fläche von 30 bis  $70 \text{ cm}^2$ .

Erstmals wird der Einfluß der vom Werkstück reflektierten Elektronen auf die Leistungsdichte und den Energieeintrag beim Umschmelzen einer Oberflächenschicht untersucht. Unter dem Einfluß des Magnetfeldes werden die Rückstreuelektronen zwischen Werkstück und dem elektrischen Feld des Beschleunigers mehrmals hin und her reflektiert. Die dadurch hervorgerufene Änderung des Energieeintrags wird berechnet und experimentell nachgewiesen. Die Child-Langmuir-Gleichung, die den Entladestrom beschreibt, wird um einen Korrekturterm, der die Rückstreuelektronen berücksichtigt, erweitert.

Mit dem GESA-Verfahren wird Al in die Stahloberfläche, zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, bis zu einer Tiefe von  $15 \mu\text{m}$  einlegiert. Auf die Oberfläche des Stahls wird eine  $18 \mu\text{m}$  dicke Al-Folie aufgelegt und zusammen mit der Stahlschicht durch den gepulsten Elektronenstrahl geschmolzen. Das Al verteilt sich mit nahezu konstanter Konzentration in der ganzen Schmelzschicht des Stahls. Die erreichten Al-Konzentrationen betragen in Abhängigkeit von der Pulsdauer von 8 bis 30 at%.

Für die Korrosionsexperimente wurde eine Einrichtung aufgebaut, in der die Proben mit einer definierten Sauerstoffkonzentration in stagnierendem flüssigen Blei bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagert werden. Die Sauerstoffkontrolle wird über die Gasphase durch Einstellung des  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses kontrolliert. In den Experimenten werden bis zu 3000 h Stahlproben im original Zustand, Stahlproben, deren Oberfläche durch Schmelzen unstrukturiert wurde und Stahlproben mit einlegiertem Al eingesetzt.

Nach 3000 h bildet sich auf den Originalproben und umgeschmolzenen Proben eine 3-lagige Oxidschicht, die die Proben vor dem Lösungsangriff durch flüssiges Blei schützt. Die oberste Schicht, die auf der ursprünglichen Oberfläche aufwächst, besteht aus Magnetit, die darunter liegende aus (Fe,Cr)-Spinell und die innerste Schicht aus einer Zone, in die Sauerstoff über die Kristallmatrix und Korngrenzen eindiffundiert ist.

Bei der mit GESA behandelten 1.4970 Probe ist der intergranulare Oxidationsangriff gegenüber der Originalprobe stark reduziert. Dagegen bringt die Umschmelzung der Oberfläche von OPTIFER IVc-Proben keinen Vorteil. Bei beiden Stahlsorten, die mit Al oberflächenlegiert sind, ist nach 1500 h kein erkennbarer Korrosionsangriff feststellbar.

## Corrosion Behavior of Steels in Liquid Lead after Treatment with Intensive Pulsed Electrons Beams

### Abstract

It is shown that improvement of the corrosion resistance of OPTIFER IVc and 1.4970 steels is achieved by melting and alloying of the surface with intensive pulsed electrons beams.

The pulsed electron beam is produced by the GESA device. It is equipped with a cold multi point cathode that provides the beam electrons. Their energy can be varied between 50 and 150 keV. The power density of the electron beam yields up to  $2 \text{ MW/cm}^2$  at the target surface and covers an area of 30 - 70  $\text{cm}^2$ .

For the first time, the influence of reflected electrons on the energy deposition during melting of a surface layer is investigated. The magnetic field causes the electrons to be reflected several times between target and the electric field of the accelerator. The resulting changes of the energy deposition are calculated and proved experimentally. The Child-Langmuir equation, which describes the discharge current, is extended by a correction term that considers the back scattered electrons.

Aluminum is alloyed into the steel surface up to 15  $\mu\text{m}$  in depth to improve the corrosion resistance. A 18  $\mu\text{m}$  thick aluminum foil is placed onto the surface and molten together with the surface steel layer. The aluminum alloys into the molten steel layer with almost constant concentration. The aluminum concentration achieved in the layer amounts to 8 - 30 at% depending on the pulse duration of the electron beam.

A test stand was build up for the corrosion experiments in which the steel specimens are exposed to liquid lead containing a controlled oxygen concentration. Control of oxygen is employed by adjustment of the  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  ratio in the gas phase. The experiments were carried out with steel samples in as received condition, after surface melting and after alloying of Al into the surface. The maximum exposure time ranged up to 3000 hours.

After 3000 hours of exposure a threefold oxide layer is developed on the as received steel surface that protects the steel from the solution attack of liquid lead. The uppermost layer, that grows on the original surface, consists of magnetite. Below the magnetite there is a (Fe, Cr) - spinel layer. The third, innermost layer consists of an oxygen diffusion zone in which oxygen penetrates via the grains and grain boundaries.

The intergranular attack of oxygen is strongly reduced in 1.4970 steel by treatment of the surface with the electron beam of GESA. Opposed to this, treatment of OPTIFER IVc steel brings no advantages. Alloying of Al into the surface, however, improves both steel types such that no corrosion attack is observable after 1500 hours of exposure.

# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>2 Aufbau der Arbeit</b>	<b>7</b>
<b>3 Literaturüberblick und Stand der Technik</b>	<b>9</b>
3.1 Beschleunigergetriebene unterkritische Anordnung (ADS)	9
3.2 Korrosionsmechanismen in flüssigem Pb bzw. Pb/Bi	10
3.3 Sauerstoffkontrolle in flüssigen Bleilegierungen	13
3.4 Oxidation des Strukturwerkstoffs Stahl	14
3.4.1 Oxidation von Fe	14
3.4.2 Zugabe von Cr	15
3.4.3 Zugabe von Ni	17
3.4.4 Zugabe von Al	17
3.4.5 Zugabe weiterer Elemente	17
3.4.6 Technische Stähle	18
3.5 Das GESA-Verfahren zur Erzeugung schnell erstarrender Oberflächenschichten	18
3.5.1 Energieeintrag durch Elektronenstrahlen in Werkstoffen	21
<b>4 Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA</b>	<b>24</b>
4.1 Hochspannungsimpulsgenerator	25
4.2 Elektronenquelle	26
4.3 Elektronenbeschleuniger	28
4.4 Magnetfeldsystem für Transport und Fokussierung des Elektronenstrahls	29
4.5 Synchronisation des gesamten Entladevorgangs durch die Steuereinheit	30
<b>5 Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluß der vom Target reflektierten Elektronen auf die Stromdichte und Energieabsorption am Target</b>	<b>32</b>
5.1 Analytisches Modell	33
5.1.1 Diode	33
5.1.2 Triode	34
5.1.3 Berücksichtigung der Winkelverteilung der reflektierten Elektronen.	37
5.2 Ergebnisse der Simulation und Vergleich mit den Experimenten	38
5.2.1 Allgemeine Betrachtungen anhand von Modellspektren	38
5.2.2 Reale Energieverteilung der reflektierten Elektronen	41
5.2.3 Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem experimentellen Befund	42
5.2.4 Energieabsorption am Target bei Anwesenheit rückgestreuter Elektronen	46
5.2.5 Experimentelle Bestimmung der Energiedeposition in Al	49
<b>6 Materialspezifische Untersuchungen zum Einfluß der GESA-Oberflächenbehandlung</b>	<b>53</b>
6.1 Ausgangszustand der Stähle	53
6.2 GESA-Behandlung von OPTIFER IVc und 1.4970	55
6.3 Oberflächenlegierungsbildung an OPTIFER IVc und 1.4970 durch GESA	60

<b>7</b>	<b><i>Korrosionsuntersuchungen in flüssigem Blei</i></b>	<b>68</b>
7.1	Sauerstoffkontrolle in flüssigem Blei	68
7.2	Korrosionseinrichtung	72
7.3	Ergebnisse der Auslagerungsversuche in Blei	73
7.3.1	Korrosionsuntersuchungen an OPTIFER IVc	74
7.3.2	Korrosionsuntersuchungen an 1.4970	79
<b>8</b>	<b><i>Diskussion und Zusammenfassung</i></b>	<b>84</b>
8.1	Einfluß der vom Werkstück reflektierten Elektronen	84
8.2	Umschmelzung und Legierungsbildung	85
8.3	Korrosionsexperimente in flüssigem Pb	87
<b>9</b>	<b><i>Schlußfolgerung</i></b>	<b>91</b>
<b>10</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b>	<b>93</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Beschleunigergetriebene unterkritische Reaktoraranordnungen (ADS-Accelerator Driven System) werden verstärkt seit Mitte der neunziger Jahre, als ein sicheres Reaktorkonzept, zur Transmutation von radioaktiven Abfällen und auch zur Energieerzeugung diskutiert [1].

Flüssige Blei bzw. Blei-Wismut Legierungen werden dabei als geeignetes Spallationstarget und Kühlmittel für eine ADS-Anordnung angesehen [1, 2]. Für die Kombination aus Stahl als Strukturwerkstoff und flüssigem Blei bzw. Blei-Wismut als Spallationstarget und Kühlmittel ergeben sich erhebliche Korrosionsprobleme, ohne deren technische Beherrschung eine ADS-Anordnung nicht realisiert werden kann. Das Korrosionsproblem besteht in der Lösung von metallischen Legierungskomponenten des Stahls in dem flüssigen Schwermetall [3, 4]. Eine mögliche Lösung des Problems wäre die Verwendung von in Blei schwer löslichen Werkstoffen. Hier werden vor allem Wolfram und Rhenium diskutiert, die eine sehr geringe Löslichkeit in flüssigem Pb haben [5]. Der Einsatz von Wolfram oder Rhenium als Strukturmaterial ist jedoch wegen der schlechten Verarbeitbarkeit im großtechnischen Maßstab wahrscheinlich nicht realisierbar.

Technisch leichter zu realisieren ist das Aufbringen oxidischer Schutzschichten auf den als Strukturmaterial eingesetzten Stahl. Das kann sowohl durch Aufbringen von oxidischen Schutzschichten auf die Stahloberfläche, als auch durch Oxidschichtbildung an der Oberfläche mit im Stahl vorhandenen Oxidbildnern (Fe, Cr, Mn) geschehen.

Oxidische Schutzschichten können den Lösungsangriff auf Stahl so weit verlangsamen, daß die Korrosion auf ein Maß zurück geht, das eine ausreichend lange Lebensdauer der Strukturen gewährleistet [6]. Voraussetzung für die lang dauernde Schutzwirkung der Oxidschichten ist sowohl eine ausreichende Dichte und Hemmung gegen die Diffusion von Metallionen als auch ihre Stabilität und Haftfestigkeit auf dem Strukturwerkstoff. Diese Eigenschaften werden wesentlich von der Legierungszusammensetzung der aktiven Oberflächenschicht bestimmt. Die Konzentration und Verteilung der Legierungskomponenten, die eine wirksame Oxidschutzschicht bilden, sind dabei von entscheidender Bedeutung. Eine Langzeitstabilität der Oxidschichten kann nur gewährleistet werden, wenn im flüssigen Pb das Sauerstoffpotential in einem Bereich liegt, in dem sich die Oxide auf der Stahloberfläche nicht zersetzen. Es darf jedoch nicht so hoch sein, daß Bleioxid oder Blei-Wismutoxid ausfällt und sich im Kreislauf ablagert. Das erfordert die kontinuierliche Messung und Kontrolle der Sauerstoffkonzentration im Pb bzw. Pb-Bi [26].

Das primäre Ziel der Arbeit ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Strukturwerkstoffs Stahl gegenüber flüssigem Blei über die Ausbildung stabiler Oberflächenoxidschichten unter kontrolliertem Sauerstoffpotential.

Als Lösungsansatz wird hier ein neues Verfahren zur Oberflächenbehandlung, das sogenannte GESA-Verfahren, eingesetzt. GESA steht für gepulste Elektronenstrahlanlage [7]. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von Materialien mittels großflächiger gepulster Elektronenstrahlen, in einer Tiefe von einigen 10  $\mu\text{m}$  kurzzeitig aufgeschmolzen wird. Wegen der kurzen Prozeßzeiten von 10 bis 50  $\mu\text{s}$ , erstarrt die Schmelzschicht durch Wärmeleitung in den kalten Grundwerkstoff mit hohen Kühlraten von  $10^6$  bis  $10^8$  K/s. Das schnelle Erstarren führt in der Oberflächenschicht zu sehr feinkörnigen Strukturen im submikrometer Bereich, die einen positiven Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit, Härte und Verschleißfestigkeit haben [8]. In neueren Untersuchungen an Oxidationsschutzschichten für Gasturbinenschaufeln konnte gezeigt werden, daß auf derart umgeschmolzenen Oberflächen besonders dichte und haftfeste Oxidschichten wachsen [9, 10].

Die Energieabsorption der Elektronen bei der Wechselwirkung mit der Materialoberfläche ist von großer Bedeutung für den Umschmelzprozeß. Während die Energiedepositionsprofile für Elektronen in Materialien gut bekannt sind und sich in guter Näherung analytisch berechnen lassen [11], ändert sich die Situation dramatisch bei Anwesenheit starker Magnetfelder, die üblicherweise, wie im Fall der GESA-Anlage, zum Transport und Fokussierung intensiver Elektronenstrahlen eingesetzt werden, weil ein Teil der Elektronen vom Werkstück reflektiert wird und diese aufgrund des Magnetfeldes den Elektronenstrahl nicht verlassen können. Diese Elektronen werden im Diodenraum durch das elektrische Feld gebremst und erneut in Richtung Target beschleunigt, so daß sich das Energiespektrum des Elektronenstrahls verändert.

Neben der Änderung der Energieabsorption beeinflußt das Vorhandensein der reflektierten Elektronen auch die Stromdichte die von Vakuumkathoden im Fall einer raumladungsbegrenzten Emission geliefert werden kann [12]. Durch das Eindringen von rückgestreuten Elektronen in den Beschleunigungsspalt kann die Raumladungsdichte derart verändert werden, daß das elektrische Feld erniedrigt wird und dadurch die Entladestromdichte abnimmt.

Dieser bisher kaum beachtete Aspekt, bezüglich des Einflusses von Rückstreuelektronen auf die Energiedeposition und den Entladestrom, wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht.

Neben der Umstrukturierung der Oberflächenschicht besteht das weitere Potential des GESA-Verfahrens in der Zulegierung von Elementen, die sich günstig auf das Korrosionsverhalten auswirken können. Durch das gemeinsame Umschmelzen des Strukturwerkstoffs mit zuvor aufgetragenen dünnen Schichten oder Folien, läßt sich die Legierungszusammensetzung in der Oberflächenschicht verändern. Von Interesse sind hierbei die Zugabe von stabilen Oxidbildnern mit niedrigem Sauerstoffpotential wie Al oder Si. Damit ist es nicht mehr notwendig diese Oxidbildner im ganzen Material zu verteilen, da diese sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Strukturmaterialien (Versprödung) auswirken können [13].

Die Untersuchung der Zulegierung von Al in die Oberflächenschicht von Stählen mittels des GESA-Verfahrens und ihr Einfluß auf das Korrosionsverhalten in flüssigem Blei, ist ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit.

## **2 Aufbau der Arbeit**

Zunächst wird im Literaturüberblick die ADS-Anordnung vorgestellt und die Korrosionsproblematik von Stahl in flüssigen Blei und Bleilegierungen beschrieben. Danach wird kurz auf das Oxidationsverhalten von Stahl und auf den Einfluß einiger Legierungselemente auf die Oxidationsbeständigkeit eingegangen. An die Beschreibung des GESA-Verfahrens, zur Erzeugung schnell erstarrender Oberflächenschmelzen, schließt sich die Darstellung des Energieeintrags durch Elektronen in Werkstoffe an.

Die eigenen Arbeiten, die nach dem Literaturüberblick folgen, lassen sich in 3 Teilbereiche unterteilen:

1. physikalische und elektrotechnische Untersuchungen an der GESA-Anlage
2. materialspezifische Untersuchungen von Stählen nach der GESA-Behandlung
3. vergleichende Korrosionsuntersuchungen in mit Sauerstoff konditioniertem flüssigen Pb

Im physikalisch - elektrotechnischen Teil der Arbeit wird sowohl theoretisch als auch experimentell der Einfluß der vom Werkstück reflektierten Elektronen auf den Entladestrom und die Energieabsorption am Target untersucht.

Im materialspezifischen Teil der Arbeit wird der Einfluß der GESA-Behandlung auf die Struktur und Phasenzusammensetzung der Oberflächenschicht beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf der Oberflächenlegierungsbildung mit Al liegt. Als Strukturwerkstoffe werden dabei zwei unterschiedliche Stahlsorten betrachtet. Der niedriglegierte martensitische Stahl OPTIFER IVc, der als Struktur-

material für ein Pb/Li-Flüssigmetallblanket eines Fusionsreaktors entwickelt worden ist [14], und der austenitische Stahl 1.4970, der als Hüllrohrwerkstoff für Brennstäbe in schnellen Reaktoren eingesetzt wird [15].

Im letzten Teil der Arbeit werden dann der Aufbau der Korrosionstesteinrichtung und die Sauerstoffkontrolle über die Gasphase vorgestellt. Danach werden die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in flüssigem Blei bei 550 °C, an OPTIFER IVc und 1.4970 mit und ohne GESA-Behandlung, beschrieben.

Die Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse schließen die Arbeit ab.

### 3 Literaturüberblick und Stand der Technik

#### 3.1 Beschleunigergetriebene unterkritische Anordnung (ADS)

Der grundsätzliche Entwurf einer ADS-Anordnung sieht drei Hauptkomponenten vor [16]: einen Beschleuniger für Protonen, ein Target, in welchem die Protonen in einer Spallationsreaktion Neutronen erzeugen (externe Neutronenquelle) und ein unterkritisches Blanket, in dem die Spaltungsreaktion unter Freisetzung von Spaltungsneutronen (interne Neutronenquelle) und von Wärme stattfindet. Die Protonen werden durch ein evakuiertes Strahlrohr, das im Allgemeinen am Ende durch ein Strahlfenster abgeschlossen ist, in das Target eingebracht. Das Target besteht aus einem schweren Flüssigmetall, zum Beispiel Blei oder eutektisches Blei-Wismut. Die im Target erzeugten Spallationsneutronen sind unabhängig vom unterkritischen Blanket, so daß eine Unterbrechung des Protonenstrahls zu einer Unterbrechung der Spaltungsreaktion im Blanket führt. Aufgrund der Unterkritikalität des Blankets werden Vorteile hinsichtlich des Sicherheitsverhaltens erwartet. Eine schematische Darstellung einer ADS-Anordnung ist in Abb. 1 dargestellt.

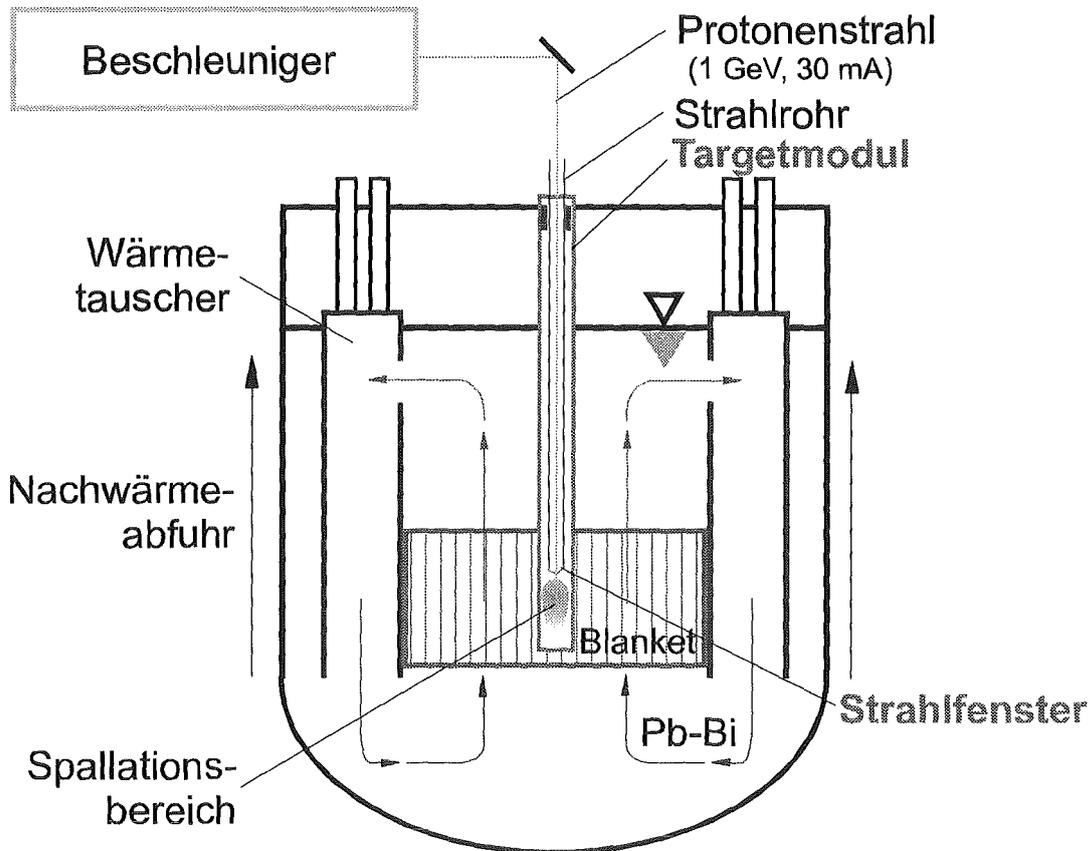


Abb. 1: Schematische Darstellung einer ADS-Anordnung [17].

Flüssiges Blei oder die eutektische Bleilegierung Blei-Wismut werden als geeignetes Spallationstarget angesehen. Maßgeblich hierfür sind vor allem die neutronen-physikalischen Eigenschaften von

Blei, wie zum Beispiel die geringen Absorptionswirkungsquerschnitte sowohl für thermische und für schnelle Neutronen sowie die hohe Neutronenausbeute bei der Spallationsreaktion. Bleilegierungen besitzen sehr gute Wärmetransporteigenschaften, die einen Einsatz als Kühlmittel auch bei hohen Energieeinträgen möglich machen. Die abschirmende Wirkung von Bleilegierungen gegenüber radioaktiver Strahlung erleichtert die konstruktive Auslegung einer ADS-Anordnung erheblich [17]. Im Vergleich zu anderen Flüssigmetallen wie Natrium haben Bleilegierungen beträchtliche Vorteile im Bereich der Anlagensicherheit, da heftige exotherme Reaktionen wie zum Beispiel Brände mit der umgebenden (feuchten) Luft auszuschließen sind. Thermodynamische Eigenschaften wie Verdampfungspunkt, Verdampfungsrate sowie Sättigungsdampfdruck lassen Bleilegierungen ebenfalls geeigneter als z. B. Natrium erscheinen.

Innerhalb der Gruppe der Bleilegierungen findet das Blei-Wismut-Eutektikum mit etwa 55 Gew% Wismut aufgrund seines niedrigen Schmelzpunkts von etwa 123°C eine besondere Beachtung. Reines Blei hat einen Schmelzpunkt von 327°C. Der niedrige Schmelzpunkt von Blei-Wismut führt zu einer wesentlichen Erleichterung bei der Handhabung und dem Pumpen der Schmelze in technischen Kreisläufen.

Neben den unbestrittenen Vorteilen besitzen Blei und Blei-Wismut den Nachteil eines hohen Korrosionspotentials gegenüber den metallischen Strukturwerkstoffen. Die Realisierung einer beschleunigergetriebenen Anordnung erfordert die eingehende Untersuchung des Korrosionsvermögens der beiden schweren Flüssigmetalle Pb und Pb/Bi. Der prinzipielle Mechanismus dieser als Flüssigmetallkorrosion bezeichneten Wechselwirkung und Lösungsansätze werden im folgenden Unterkapitel beschrieben.

### **3.2 Korrosionsmechanismen in flüssigem Pb bzw. Pb/Bi**

Das Ausmaß der Flüssigmetallkorrosion ist hauptsächlich durch die Löslichkeit der Legierungsbestandteile der Strukturwerkstoffe im Flüssigmetall bestimmt [3, 4]. Die Elemente der Stahllegierung haben sehr unterschiedliche Löslichkeiten im Flüssigmetall [18]. So liegen die Löslichkeiten für Ni in Pb bei 600°C bei Werten oberhalb von 2 at%, für Cr bei Werten um 0.2 at% und für Fe im Bereich von  $10^{-3}$  at% [19]. Dies hat zur Folge, daß austenitische Legierungen, die relativ hohe Ni-Gehalte aufweisen, stärker geschädigt werden, als ferritische, niedriglegierte und unlegierte Stähle [6]. Niedriglegierte und unlegierte Stähle können jedoch nicht oder nur beschränkt bei Temperaturen von 400-600°C eingesetzt werden.

Die als Fenstermaterial für eine ADS-Anordnung vorgeschlagene Legierung aus W-26%Re (oder

auch reines Wolfram) hat sehr geringe Löslichkeiten in Pb und Pb-Bi und wird deshalb vermutlich hervorragende Korrosionseigenschaften aufweisen. Wolfram oder Wolfram-Legierungen zeigen aber deutliche Nachteile hinsichtlich ihrer mechanischen Verarbeitbarkeit und Schweißbarkeit, und sie neigen zur Versprödung unter Neutronenbestrahlung [5].

Durch geeignete Maßnahmen ist es möglich, den korrosiven Angriff der Strukturwerkstoffe im Flüssigmetall zu verringern. Die Zugabe von Inhibitoren zum Flüssigmetall, wie etwa Zirkonium oder Titan, bewirkt die Ausbildung von schützenden Zr- und Ti-Nitrid- oder Karbidschichten auf der Stahloberfläche [20]. Wesentliche Voraussetzungen für die in situ Bildung und die überaus wichtige Selbstaushheilung dieser Schichten sind zum einen eine ausreichende Konzentration der Inhibitoren im Flüssigmetall und zum anderen eine ausreichende Konzentration von Stickstoff und Kohlenstoff im Stahl.

Eine hohe Korrosionsschutzwirkung für Strukturstähle kann durch Beschichtungen aus Mo, Ta, oder W erreicht werden. Alle diese Elemente besitzen in Pb und Pb-Bi eine geringe Löslichkeit [19] und stellen daher für den lösenden Angriff eine wirkungsvolle Barriere dar, falls die Haftungsprobleme zwischen Schicht und Werkstoff gelöst werden würden [21].

Seit Mitte der achtziger Jahre wird im Rahmen der Entwicklung eines Brutblankets für einen Fusionsreaktor das Korrosionsverhalten von flüssigem Pb-17Li intensiv untersucht [22]. Als vielversprechender Korrosionsschutz haben sich Aluminiumoxidschichten erwiesen, die durch Tauchaluminisierung mit geeigneter Wärmebehandlung auf Stählen erzeugt werden [23, 24].

Langzeiterfahrungen zum Korrosionsverhalten von Strukturwerkstoffen in Bleilegierungen sind insbesondere an russischen Forschungseinrichtungen wie zum Beispiel dem IPPE in Obninsk und dem PROMETHEY in St. Petersburg vorhanden, an denen Pb/Bi als Kühlmittel für russische Atom-U-Boot Reaktoren von besonderem Interesse war und von etwa 1948 an bis heute intensiv untersucht wird [25].

Während das oben beschriebene Korrosionsverhalten sich im wesentlichen auf 'reine' Bleilegierungen bezieht, wird das Flüssigmetall bewußt mit Sauerstoff derart konditioniert, daß sich passivierende Oxidschichten auf dem Strukturmaterial ausbilden können[26]. In Abb. 2 ist das Korrosionsverhalten von zwei Stählen in flüssigem Blei in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentrationen dargestellt [27].

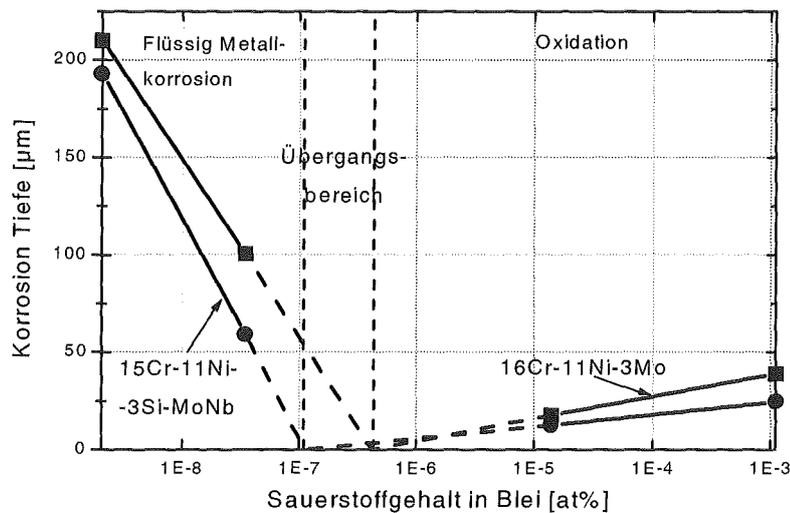


Abb. 2: Korrosionsverhalten für zwei Stähle in flüssigem Blei in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach 3000 h bei 550 °C [27]

Aus Abb. 2 läßt sich entnehmen, daß sich der Korrosionsangriff in Abhängigkeit von der Sauerstoffbeladung des Flüssigmetalls in zwei Teilbereiche unterteilen läßt: Ist die Sauerstoffkonzentration zu niedrig ( $<10^{-7}$  %) so ist man im Bereich der lösenden Flüssigmetallkorrosion. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen oxidiert der Strukturwerkstoff. Die Oxidschichten, die in situ im Flüssigmetall auf den Stahloberflächen gebildet werden, bieten einen sehr wirkungsvollen Korrosionsschutz. Ferner sieht man, daß durch Zugabe von reaktiven Elementen wie Si das Korrosionsverhalten günstig beeinflusst werden kann. Im Übergangsbereich läßt sich das Korrosionsphänomen nicht klar zuordnen, da sowohl Oxidation als auch die lösende Flüssigmetallkorrosion auftreten können [27]. Die Oxidation stellt natürlich auch eine Korrosion des Strukturwerkstoffs dar, doch läßt sie sich im Langzeitverhalten leichter beherrschen.

Um die Bildung der Oxidschichten und deren Langzeitstabilität in diesem Medium zu gewährleisten, muß der Sauerstoffgehalt des Flüssigmetalls gezielt eingestellt werden. Der Sauerstoffgehalt muß genau so hoch sein, daß sich z. B. schützende Fe-Cr-Oxidschichten auf der Stahloberfläche bilden können, jedoch die Bildung von PbO im Flüssigmetall unterdrückt ist. PbO darf sich nicht bilden, da es sich als feste Phase in den Rohren des Kühlkreislaufs abscheiden würde, was zu einer Verstopfung des Kreislaufs und damit zum Versagen der Kühlung führen kann.

Das Ausbilden von passivierenden Oxidschichten gelingt nur deshalb, weil das Sauerstoffpotential von Pb und Bi höher als das Sauerstoffpotential der Legierungselemente im Stahl ist. In Abb. 3 ist die freie Bildungsenthalpie der Oxide für verschiedene Elemente aufgetragen.

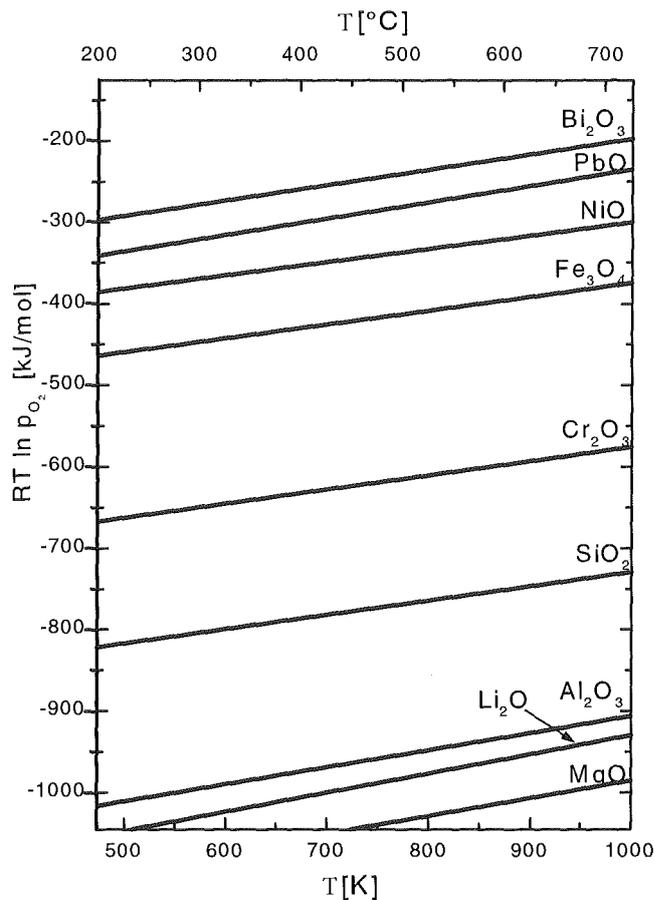


Abb. 3: Freie Bildungsenthalpie der Oxide für Pb, Bi und andere Elemente

Aus Abb. 3 läßt sich ferner entnehmen, daß für andere Pb-Legierungen wie Pb/Li oder Pb/Mg ein derartiges Verfahren, für Stahl als Strukturwerkstoff, gar nicht oder nur bedingt denkbar ist. So beträgt z. B. die Löslichkeit von Sauerstoff in Pb/Li nur 1 ppm [28]. Das entspricht einem Sauerstoffpotential von  $-850$  kJ/mol bei  $550$  °C und ist damit zu gering für die Bildung von z. B. Fe, Cr oder Si-Oxid. Für diesen Fall kann die Bildung von passivierenden Oxidschichten nur durch sehr reaktive Komponenten wie Al erreicht werden. Für Pb/Mg liegen keine gesicherten thermodynamischen Daten vor, doch dürfte der Sachverhalt ähnlich wie bei Pb/Li sein, da sich das chemische Potential von MgO nur geringfügig von Li<sub>2</sub>O unterscheidet (Abb. 3)

### 3.3 Sauerstoffkontrolle in flüssigen Bleilegierungen

Die Kontrolle des Sauerstoffpotentials, beziehungsweise der Sauerstoffkonzentration, im flüssigen Pb bzw. Pb/Bi ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Langzeitstabilität und die Realisierbarkeit eines Pb bzw. Pb/Bi Kreislaufs mit Stahl als Strukturmaterial. In frühen Arbeiten auf diesem Gebiet zwischen 1960 und 1980 in Westeuropa und den USA ist eine Sauerstoffkontrolle mit der Zielsetzung einer Schutzschichtbildung auf Stahl nicht untersucht worden, da ein Kreislauf mit

Pb/Bi für den Langzeitbetrieb nicht diskutiert wurde. In der zugänglichen Literatur sind keine detaillierten Vorarbeiten zur aktiven Sauerstoffkontrolle verfügbar.

Zwar muß der Sauerstoffgehalt in Na und Pb/Li- Kreisläufen ebenfalls kontrolliert werden, was durch Abscheidung der im kalten Bereich ausfallenden Na bzw. Pb/Li-Oxide realisiert wird [29], doch handelt es sich bei diesem Verfahren eher um einen Reinigungsschritt, während die aktive Sauerstoffkontrolle neben der Einhaltung von Grenzwerten auch eine Zugabe von Sauerstoff beinhalten muß, da durch die Ausbildung der passivierenden Oxidschichten dem Flüssigmetall Sauerstoff entzogen wird.

Außerhalb der ehemaligen UdSSR sind auf diesem Gebiet kaum Erfahrungen vorhanden. Nach einem Versagen des Kreislaufs in einem mit Pb/Bi gekühlten russischen Atom-U-Boot (1968) [30] wurde in den Forschungseinrichtungen der ehemaligen UdSSR konsequent an zwei Fragen gearbeitet: Der Verringerung des Korrosionsangriffs des flüssigen Pb/Bi auf Stahl und der Vermeidung der Bildung von Oxidschlacken mit nachfolgender Ablagerung und möglicher Verstopfung des Kühlkreislaufs. Es wurde ein technisches Niveau erreicht und ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, die Kernreaktoren in den Atom-U-Booten mit einem langzeitstabilen Kühlkreislauf zu bestücken. Dieses Verfahren basiert auf der Beladung des flüssigen Pb/Bi mit einer kontrollierten Sauerstoffkonzentration. Aufgrund der auferlegten militärischen Geheimhaltungspflicht ist es auch heute noch nicht möglich, detaillierte technische Unterlagen über das Verfahren zu erhalten. Sämtliches außerhalb von Rußland verfügbare Wissen basiert auf persönlichen Aussagen der Forscher aus Obninsk [31, 32] und St. Petersburg [33].

### **3.4 Oxidation des Strukturwerkstoffs Stahl**

Zum Korrosionsverhalten von Stahl in mit ausreichend Sauerstoff angereichertem flüssigen Pb gibt es kaum zugängliche Literatur.

Über das Oxidationsverhalten von Stählen an Luft oder in technischen Gasen existiert ein breites Wissen, das in zahlreichen Lehrbüchern, Buchbeiträgen und Spezialveröffentlichungen gut dokumentiert ist. Deshalb werden hier nur kurz einige grundsätzliche Betrachtungen und der Einfluß von Legierungselementen auf das Oxidationsverhalten vorgestellt.

#### **3.4.1 Oxidation von Fe**

Da Fe der wesentliche Bestandteil von Stahl ist, soll zunächst die Oxidation von Eisen betrachtet werden. Für unlegierte Stähle läßt sich aus dem Fe-O-Phasendiagramm (Abb. 4) entnehmen, daß

sich unter oxidierenden Bedingungen drei Fe-Oxide bilden können: FeO (Wüstit), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit).

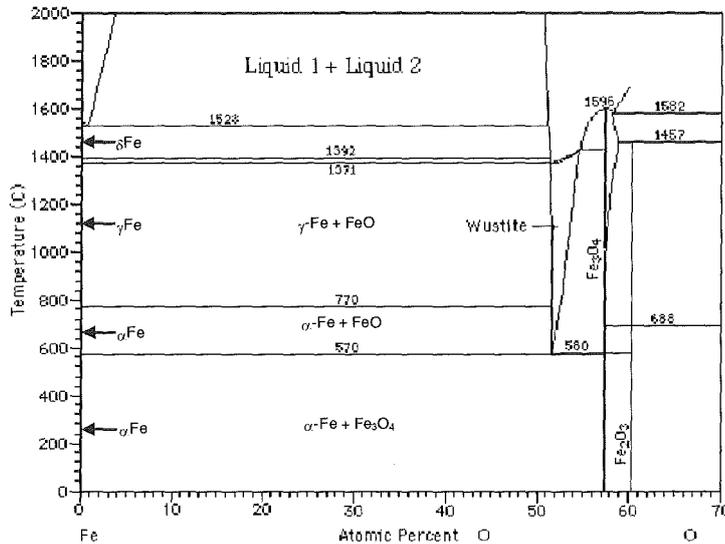


Abb. 4: Phasendiagramm für Fe-O.

Durch den eindringenden Sauerstoff wächst das Oxid sowohl ins Metallinnere (O<sup>2-</sup>-Anionendiffusion), als auch nach Außen durch die Diffusion von Metallionen (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> -Kationendiffusion) [34].

Dabei besteht das Oxid in der Regel aus mehreren Lagen [35]: Für Temperaturen über 570° C bildet sich an der Grenzfläche Metall/Oxid FeO, darüber Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und an der Oberfläche Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei FeO den größten Anteil darstellt (Abb. 5a).

Für Temperaturen unter 570 °C wird kein FeO gebildet (Abb. 5b). Die Oxidschicht, die direkt ans Metall grenzt ist Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, das in diesem Fall die dominierende Oxidschichtlage darstellt. Das ist hier in so fern wichtig, da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bei 550 °C gemacht worden sind.

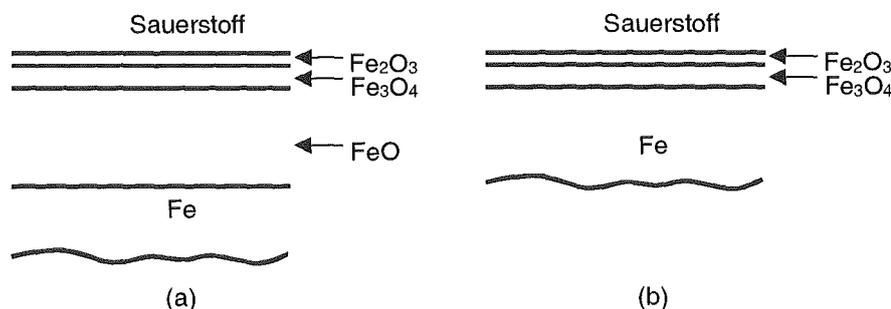


Abb. 5: Schichtaufbau der Eisenoxide (a) T > 570 °C und (b) T < 570 °C [35].

### 3.4.2 Zugabe von Cr

Es ist bekannt, daß durch Zugabe von Cr die Oxidationsbeständigkeit, aufgrund der bevorzugten Oxidation von Cr, verbessert werden kann [36]. Die hohe Zunderbeständigkeit hochlegierter Stähle

wird in erster Linie durch ihren Cr-Gehalt erreicht [37]. Neben den drei oben genannten Eisenoxiden können sich jetzt auch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bilden. Desweiteren kann sich neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das Mischoxid  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  und neben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  das Spinell  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe,Cr})^{3+}_2\text{O}_4$  ausbilden. Cr verändert somit den Aufbau der einzelnen Oxidlagen was in Abb. 6 schematisch angedeutet ist.

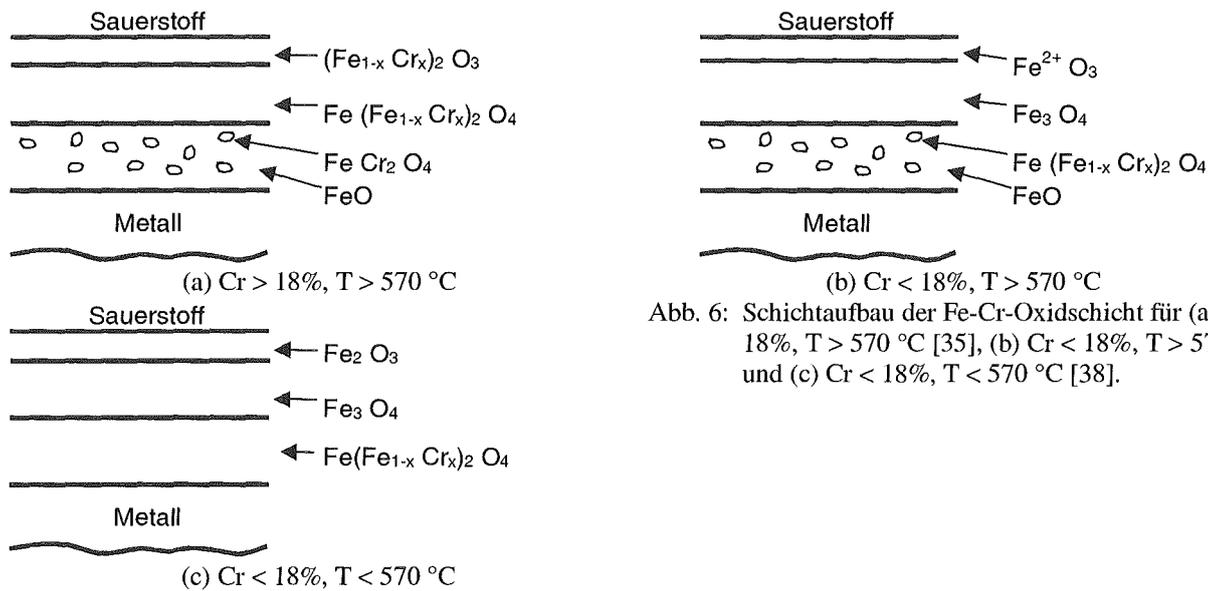


Abb. 6: Schichtaufbau der Fe-Cr-Oxidschicht für (a)  $\text{Cr} > 18\%$ ,  $T > 570\text{ °C}$  [35], (b)  $\text{Cr} < 18\%$ ,  $T > 570\text{ °C}$  und (c)  $\text{Cr} < 18\%$ ,  $T < 570\text{ °C}$  [38].

Der Aufbau der einzelnen Oxidschichtlagen ist eine Funktion des Cr-Gehaltes und der Temperatur (Abb. 6a-c). Ein Maximum der Oxidationsbeständigkeit wird für einen Cr-Gehalt von 20-30 Gew% beobachtet, da bei diesem Cr-Gehalt die oberste Schicht nicht aus reinem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Oxid, sondern aus dem Mischoxid  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  besteht (Abb. 6a). Das Mischoxid ist, gegenüber reinem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Oxid eine bessere Barriere gegen die Diffusion von Fe-Ionen [38]. Unterhalb eines Cr-Gehaltes von ca. 18% bilden sich als oberste Oxidschichtlagen nur Eisenoxide (Abb. 6b,c), während das ans Metall grenzende Oxid aus Cr-Fe-Spinell besteht [38]. Wie bei reinem Fe muß auch hier bezüglich der Wüstitbildungstemperatur ( $570\text{ °C}$ ) unterschieden werden. Unterhalb von  $570\text{ °C}$  bildet sich kein FeO (Abb. 6c).

Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß die Entwicklung des Schichtaufbaus und die Zusammensetzung der einzelnen Lagen zusätzlich von folgenden Faktoren beeinflusst wird [35]:

1. Transport von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  -Ionen durch die einzelnen Oxidlagen
2. Durch die strukturelle Unverträglichkeit von FeO mit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
3. Durch die strukturelle Übereinstimmung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
4. Durch die fortschreitende Reduzierung der Cr-Aktivität an der Metalloberfläche durch selektive Oxidation von Cr

5. Der Entwicklung von Spannungen in und zwischen den einzelnen Lagen mit zunehmender Oxiddicke, was zum Verlust der Oxidschicht führen kann.

### 3.4.3 Zugabe von Ni

Durch Zusatz von Ni wird die Oxidationsgeschwindigkeit von Fe etwas erniedrigt [39]. Der Aufbau der Oxidschichtlagen von Fe wird für kleine Ni-Gehalte nicht geändert. Bei höheren Ni-Konzentrationen ab 30% verschiebt sich der Wüsttippunkt, d. h. die Temperatur ab der FeO gebildet wird, zu höheren Temperaturen, so daß selbst bei 1000 °C an Luft kein FeO auftritt [40].

Der günstige Einfluß von Ni ist oft beschrieben worden und wird auf die Lösung von Ni im  $(\text{Fe,Ni})^{2+}(\text{Fe,Cr})^{3+}_2\text{O}^4$ -Spinell und die Anreicherung von Ni an der Grenzfläche Metall/Oxid, durch die bevorzugte Oxidation von Fe und Cr, zurückgeführt [35].

### 3.4.4 Zugabe von Al

Das Oxidationsverhalten von FeAl-Legierungen ist in der Vergangenheit sehr häufig untersucht worden [41, 42]. Der positive Einfluß von Al hängt stark von der Al-Konzentration und/oder der Einsatztemperatur ab. Für Temperaturen unter 570 °C wirken sich bereits kleine Zugaben von Al (ab 0.1 Gew%) günstig auf die Oxidationsbeständigkeit von Fe aus [42]. Zurückgeführt wird dies darauf, daß sich neben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine dritte Oxidschichtlage aus  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  unterhalb der Magnetitschicht anlagert, die sich hemmend auf die Diffusion von Fe-Ionen auswirkt [43].

Bei höheren Al-Konzentrationen (ab 8 Gew%) und höheren Temperaturen (>800 °C) ändert sich das Oxidationsverhalten durch selektive Oxidation von Al. Es bildet sich kein Eisenoxid mehr und die einzige Oxidschichtlage besteht nur aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [42], die einen hervorragenden Oxidationsschutz gewährleistet. Um den gleichen Effekt bereits bei niedrigeren Temperaturen zu erzielen, muß der Al-Gehalt gesteigert werden. Bei 600 °C muß die Al-Konzentration mindestens 10-12 Gew% betragen, während bei 1000 °C 5 Gew% ausreichend sind [44].

FeAl-Legierungen mit derart hohem Al-Gehalt sind sehr spröde, so daß sie in der Praxis kaum einsetzbar sind [13]. Durch die Zugabe von anderen Legierungselementen zur binären FeAl-Legierung, wie z. B. Cr, wird die selektive Oxidation von Al bereits bei geringeren Konzentrationen und Temperaturen begünstigt [44].

### 3.4.5 Zugabe weiterer Elemente

Auf den Einfluß anderer Stahllegierungselemente wird hier nicht weiter eingegangen. Es wird auf das Buch von Rahmel und Schwenk verwiesen [36].

### 3.4.6 Technische Stähle

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde der Einfluß der wichtigsten Elemente auf die Oxidation von Eisen behandelt. Bei technischen Stählen wirken aber mehrere dieser Elemente gleichzeitig auf das Oxidationsverhalten ein. Die Auswirkungen dieses Zusammenwirkens sind nicht immer vorauszusehen, da neben der chemischen Zusammensetzung des Stahls auch die Einsatztemperatur, Glühdauer, der Oberflächenzustand und die Oxidationsatmosphäre eine wesentliche Rolle spielen. Aus diesem Grund kann das Verhalten einzelner Systeme Werkstoff/Korrosionsmedium nicht genau vorausgesagt werden [36].

### 3.5 Das GESA-Verfahren zur Erzeugung schnell erstarrender Oberflächenschichten

Die thermische Behandlung von Materialoberflächen mit intensiven gepulsten Elektronenstrahlen, das GESA-Verfahren, wird seit Mitte der 90er Jahre am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (jetzt Institut für Hochspannungsimpuls- und Mikrowellentechnik) des Forschungszentrums Karlsruhe untersucht.

Das wesentliche Schema des Prozesses ist in Abb. 7 dargestellt.

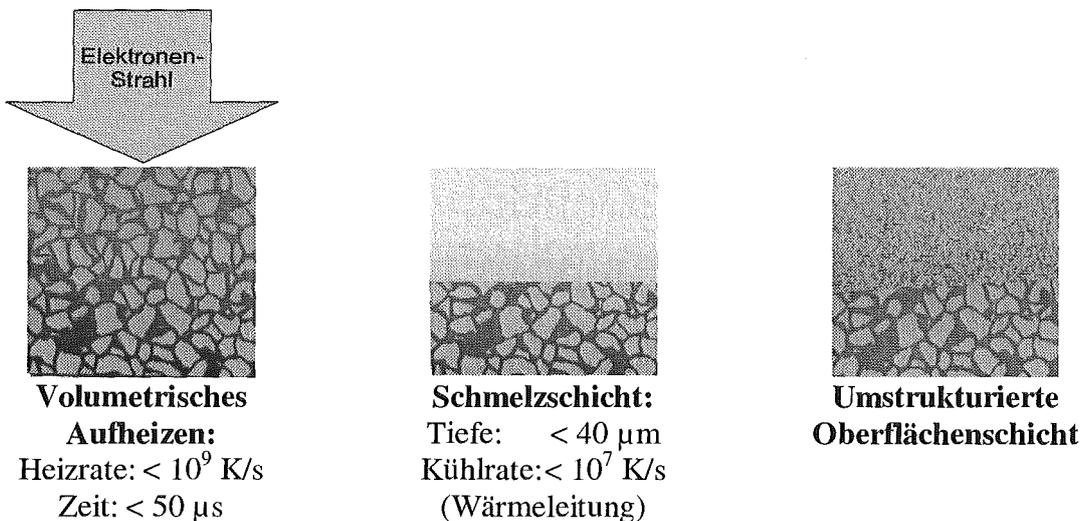


Abb. 7: Schematische Darstellung des GESA-Verfahrens

Das Aufheizen der Materialoberfläche erfolgt mit einem intensiven Elektronenstrahl, der genügend Energie hat, um die Oberfläche von Materialien, innerhalb von einigen  $\mu\text{s}$ , zu schmelzen. Dabei kann die Leistungsdichte so gewählt werden, daß nur eine der Eindringtiefe der Elektronen entsprechende Schicht vollständig und homogen umgeschmolzen wird.

Nach dem Ende des Pulses erstarrt diese Schmelzschicht sehr schnell, aufgrund der Wärmeleitung ins Innere des noch kalten Werkstücks, mit Kühlraten von bis zu  $10^8 \text{ K/s}$ .

Die Möglichkeit einer rasanten Erwärmung und Kühlung ist das Besondere an der gepulsten Wärmebehandlung. Das schnelle Erstarren der Schmelzschicht bewirkt eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Mikrostruktur, Phasenzusammensetzung und Härte, die sich wiederum positiv auf die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit von Materialien auswirken können [8, 9].

Das GESA-Verfahren hat große Ähnlichkeit zu dem kontinuierlichen Laser- bzw. DC-Elektronenstrahlumschmelzen, die beide, seit den sechziger Jahren, intensiv untersucht werden [45, 46]. Der Hauptunterschied zwischen dem GESA- und den beiden kontinuierlichen Verfahren, besteht in der Strahlleistung. Der gepulste Elektronenstrahl der GESA hat eine maximale Leistung von 100 MW bei 150 kV, wohingegen die Laser (CO<sub>2</sub>)- bzw. DC-Elektronenstrahlen typische Strahlleistungen von 10 kW besitzen.

Für GESA typische Strahldurchmesser von 8 cm ergibt sich daraus eine Leistungsdichte am Werkstück von bis zu 2 MW/cm<sup>2</sup>.

Damit kann eine Oberflächenschicht von 50 cm<sup>2</sup> mit einem Puls, innerhalb von einigen 10 µs, geschmolzen werden. Zwar lassen sich Laser und DC-Elektronenstrahlen durch Fokussierung auf vergleichbare Leistungsdichten bringen, doch erlauben sie nicht eine größere Fläche homogen zu behandeln, da ein Rasterverfahren angewandt werden muß.

Wie wichtig eine möglichst hohe Leistungsdichte und damit verhältnismäßig kurze Aufheizdauer auf das schnelle Erstarren von Oberflächenschmelzen ist, wird aus dem Verlauf der Oberflächentemperatur für verfahrenstypische GESA, Laser und DC-Elektronen Behandlungsparameter deutlich (Abb. 8).

Die Berechnung des Temperaturverlaufs wurde mit dem Wärmeleitungs-Code ORION-2 durchgeführt. Der ORION-2 Code ist eine Erweiterung des ORION-1 Codes [47] in dem die latenten Wärme des flüssig/fest Phasenübergangs berücksichtigt wird.

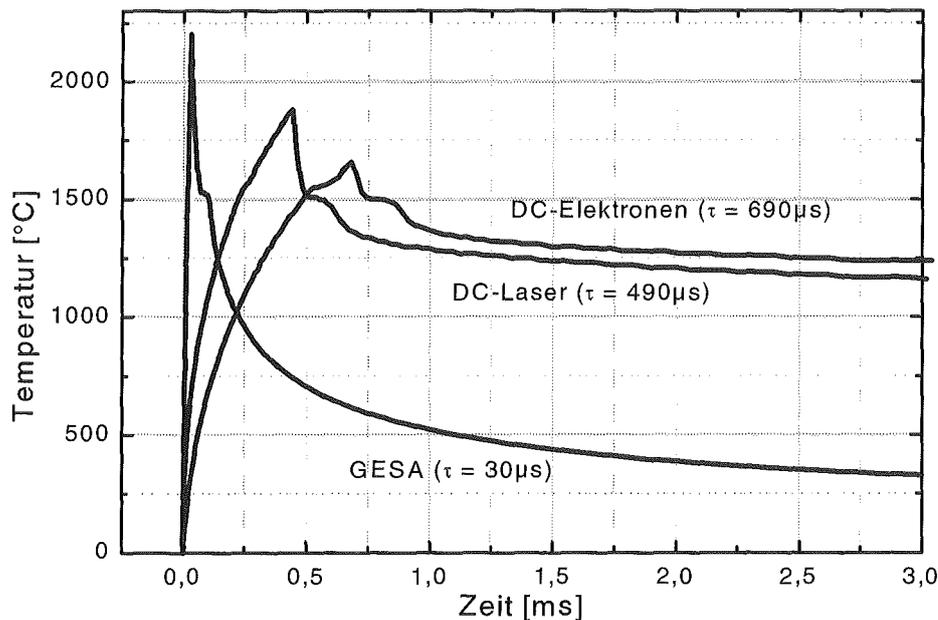


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperatur für Fe nach einer Umschmelzung in eine Tiefe von 15  $\mu\text{m}$  mittels typischer Behandlungsparameter durch GESA (120 keV,  $1\text{MW}/\text{cm}^2$ ), Laser ( $0,1\text{MW}/\text{cm}^2$ ) und DC-Elektronenstrahlen ( $120\text{keV}$ ,  $0,1\text{MW}/\text{cm}^2$ ).

Die Parameter wurden so gewählt, daß nach Erreichen einer Schmelztiefe von 15  $\mu\text{m}$  der Energieeintrag unterbrochen wird. In der Praxis wird bei den kontinuierlichen Verfahren eine Einwirkzeit von 490 bzw. 690  $\mu\text{s}$  (Abb. 8), durch eine schnelle Verschiebung des Werkstücks oder Strahl- ablenkung mit 7 bzw. 5 m/s erreicht.

Alle drei Kurven zeigen den typischen Temperaturverlauf für den Heiz - und Kühlvorgang einer schnellen Oberflächenumschmelzung. Deutlich sind die beiden Phasenübergänge fest/flüssig und flüssig/fest, durch ein kurzes Innehalten der Temperaturänderung erkennbar. Beim Heizvorgang durch das Einbringen der latenten Wärme und beim Abkühlen durch das frei werden dieses Energieanteils, was sich als zusätzliche Wärmequelle bemerkbar macht und damit der Kühlvorgang gebremst wird.

Im Fall der GESA und des Lasers ist der Übergang fest/flüssig kaum wahrnehmbar, da in beiden Fällen der Energieeintrag in die Oberfläche sehr schnell erfolgt. Bei GESA wegen der höheren Leistungsdichte und beim Laser, wegen der geringen Eindringtiefe der Photonen (ca. 200 nm), was trotz der geringeren Leistungsdichte zu einer sehr hohen Heizrate direkt an der Oberfläche führt. Da das Laserlicht direkt an der Oberfläche absorbiert wird, stellt sich die entsprechende Schmelztiefe durch reine Wärmeleitung ein.

Wegen der höheren Leistungsdichte im Fall von GESA dauert es nur 30  $\mu\text{s}$ , bis die Schmelztiefe von 15 $\mu\text{m}$  erreicht wird. Der Umschmelzvorgang kann als 'quasi adiabatisch' bezeichnet werden, da in dieser kurzen Zeit nur wenig Energie durch Wärmeleitung in tiefere Bereiche des Werkstoffs ab-

fließen kann. Dadurch ergeben sich sehr hohe Temperaturgradienten, zwischen Schmelze und Grundwerkstoff und damit die sehr hohen Kühlraten. Nach 200  $\mu\text{s}$  ist die Temperatur bereits auf unter 1000  $^{\circ}\text{C}$  gefallen (Abb. 8), so daß nur wenig Zeit für Phasenausscheidungen und Kornwachstum bleibt.

Bei den beiden kontinuierlichen Prozessen sind die Kühlraten geringer. Nach 3 ms ist die Temperatur noch bei ca. 1200  $^{\circ}\text{C}$  (Abb. 8). Die Abkühlung verläuft langsamer, dadurch bleibt genügend Zeit für Diffusion, Kornwachstum und Phasenausscheidung.

Der Vollständigkeit halber sollte noch erwähnt werden, daß in der Forschung gepulste Laser untersucht werden, mit denen, bei extrem kleinen Schmelztiefen von einigen 100 nm, Kühlraten von bis zu  $10^{12}$  K/s erzeugen können [48]. Neben dieser interessanten Anwendung haben Laser auch den Vorteil gegenüber den Elektronenstrahlverfahren, daß der Umschmelzprozeß an Atmosphäre durchgeführt werden kann, während Elektronen nur im technischen Vakuum eingesetzt werden können. Der Wesentliche Nachteil hierbei ist der extrem kleine Strahldurchmesser von  $\ll 1$  mm.

In Tabelle 1 ist ein Überblick über typische Kühlraten der beschriebenen Verfahren zur Erzeugung schnell erstarrender Oberflächenschmelzen angegeben.

Kühlraten	Kommerzielle Verfahren	Forschung
$<10^2$ K/s	konventionelles Abschrecken	
$10^3 - 10^4$ K/s	Rasterverfahren (Laser, DC- $e^-$ )	
$10^6 - 10^8$ K/s		GESA
$<10^{12}$ K/s		Gepulste Laser

Tabelle 1: Vergleich der Kühlraten der unterschiedlichen Verfahren [49]

Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA, die für dieses Verfahren eingesetzt wird, wird in Kapitel 4 beschrieben.

### 3.5.1 Energieeintrag durch Elektronenstrahlen in Werkstoffen

Strahlelektronen, die auf die Werkstoffoberfläche auftreffen, erleiden beim weiteren Eindringen elastische und unelastische Stöße mit den Atomen des Werkstoffs. Dabei erfolgt ein Energieübertrag an die Atome des Werkstoffs und eine Ablenkung der stoßenden Strahlelektronen aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung. Wegen ihrer kleinen Masse geben die Elektronen bei jedem Stoß nur einen Bruchteil ihrer Energie ab, so daß es einer Vielzahl von Stößen bedarf, bis ihre Energie vollständig vom Werkstoff absorbiert worden ist [50].

Als Eindringtiefe der Strahlelektronen wird der Abstand von der Oberfläche bezeichnet, in dem die Elektronen praktisch ihre gesamte Energie abgegeben haben. Die Eindringtiefe wird allein von der

Energie der Elektronen und der Dichte des Werkstoffs bestimmt und lässt sich analytisch gut, für Energien bis 1 MeV, durch folgende Näherung berechnen [51]:

$$S = 6.67 \cdot 10^{-11} \cdot U_b^{1.67} / \rho, \quad 10 \text{ keV} < eU_b < 500 \text{ keV} \quad (1)$$

Die Eindringtiefe  $S$  ergibt sich in cm, wenn die durchlaufene Beschleunigungsspannung  $U_b$  in V und die Dichte  $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$  eingesetzt werden.

Für Fe mit  $\rho=7.8 \text{ g/cm}^3$  als Hauptlegierungselement von Stahl ergibt sich damit eine Eindringtiefe von  $0.41 \text{ }\mu\text{m}$  für 10 keV,  $19 \text{ }\mu\text{m}$  für 100 keV und rund  $280 \text{ }\mu\text{m}$  für 500 keV.

Die Energieabsorption ist über die Eindringtiefe nicht gleichmäßig [50]. Das bedeutet, daß die je Volumeneinheit absorbierte Energie eine Funktion des Abstandes von der Materialoberfläche ist. Die Energieabsorptionsprofile lassen sich teilweise recht gut analytisch beschreiben [11], doch da die Stoß- bzw. Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen in Materie von statistischer Natur ist, läßt sich die Energieabsorption nur exakt mittels einer Monte-Carlo-Simulation ermitteln. In Abb. 9 sind beispielhaft mittels einer Monte-Carlo-Simulation ermittelte Energieabsorptionsprofile für verschiedene Elemente für eine Elektronenenergie von 120 keV angegeben.

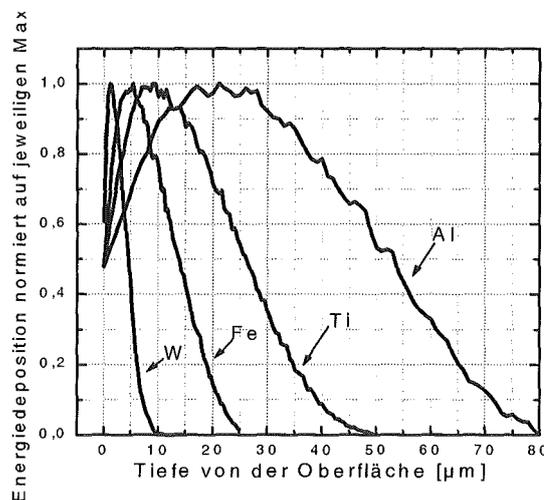


Abb. 9: Energieabsorption für W, Fe, Ti und Al für Elektronen mit 120 keV

Charakteristisch ist, daß die absorbierte Energie nach ca. 20-30% der Eindringtiefe ein Maximum hat, um anschließend bis zur vollen Eindringtiefe monoton auf Null abzunehmen.

Diese Ungleichmäßigkeit der Energieabsorption spielt für den Einsatz von z. B. DC-Elektronen meistens keine Rolle, da die dadurch hervorgerufenen Temperaturunterschiede, rasch durch Wär-

meileitung ausgeglichen werden. Erfolgt der Energieeintrag aber sehr schnell, wie im Fall des GESA-Verfahrens, muß diese Tiefenabhängigkeit in Betracht gezogen werden.

Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Werkstoff wird nicht die gesamte Energie des Strahls absorbiert. Ein Teil der Strahlelektronen wird vom Werkstoff reflektiert. Der Anteil der reflektierten Elektronen, ihr Energiespektrum und Richtungsverteilung werden in erster Linie durch die Ordnungszahl des Werkstoffs und den Winkel zwischen der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls und dem Werkstück bestimmt [52].

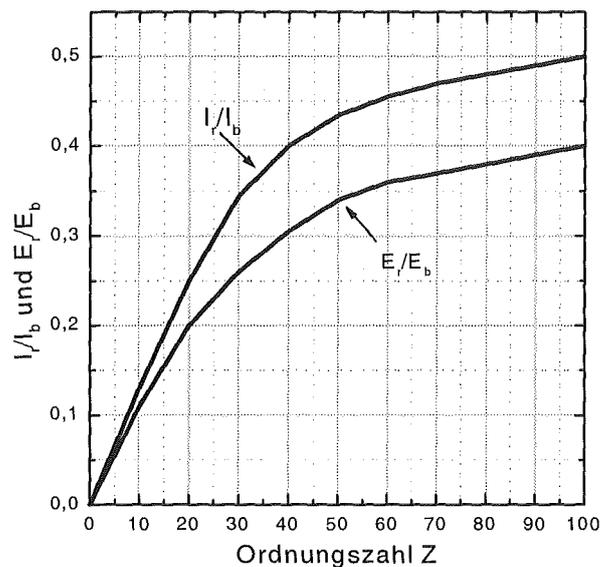


Abb. 10:Verhältnis des rückgestreuten zum einfallenden Elektronenstrom  $I_r/I_0$  und Verhältnis der rückgestreuten zur einfallenden Strahlenergie  $E_r/E_0$  von der Ordnungszahl Z, bei senkrechtem Strahleinfall [53, 54]

Die Abhängigkeit des rückgestreuten Anteils des Elektronenstrahlstromes von der Ordnungszahl ist in Abb. 10 dargestellt [53]. Der reflektierte Anteil nimmt mit der Ordnungszahl zu und erreicht Werte von bis zu 50 %.

Durch die reflektierten Elektronen geht dem Prozeß Energie verloren. Der Anteil der rückgestreuten Energie ist etwas geringer als der Anteil des reflektierten Stromes Abb. 10 [54], da nicht mehr alle reflektierten Elektronen die volle Anfangsenergie besitzen.

Der hier dargestellte Sachverhalt, bezüglich der Energieabsorptionsprofile, beschreibt den Stand der Kenntnisse für den Fall, daß keine zusätzlichen elektromagnetischen Felder die freie Bewegung der reflektierten Elektronen behindern. In Kapitel 4 wird untersucht, wie sich die Rückstreuelektronen auf den Entladestrom und die Depositionsprofile auswirken, wenn wie im Fall der GESA-Anlage, ein externes Magnetfeld die freie Bewegung dieser Elektronen hemmt.

#### 4 Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA

Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA wird seit 1995 im Forschungszentrum Karlsruhe zur großflächigen Behandlung von Materialoberflächen eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine gemeinsame Entwicklung des ehemaligen Instituts für Neutronenphysik und Reaktortechnik mit dem Efremov Institute aus St. Petersburg (Rußland) [7].

Der schematische Aufbau der GESA-Anlage ist in Abb. 11 dargestellt.

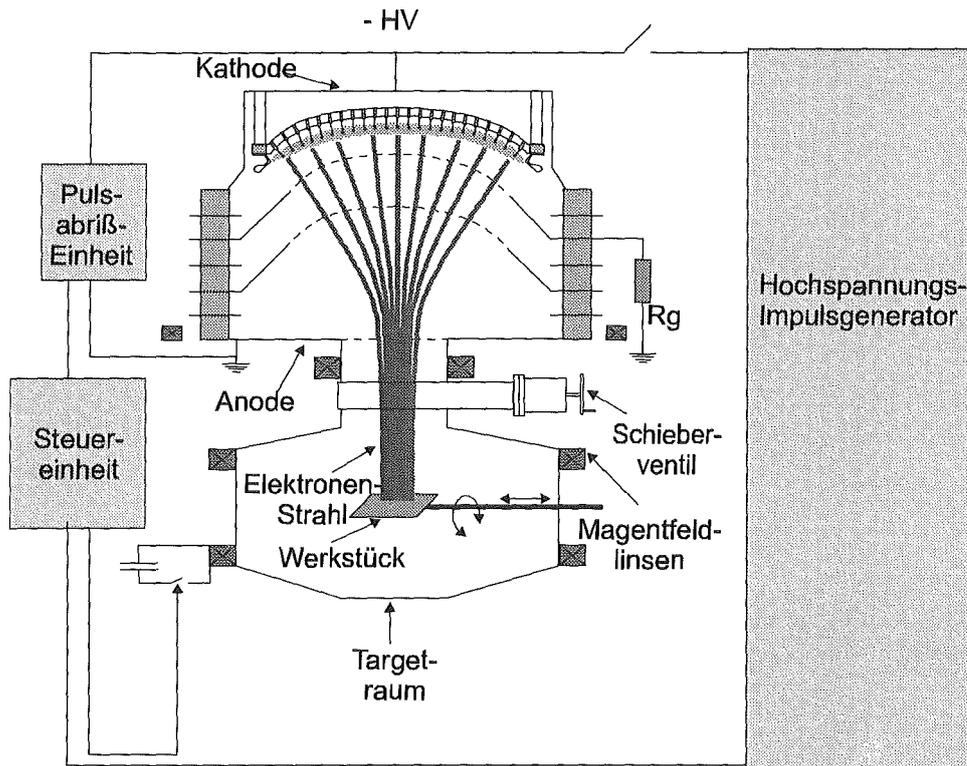


Abb. 11: Schematischer Aufbau der GESA-Anlage

Die Anlage ist aus folgenden Komponenten aufgebaut:

- einem Impulsgenerator zur Erzeugung des Hochspannungsimpulses
- einem Elektronenbeschleuniger, bestehend aus Kathode und Anode, die durch ein Gitter separiert sind und zusammen eine Triodenbeschaltung darstellen.
- einem Magnetfeldsystem aus 4 Spulen zur Fokussierung und zum Transport des Elektronenstrahls auf das Werkstück (Target)
- einer Targetkammer, die über ein Drehschieberventil vakuumtechnisch vom Beschleuniger getrennt werden kann.
- einer Pulsabrießeinheit zur Steuerung der Pulsdauer

- einem Vakuumsystem (hier nicht dargestellt) zur Erzeugung des Betriebsdrucks von  $<10^{-5}$  mbar.
- einer Kontrolleinheit, die den gesamten Entladevorgang durch eine Reihe von Steuerpulsen synchronisiert.

Die wesentlichen Parameter der GESA-Anlage wie Entladespannung, Leistungsdichte, Pulsdauer und der Elektronenstrahldurchmesser sind in Tabelle 2 angegeben.

Elektronenenergie	50 -150 keV
Leistungsdichte	$< 2$ MW/cm <sup>2</sup>
Pulsdauer	2 - 50 $\mu$ s
Strahldurchmesser	6 - 10 cm

Tabelle 2: Parameter der GESA-Anlage

Die Entladespannung  $U$  legt die maximale kinetische Energie der Strahlelektronen  $E_{\text{kin}}=e \cdot U$  und damit die Eindringtiefe der Elektronen fest. Die Leistungsdichte  $P=U \cdot J$  bestimmt wie schnell die Energie zugeführt wird, wobei  $J$  die Elektronenstromdichte ist. Die Pulsdauer  $\tau$  reguliert durch

$E = \int_0^{\tau} P dt$  die Energiemenge, die dem Werkstoff zugeführt wird. Der Strahldurchmesser spiegelt die

Fläche wider, die mit einem einzigen Puls behandelt werden kann.

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten der GESA-Anlage vorgestellt.

#### 4.1 Hochspannungsimpulsgenerator

Der Impulsgenerator ist nach dem Marx-Generator-Prinzip aufgebaut. Er besteht aus insgesamt vier Stufen, die zur Erzeugung eines rechteckigen Hochspannungsimpulses als diskrete impulsformende Netzwerke ausgelegt sind (Abb. 12). Jede Stufe besteht aus acht Kondensatoren  $C_n$  mit einer Kapazität von  $0.4 \mu\text{F}$  und einer maximalen Spannungsfestigkeit von  $100 \text{ kV}$ , die zusammen mit den Induktivitäten  $L_n$  von  $0.6 \mu\text{H}$  und den Korrekturwiderständen  $R_c$  von  $8 \Omega$  einen Rechteckimpuls ermöglichen. Die einzelnen Stufen sind über triggerbare Funkenstrecken  $\text{FS}_1$ - $\text{FS}_4$  miteinander verbunden. Die Gesamtimpedanz des Generators beträgt  $40 \Omega$ .

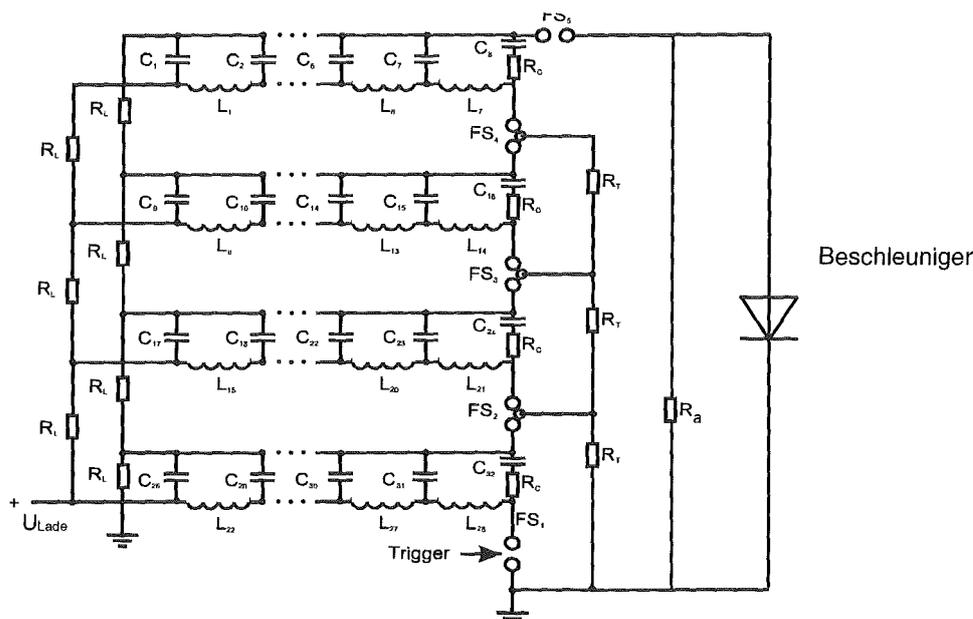


Abb. 12: Schaltbild des Hochspannungsimpulsgenerators

Der Hochspannungsimpuls wird erzeugt, in dem die einzelnen Kondensatoren zunächst parallel auf die gleiche Ladespannung  $U_L$  aufgeladen werden. Durch einen Triggerimpuls werden danach die Funkenstrecken  $FS_1$ - $FS_4$  kurzgeschlossen und dadurch die vier Stufen des Generators hintereinander geschaltet. Die einzelnen Spannungen werden aufaddiert und man erhält am Ausgang  $4U_L$ . Um die Impedanzschwankungen der Elektronenquelle auszugleichen, ist parallel zur Elektronenquelle eine an die Generatorimpedanz angepaßte Last von  $R_a=40 \Omega$  angebracht, so daß sich die Ausgangsspannung wieder halbiert, da die Hälfte der Spannung an  $R_a$  abfällt. Das hat den Vorteil, daß unabhängig von den eingestellten Parametern immer ein reproduzierbarer Rechteckimpuls von  $50 \mu s$  Dauer mit einer Ausgangsspannung von  $U=2 \cdot U_L$  erzeugt werden kann.

## 4.2 Elektronenquelle

Zur Erzeugung der Strahlelektronen wird eine sogenannte 'Vielpunkt-Emissions-Kathode' eingesetzt, die zusätzlich durch Widerstände stabilisiert ist [55]. In Abb. 13 ist eine Photographie der GESA-Kathode dargestellt. Die Kathode ist konkav geformt und besitzt eine Fläche von  $700 \text{ cm}^2$ . Auf dieser Fläche sind 700 Kohlefaserbündel mit einem Faserdurchmesser von  $10 \mu m$  homogen angeordnet. Die Faserbündel sind jeweils mit einem Widerstand von  $1 \text{ k}\Omega$  mit einer Bodenplatte verbunden, auf die der Hochspannungsimpuls des Generators übertragen wird. Die  $1 \text{ k}\Omega$ -Widerstände begrenzen die lokale Freisetzung der Elektronen an einzelnen Faserbündeln und tragen dadurch zur Homogenisierung des Plasmas über die gesamte Kathodenoberfläche bei. Die Faser-

bündel sind zusätzlich mit einer Schirmelektrode umrandet, um Verzerrungen des elektrischen Feldes am Kathodenrand auszugleichen [56].

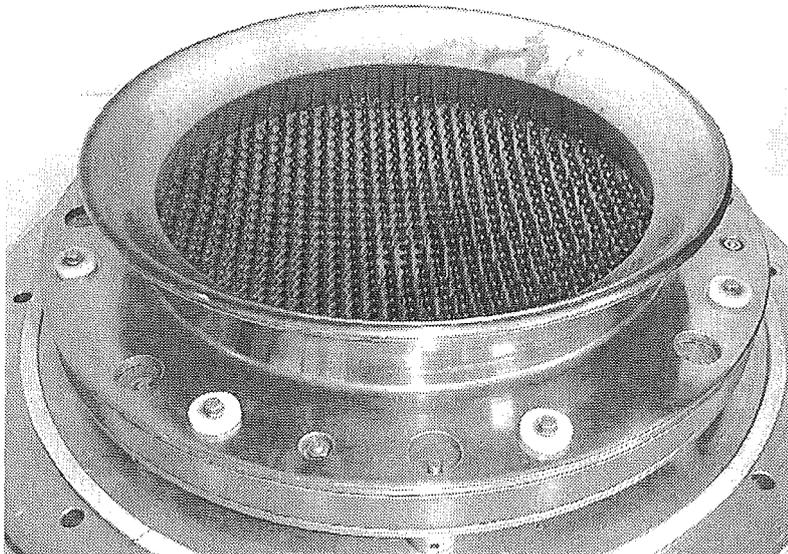


Abb. 13: Photographie der stabilisierten Vielpunkt-Emissions-Kathode

Durch Anlegen der Hochspannung, und damit eines hohen elektrischen Feldes ( $>10\text{kV/cm}$ ) an die Faserbündel, erzeugen diese explosionsartig ein weitgehend homogenes Plasma, das aus Elektronen und Kohlenstoffionen besteht. Dieses Plasma stellt nun die eigentliche, sich mit jedem Puls neu regenerierende Kathodenoberfläche dar, aus dem durch das anliegende elektrische Feld Elektronen gezogen und zu einem Strahl formiert werden.

Gegenüber herkömmlichen Thermokathoden, hat ein derartiger Kathodenaufbau enorme Vorteile, da keine Heizung zur Elektronenemission erforderlich ist. Die Betriebstemperaturen von Thermokathoden liegen bei  $1000 - 2000\text{ °C}$  [11]. Eine große Fläche von einigen hundert  $\text{cm}^2$  homogen zu heizen, ist kostenintensiv und technologisch schwierig. Ferner kommt hinzu, daß bei allen metallischen Kathoden durch Kontamination und Erosion der Oberfläche ein dauerhaft reproduzierbarer Betrieb schwierig zu realisieren ist.

Die Vorteile einer Vielpunkt-Emissions-Kathode lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. keine Heizung, 2. die Kathodenoberfläche wird mit jedem Puls neu regeneriert, 3. keine aufwendige Technologie bei der Fertigung, 4. die Kathodenoberfläche kann sehr groß gemacht werden und 5. die Kathodenoberfläche kann je nach Anwendung beliebig geformt werden (rechteckig, zylindrisch, ect.).

### 4.3 Elektronenbeschleuniger

Der Elektronenbeschleuniger der GESA-Anlage ist als Triode aufgebaut (Abb. 14). Der Beschleunigungsspalt zwischen Kathode und Anode wird durch ein Gitter separiert, das über einen variablen Widerstand  $R_g$  mit der geerdeten Anode verbunden ist.

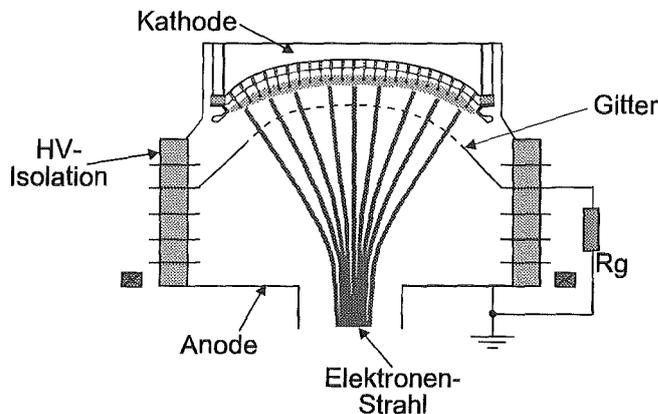


Abb. 14: Schematischer Aufbau des GESA-Triodenaufbaus

Die Transparenz  $\alpha$  des Gitters beträgt 0,8, so daß 20% des von der Kathode emittierten Elektronenstroms  $I$  vom Gitter absorbiert wird. Dieser Gitterstrom fließt über den Widerstand  $R_g$  ab. Dies bewirkt einen Spannungsabfall an  $R_g$  gemäß  $(1-\alpha) \cdot I \cdot R_g$  und führt zu einer Aufteilung der Entladespannung zwischen Kathode-Gitter und Gitter-Anode. Für die Saugspannung, die den Entladestrom festlegt, folgt daraus  $U_{\text{saug}} = U - (1-\alpha) \cdot I \cdot R_g$ . Bei fester Spannung  $U$  läßt sich damit, durch einfache Variation des Gitterwiderstandes der Entladestrom verändern, da  $I$  proportional zu  $U_{\text{saug}}^{3/2}$  ist [57]. Das hat den Vorteil, daß man bei gleicher Energie der Strahlelektronen die Leistungsdichte am Werkstück variieren kann. Eine Verminderung des Steuerwiderstandes  $R_g$  führt demnach zu einer Zunahme des Entladestromes.

Als Beispiel sind in Abb. 15 für 3 verschiedene Steuerwiderstände bei einer Spannung von 120 kV die gemessenen Entladeströme dargestellt.

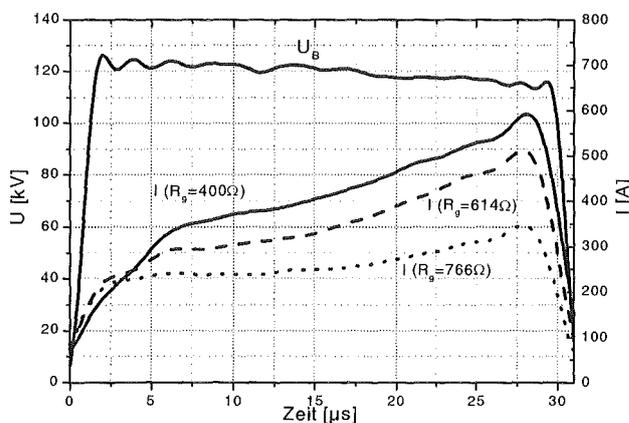


Abb. 15: Einfluß des Gitterwiderstandes  $R_g$  auf den Entladestrom für  $U_B = 120$  kV

Ohne die Berücksichtigung des Einflusses der reflektierten Elektronen, läßt sich der Entladestrom für das GESA-Triodenschema aus der Child-Langmuir-Gleichung (2) berechnen.

$$j_0 = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{(U - (1 - \alpha) \cdot j_0 \cdot R_g)^{3/2}}{d^2} \quad (2)$$

Dabei ist  $d$  der Abstand zwischen Gitter und Kathode,  $e$  die Elementarladung,  $m$  die Masse der Elektronen,  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $U$  die Entladespannung.

Wenn der Gitterwiderstand  $R_g=0$  wird, so geht (2) über in die bekanntere Child-Langmuir-Gleichung für die Diode:

$$j_0 = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{U^{3/2}}{d^2} \quad (3)$$

#### 4.4 Magnetfeldsystem für Transport und Fokussierung des Elektronenstrahls

Will man Elektronenstrahlen im Vakuum transportieren und auf eine entsprechende Stromdichte fokussieren, so müssen externe Magnetfelder eingesetzt werden, da sich die Elektronen durch ihre Raumladung gegenseitig abstoßen.

Das Magnetfeldsystem der GESA-Anlage besteht aus 4 Spulen (Abb. 11), wobei jeweils zwei zu einer Einheit zusammengefaßt sind, d. h. von der gleichen Spannungsquelle versorgt werden. Die beiden oberen kathodennahen Spulen bauen im wesentlichen das Magnetfeld im Beschleunigungsspalt und die beiden unteren Spulen das Feld in der Targetkammer auf. Dadurch ist es möglich das Verhältnis der Magnetfeldstärke am Target zu dem an der Kathode zu variieren. Die Magnetfelder werden gepulst aufgebaut, durch Entladung von Kondensatorbänken. Die Entladedauer beträgt einige Millisekunden und ist damit um Größenordnungen länger als die Pulsdauer des Marx-Generators, so daß während der kurzen Elektronenstrahlentladung das Magnetfeld konstant ist. Das Obere Magnetfeld wird durch eine Kondensatorbank aus 15 und das untere aus 52 Elektrolytkondensatoren mit einer Kapazität von 1 mF und einer Spannungsfestigkeit von 600 V gespeist.

Durch das Magnetfeld wird der Strahl, der zu Beginn den Durchmesser der Kathode hat (30 cm), auf einen kleineren Durchmesser am Target komprimiert. Das Kompressionsverhältnis  $k$  hängt direkt vom Verhältnis der Magnetfeldstärke am Target  $B_{\text{target}}$  zur Magnetfeldstärke an der Kathode  $B_{\text{Kathode}}$  ab und es gilt:  $k = B_{\text{target}} / B_{\text{Kathode}}$ .

Für den Strahldurchmesser am Target  $d_{\text{Target}}$  ergibt sich daraus die einfache Beziehung:

$$d_{\text{Target}} = d_{\text{Kathode}} \cdot k^{-1/2} \quad (4)$$

Durch Variation der Entladeströme durch die Magnetfeldspulen läßt sich auf einfache Weise der Elektronenstrahldurchmesser verändern, und damit auch die Leistungsdichte am Target steuern. Neben der Variation der Leistungsdichte über den Gitterwiderstand, ist das eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Leistungsdichte.

In Abb. 16 sind die mittels einer Meßspule gemessenen Verläufe der Magnetfeldstärke entlang der Symmetrieachse der GESA-Anlage für zwei verschiedene Entladespannungen der Kondensatorbänke dargestellt. Zusätzlich sind die nach Gleichung 4 entsprechenden Strahldurchmesser eingetragen.

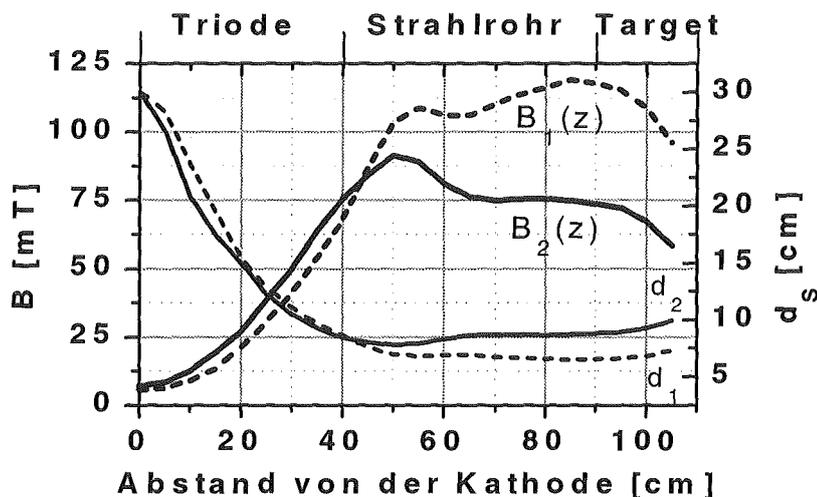


Abb. 16: Magnetfeldverlauf für zwei verschiedene Entladespannungen der Magnetfeldbänke  $B_1=600$  V,  $B_2=400$  V und die entsprechenden Elektronenstrahldurchmesser  $d_1$  und  $d_2$ .

Bei 600 V Entladespannung wird eine maximale Magnetfeldstärke von 120 mT erreicht. Das entspricht einem Kompressionsverhältnis von  $k=24$  woraus sich nach (4) der kleinste Strahldurchmesser am Target zu 6 cm ergibt.

#### 4.5 Synchronisation des gesamten Entladevorgangs durch die Steuereinheit

Die Steuereinheit synchronisiert durch eine Reihe von Steuerpulsen den gesamten Entladevorgang der GESA-Anlage. Nach Beladung der Targetkammer mit den zu behandelnden Proben und Evakuierung der Anlage auf den Arbeitsdruck von  $<10^{-5}$  mbar, werden zunächst an der Steuereinheit die gewünschten Entladeparameter wie Spannung, Pulsdauer und das Kompressionsverhältnis der Magnetfelder vorgewählt. Danach werden die Kondensatoren des Marx-Generators und die Magnetfeldbänke auf die gewünschte Ladespannung aufgeladen (Dauer: 5-10 s). Durch manuelle Betätigung des Triggerschalters wird der Entladevorgang gestartet.

Zuerst werden durch einen Steuerpuls die Magnetfeldbänke entladen, das Magnetfeld baut sich auf. Nach einer fest vorgewählten Zeit, werden die Schalter des Marx-Generators kurzgeschlossen. Der Hochspannungsimpuls steht am Beschleuniger an und der Elektronenstrahl wird erzeugt.

Nach der vorgewählten Pulsdauer sorgt ein dritter Steuerpuls an die Pulsabrißeinheit dafür, daß die Hochspannung am Elektronenbeschleuniger kurzgeschlossen wird und die restliche Hochspannung über die Pulsabrißeinheit abgebaut wird. Die Pulsabrißeinheit besteht im wesentlichen aus zwei Hochspannungsschaltern, die parallel zum Elektronenbeschleuniger angebracht sind, und durch den Steuerpuls zum Durchschalten gebracht werden.

## 5 Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluß der vom Target reflektierten Elektronen auf die Stromdichte und Energieabsorption am Target

Es ist bekannt, daß das Reflexionsvermögen für Elektronen mit zunehmender Kernladungszahl  $Z$  des Targetmaterials zunimmt [53]. So beträgt der Reflexionskoeffizient  $k$  für Kohlenstoff ( $Z=6$ ) nur 0.04 und für Wolfram ( $Z=74$ ) hat  $k$  bereits einen Wert von 0.51. Erfolgt die Bestrahlung eines Materials ohne das Vorhandensein eines externen Magnetfeldes ( $B$ ), so verlassen die reflektierten Elektronen das Targetmaterial und werden an den Wänden des Vakuumgefäßes absorbiert (Abb. 17a). In diesem Fall ist der Einfluß der reflektierten Elektronen nur durch eine Verminderung des Energieeintrags in das Target um den reflektierten Energieanteil gegeben.

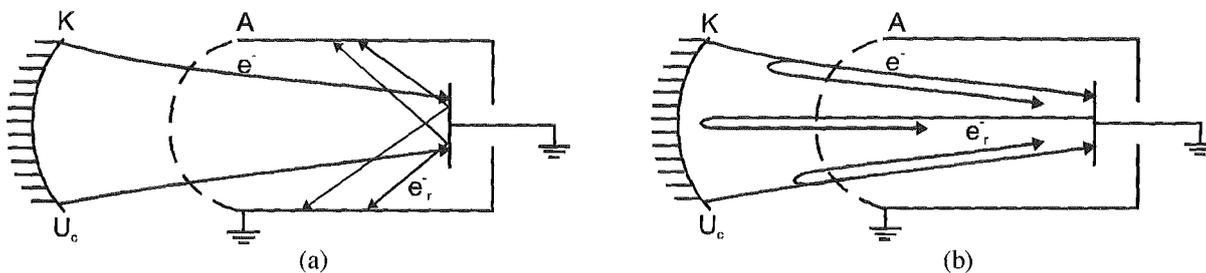


Abb. 17: Bewegung der vom Target reflektierten Elektronen ohne (a) und mit (b) externem B-Feld

Für den Transport und die Fokussierung eines intensiven Elektronenstrahls werden üblicherweise, wie im Fall der GESA, externe Magnetfelder eingesetzt. Diese Felder verhindern die transversale Bewegung der reflektierten Elektronen senkrecht zum B-Feld. Die rückgestreuten Elektronen bewegen sich entlang der Magnetfeldlinien und können bis zum Beschleunigungsspalt vordringen, wo sie vom elektrischen Feld der Elektronenquelle wieder reflektiert werden (Abb. 17b). Im Beschleunigungsspalt stellen die reflektierten Elektronen eine zusätzliche Raumladung dar, die das elektrische Feld verändert und damit einen direkten Einfluß auf die, von der Elektronenquelle gelieferte, Stromdichte hat.

Nach der Reflexion im Beschleunigungsspalt treffen die Rückstreuelektronen wieder auf das Target. Da die rückgestreuten Elektronen sowohl bezüglich ihrer Energie, als auch bezüglich ihres Auftreffwinkels auf das Target eine spektrale Verteilung haben, führt dies zu einer Veränderung des Energieeintrags im Target.

Der Einfluß der reflektierten Elektronen auf den Entladestrom und die Energieabsorption am Target, bei Anwesenheit eines externen B-Feldes, wird im folgenden theoretisch und experimentell untersucht.

## 5.1 Analytisches Modell

### 5.1.1 Diode

Es wird zunächst mit dem einfacheren Fall einer Diodenanordnung begonnen (Abb. 18) und dann das Modell auf das Triodenschema der GESA-Anlage erweitert. Das eröffnet die Möglichkeit beide Beschaltungsanordnungen zu vergleichen.

Um die raumladungsbegrenzte Stromdichte  $j_1$  zu ermitteln geht man zunächst von der Poisson-Gleichung (5) aus; mit der üblichen Randbedingung, daß das elektrische Feld an der Kathode verschwindet. Die B-Feldlinien verlaufen senkrecht zu den beiden Elektroden.

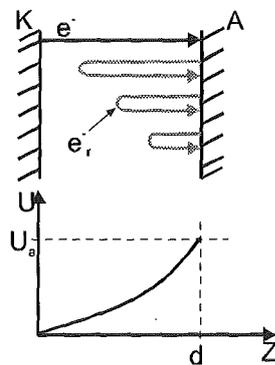


Abb. 18: Diodenschema

$$\frac{d^2 U}{dz^2} = \frac{\rho_1}{\varepsilon_0} + 2 \frac{\rho_2}{\varepsilon_0} \quad (5)$$

$$U(0) = U'(0) = 0,$$

$$U(d) = U_a$$

Dabei sind  $\rho_1$  und  $\rho_2$  die Raumladungsdichten der primären ( $e^-$ ) und der reflektierten ( $e_r^-$ ) Elektronen.  $U$  ist das Potential,  $d$  der Elektrodenabstand und  $\varepsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante. Die Raumladung der reflektierten Elektronen wird zweifach gezählt, da sie mindestens zweimal den Diodenraum passieren.

Die Raumladungsdichte der Strahlelektronen ist mit der Stromdichte  $j_1$ , durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\rho_1 = \frac{j_1}{\sqrt{\frac{2e}{m} U}}, \quad (6)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $m$  die Elektronenmasse sind. Der Ausdruck unter der Wurzel beschreibt die Geschwindigkeit der Elektronen.

Die Raumladungsdichte der reflektierten Elektronen hängt von ihrem Energiespektrum ab. Die Energieverteilung der Rückstreuelektronen wird über die Stromdichte als  $dj_2/dE$  angegeben. Der Ausdruck für  $\rho_2$  hat nun die folgende Form:

$$\rho_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} \cdot \int_{E_{\max}-E}^{E_{\max}} \frac{\frac{dj_2}{dE} dE}{\sqrt{E - e(U_a - U)}}, \quad (7)$$

Benutzt man die dimensionslosen Variablen  $\varepsilon = E/(E)_{\max}$ ;  $\varphi = U/U_a$ , so läßt sich die Poisson-Gleichung (5) folgendermaßen umschreiben:

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{j_1}{\varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} U_a^{3/2}} \cdot \left[ \frac{1}{\varphi^{1/2}} + 2k F_0(\varphi) \right], \quad (8)$$

dabei ist  $k = j_2/j_1$  der Reflexionskoeffizient,  $F_0(\varphi)$  beschreibt den Anteil der reflektierten Elektronen, deren Energie  $>\varphi$  ist. Für  $F_0(\varphi)$  gilt:

$$F_0(\varphi) = \frac{1}{j_2} \cdot \int_{1-\varphi}^1 \frac{\frac{dj_2}{d\varepsilon} d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon - (1-\varphi)}}, \quad (9)$$

Die Integration von (8) ergibt dann schließlich, für die Stromdichte, bis auf einen Faktor M die Child-Langmuir-Gleichung (3):

$$j_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} M \frac{U_a^{3/2}}{d^2} \quad (10)$$

Das Verhältnis der Stromdichte mit Berücksichtigung der reflektierten Elektronen  $j_1$ , zur Stromdichte, ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Raumladung der reflektierten Elektronen  $j_0$  (3), ergibt sich zu:

$$\frac{j_1}{j_0} = \frac{9}{8} M \quad (11)$$

Der Parameter  $M$  hängt vom Reflexionskoeffizienten  $k$  des Targets und vom Energiespektrum der reflektierten Elektronen ab, und wird damit vom Targetmaterial festgelegt. Den Parameter  $M$  kann man jetzt als einen materialspezifischen Koeffizienten betrachten, der die Verminderung des Entladestromes bei Anwesenheit eines Magnetfeldes beschreibt. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit der von Perreira gefundenen Abhängigkeit [12].

### 5.1.2 Triode

Im Falle einer Triodenanordnung ist die Vorgehensweise gleich. Kompliziert wird die Situation dadurch, daß jetzt die Poisson-Gleichung in zwei, durch das Gitter getrennten Bereichen, gelöst werden muß: Im Kathoden-Gitter Spalt und im Gitter-Anoden Spalt.

Hier wird eine Triodenbeschaltung wie an der GESA-Anlage untersucht, bei der das Gitter über den Widerstand  $R_g$  mit der Anode verbunden ist. Nach dem Einsetzen des Elektronenstrahls teilt sich die Spannung zwischen Kathode und Gitter und zwischen dem Gitter und der Anode auf. Diese Aufteilung hängt vom Elektronenstrom, der Gittertransparents  $\alpha$  und dem Gitterwiderstand  $R_g$  ab.

Erschwerend kommt hinzu, daß sich im Spalt zwischen Gitter und Anode ein Potentialminimum ausbilden kann, dessen Wert  $\varphi_m$  kleiner als das Gitterpotential  $U_g$  sein kann [58].

Dieser Sachverhalt ist qualitativ in Abb. 19 gestrichelt eingetragen. Eine derartige Potentialverteilung bewirkt, daß die Raumladungsverteilung der reflektierten Elektronen im Kathoden-Gitter Spalt abhängig von  $\varphi_m$  wird, da der Kathoden-Gitter Spalt nur von reflektierten Elektronen erreicht werden kann, deren Anfangsenergie  $\varepsilon$  nicht kleiner als  $1-\varphi_m$  ist. Berücksichtigt man dieses, so lautet die Poisson-Gleichung mit den Randbedingungen für die Triode wie folgt:

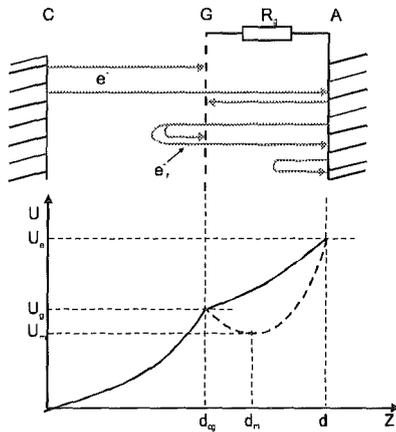


Abb. 19: Triodenschema

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{\rho_1 + \rho_{21} + \rho_{22}}{\varepsilon_0 U_a}, \quad (12)$$

$$1 - \varphi_g = \xi_m \cdot j_1(\varphi_g, \varphi_m) \cdot S \cdot R_g / U_a, \quad (13)$$

$$\varphi(0) = \varphi'(0) = 0, \quad \varphi(d_{cg}) = \varphi_g, \quad \varphi(d) = 1. \quad (14)$$

$\rho_{21}$  und  $\rho_{22}$  sind die Raumladungsdichten der reflektierten Elektronen, die sich von der Anode zur Kathode bzw. von der Kathode zur Anode bewegen.  $\nu_R = (1 - \alpha + k\alpha \cdot k_m - k\alpha^3 \cdot k_m)$  - ist der Koeffizient der den Strom auf das Gitter beschreibt. Dabei ist  $\alpha$  die Gittertransparents und  $k_m$  beschreibt den Anteil der reflektierten Elektronen der das Potentialminimum  $\varphi_m$  passiert und in den Kathoden-Gitter Spalt eindringt.  $S_k$  ist die Fläche der Kathode. Für  $k_m$  gilt:

$$k_m = \frac{1}{j_2} \int_{1-\varphi_m}^1 \frac{dj_2}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (15)$$

Die Raumladungsdichte der reflektierten Elektronen im Spalt zwischen Kathode und Gitter läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\rho_{21} = \rho_{22} = \begin{cases} \frac{k\alpha^2 \cdot j_1}{\sqrt{\frac{2e}{m} U_a}} \cdot F_{01}(\varphi), & \text{für } \varphi < \varphi_m \\ \frac{k\alpha^2 \cdot j_1}{\sqrt{\frac{2e}{m} U_a}} \cdot F_{02}(\varphi, \varphi_m), & \text{für } \varphi_m < \varphi < \varphi_g \end{cases} \quad (16)$$

$$\rho_{21} = \rho_{22} = \begin{cases} \frac{k\alpha^2 \cdot j_1}{\sqrt{\frac{2e}{m} U_a}} \cdot F_{01}(\varphi), & \text{für } \varphi < \varphi_m \\ \frac{k\alpha^2 \cdot j_1}{\sqrt{\frac{2e}{m} U_a}} \cdot F_{02}(\varphi, \varphi_m), & \text{für } \varphi_m < \varphi < \varphi_g \end{cases} \quad (17)$$

Dabei sind  $F_{01} = \frac{1}{j_2} \int_{1-\varphi}^1 \frac{dj_2}{d\varepsilon} d\varepsilon$  und  $F_{02} = \frac{1}{j_2} \int_{1-\varphi_m}^1 \frac{dj_2}{d\varepsilon} d\varepsilon$ . (18)

Nach Integration von (15) ergibt sich für die Stromdichte  $j_1$  in Abhängigkeit vom Gitterpotential  $\varphi_g$  und dem Potentialminimum  $\varphi_m$ :

$$j_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} M_1(\varphi_g, \varphi_m) \frac{U_a^{3/2}}{d_{cg}^2} \quad (19)$$

mit  $M_1(\varphi_g, \varphi_m) = \left[ \int_0^{\varphi_g} \frac{d\varphi}{\sqrt{F_{11}(\varphi, \varphi_m)}} \right]^2$  (20)

$$F_{11} = \begin{cases} 2\varphi^{1/2} + 2k\alpha^2 \int_0^{\varphi} F_{01}(\varphi) d\varphi, & \text{für } 0 < \varphi < \varphi_m, \quad (21) \end{cases}$$

$$F_{11} = \begin{cases} 2\varphi^{1/2} + 2k\alpha^2 \left( \int_0^{\varphi_m} F_{01} d\varphi + \int_{\varphi_m}^{\varphi} F_{02} d\varphi \right), & \text{für } \varphi_m < \varphi < \varphi_g \quad (22) \end{cases}$$

Es ergibt sich wieder die Child-Langmuir-Gleichung (19), die um einen Faktor  $M_1$  erweitert ist, wobei  $M_1$  jetzt in komplizierter Weise von der Aufteilung der Potentiale innerhalb des Beschleunigers abhängt.

Das Potentialminimum  $\varphi_m$  wird bestimmt durch Lösung der Poisson-Gleichung im Gitter-Anoden Spalt. Bei Vorhandensein von  $\varphi_m$  läßt sich der Gitter-Anoden Spalt wieder in zwei Bereiche unterteilen: Führt man  $z_{gm}$  als den Abstand von  $\varphi_m$  zum Gitter ein, so wird die Poisson-Gleichung im Spalt zwischen Gitter und  $z_m$  und im Spalt zwischen  $z_m$  und der Anode gelöst.

mit  $M_2(\varphi_m) = \left[ \int_{\varphi_m}^{\varphi_g(\varphi_m)} \frac{d\varphi}{\sqrt{F_{12}(\varphi, \varphi_m)}} \right]^2$ . (23)

$$M_3(\varphi_m) = \left[ \int_{\varphi_m}^1 \frac{d\varphi}{\sqrt{F_{13}(\varphi, \varphi_m)}} \right]^2 \quad (24)$$

$$d_{ga} = z_{ga}(\varphi_m) = \left[ \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{U_a^{3/2}}{j_1(\varphi_m)} \right]^{1/2} \cdot (M_3^{1/2}(\varphi_m) + M_2^{1/2}(\varphi_m)). \quad (25)$$

Unter Ausnutzung von (12), (19) und (25) kann man nun  $j_1$  und  $\varphi_g$  bestimmen. Die Rechnung vereinfacht sich erheblich, wenn sich kein Potentialmulde  $\varphi_m$  ausbildet. Dann läßt sich  $j_1$  und  $\varphi_g$  aus (13) und (19) bestimmen, wobei für  $F_{11}$  Gleichung (21) gilt. Die Rechnungen haben gezeigt, daß das Auftreten des Potentialminimums vom Gitterwiderstand, von der Transparenz des Gitters und vom Abstand zwischen Gitter und Anode abhängt. Für die GESA-Anlage bildet sich die Potentialmulde nur für einen Gitterwiderstand  $< 100 \Omega$  aus. Das Potentialminimum muß aber Berücksichtigt werden, da es sich erst nach der Rechnung herausstellt ob sich eine Potentialmulde gebildet hat.

### 5.1.3 Berücksichtigung der Winkelverteilung der reflektierten Elektronen.

Bisher wurde nur das Energiespektrum der reflektierten Elektronen berücksichtigt. Für den Reflektionswinkel der Elektronen gilt im wesentlichen das optische Reflexionsgesetz (Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel). Um diese Hauptrichtung herum läßt sich die Winkelverteilung durch die Kosinusfunktion  $\cos\theta$  in guter Näherung beschreiben [59].

Die Winkelverteilung der reflektierten Elektronen muß in Betracht gezogen werden, da nur die Geschwindigkeitskomponente der reflektierten Elektronen parallel zu den E-Feldlinien festlegt, wie weit diese Elektronen in die einzelnen Beschleunigungsspalte vordringen. Durch die Winkelverteilung wird die Geschwindigkeitsverteilung der reflektierten Elektronen verändert.

Berücksichtigt man diesen Effekt, so läßt sich die Raumladung  $\rho_2$  der reflektierten Elektronen wie folgt ausdrücken:

$$\rho_2 = \frac{j_2}{\sqrt{\frac{2e}{m} U_a^{1/2} \varepsilon_1}} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} d\varepsilon \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{dj_2}{d\varepsilon} \frac{\cos\theta d\theta}{\sqrt{\varepsilon \cos^2\theta - (1-\varphi)}} \quad (26)$$

Das Integrationsintervall ist unterschiedlich für die einzelnen Bereiche der Elektronenquelle.

Die Ausdrücke für  $F_0$  (Diode) und  $F_{01}$ ,  $F_{02}$ ,  $F_{03}$  (Triode) werden adäquat abgeändert:

$$F_0(\varphi) = F_{01}(\varphi) = \frac{\pi}{2} \int_{1-\varphi}^1 \frac{dj_2}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{1/2}}, \quad (27)$$

$$F_{02}(\varphi) = \int_{1-\varphi_m}^1 \frac{dj_2}{d\varepsilon} \frac{\arcsin \left[ \frac{\varepsilon - (1-\varphi_m)}{\varepsilon - (1-\varphi)} \right]^{1/2}}{\varepsilon^{1/2}} d\varepsilon, \quad (28)$$

$$F_{03}(\varphi) = \frac{\pi}{2} \int_{1-\varphi}^{1-\varphi_m} \frac{dj_2}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{1/2}}, \quad (29)$$

Die Ausdrücke für  $F_1(\varphi)$ ,  $F_{11}(\varphi, \varphi_m)$ ,  $F_{12}(\varphi, \varphi_m)$ ,  $F_{13}(\varphi, \varphi_m)$ ,  $M$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  und  $j_1$  ändern sich nicht.

## 5.2 Ergebnisse der Simulation und Vergleich mit den Experimenten

### 5.2.1 Allgemeine Betrachtungen anhand von Modellspektren

Zunächst werden die Ergebnisse der Simulation unter Verwendung einiger Standardverteilungen für das Energiespektrum der reflektierten Elektronen vorgestellt, um ein Gefühl zu bekommen, wie sich die einzelnen Parameter der Rückstreuelektronen (Reflexionskoeffizient, Energiespektrum und Winkelverteilung) auf die Entladestromdichte  $j_1$  auswirken. Dabei wird  $j_1$  immer im Vergleich zu  $j_0$  betrachtet, wobei  $j_0$  die Stromdichte ist, die sich einstellt wenn die Rückstreuelektronen den Entladestrom nicht stören, also für den Fall ohne externes Magnetfeld ( $B=0$ ). Die Stromdichte  $j_0$  ergibt sich aus (2) für die Triode und aus (3) für die Diode. Als Modellspektren werden ein homogenes (Abb. 20a), ein linear ansteigendes (Abb. 20b) und die  $\delta$ -Funktion (Abb. 20c) untersucht.

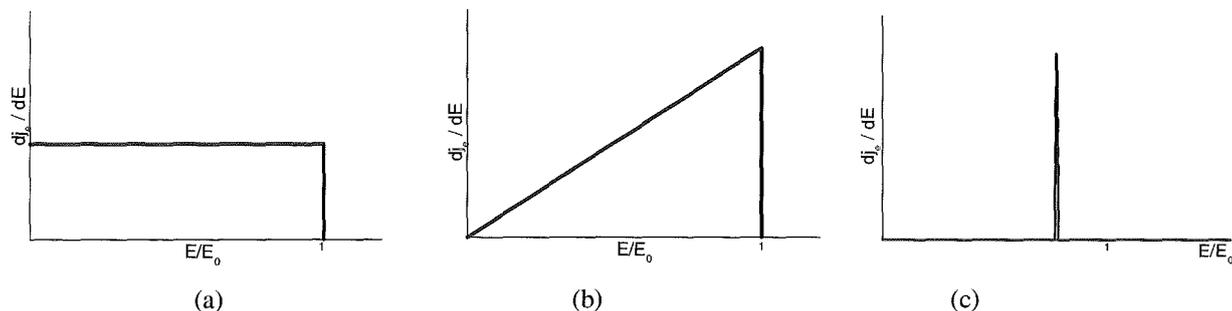


Abb. 20: Modellspektren  $dj_2/dE = \text{const.}$  (a),  $dj_2/dE = E/E_0$  (b) und  $\delta$ -Funktion (c)

Die Ergebnisse der Simulation für den Fall einer Diode sind in den Abb. 21 dargestellt.

In Abb. 21a ist das Verhältnis der von der Kathode emittierten Stromdichte  $j_1$ , bei Berücksichtigung der reflektierten Elektronen, zur Stromdichte  $j_0$ , ohne Berücksichtigung der Rückstreuelektronen, für

verschiedene Reflexionskoeffizienten  $k$  und unterschiedliche Energien  $\varepsilon$  für die  $\delta$ -Verteilungsfunktion dargestellt.

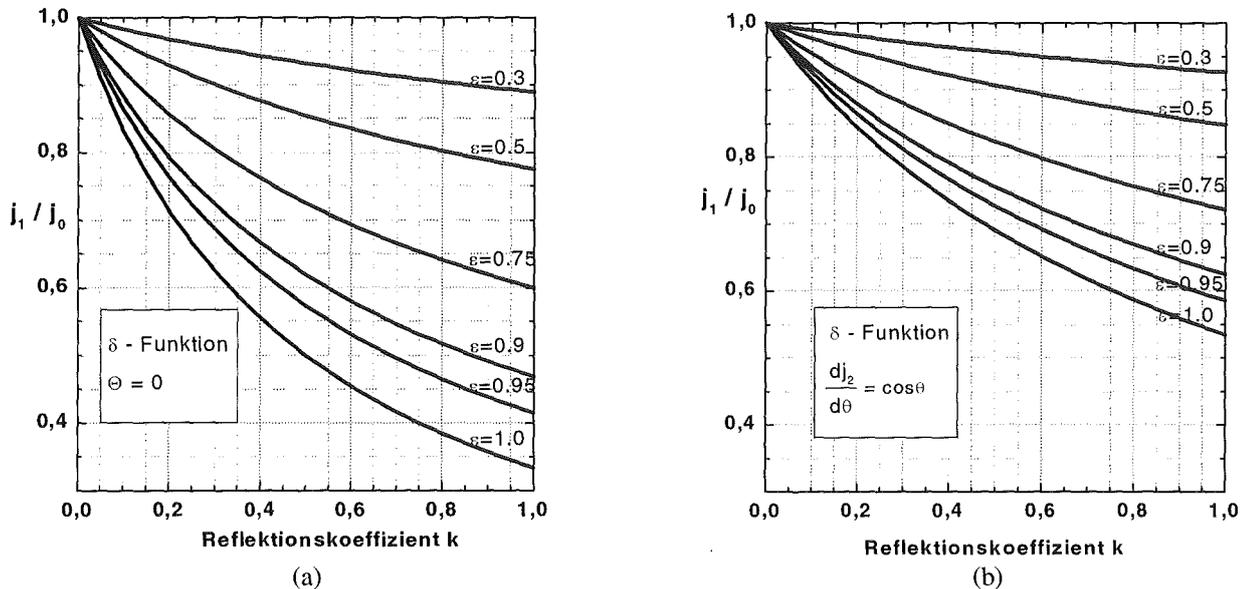


Abb. 21: Ergebnisse der Simulation für eine Diode für  $j_1/j_0$  mit einer  $\delta$ -Verteilungsfunktion der reflektierten Elektronen bei unterschiedlichem Reflexionskoeffizient  $k$  und Energie  $\varepsilon$  der refl. Elektronen ohne Berücksichtigung der Winkelverteilung (a), mit Berücksichtigung der Winkelverteilung (b).

Man sieht, daß die Stromdichte  $j_1$  mit Zunahme des Reflexionskoeffizienten und der Energie der reflektierten Elektronen stark abnimmt. Die maximale Verminderung der Stromdichte ergibt sich für  $k = \varepsilon = 1$  zu einem Faktor 3.

Berücksichtigt man zusätzlich die Winkelverteilung der reflektierten Elektronen (Abb. 21b), so wird der Einfluß der rückgestreuten Elektronen auf die Verminderung der Stromdichte  $j_1$  kleiner, so daß der Quotient aus  $j_1/j_0$  zunimmt. Die reflektierten Elektronen werden jetzt nicht mehr alle senkrecht vom Target reflektiert, sondern, entsprechend der Kosinusverteilung, unter verschiedenen Winkeln, so daß jetzt nicht mehr alle Elektronen gleich weit in den Kathodenbereich vordringen können.

Der Verlauf von  $j_1$  im Fall eines homogenen bzw. linearen Energiespektrums der reflektierten Elektronen für eine Dioden- bzw. Triodenbeschaltung ist in Abb. 22 gegeben.

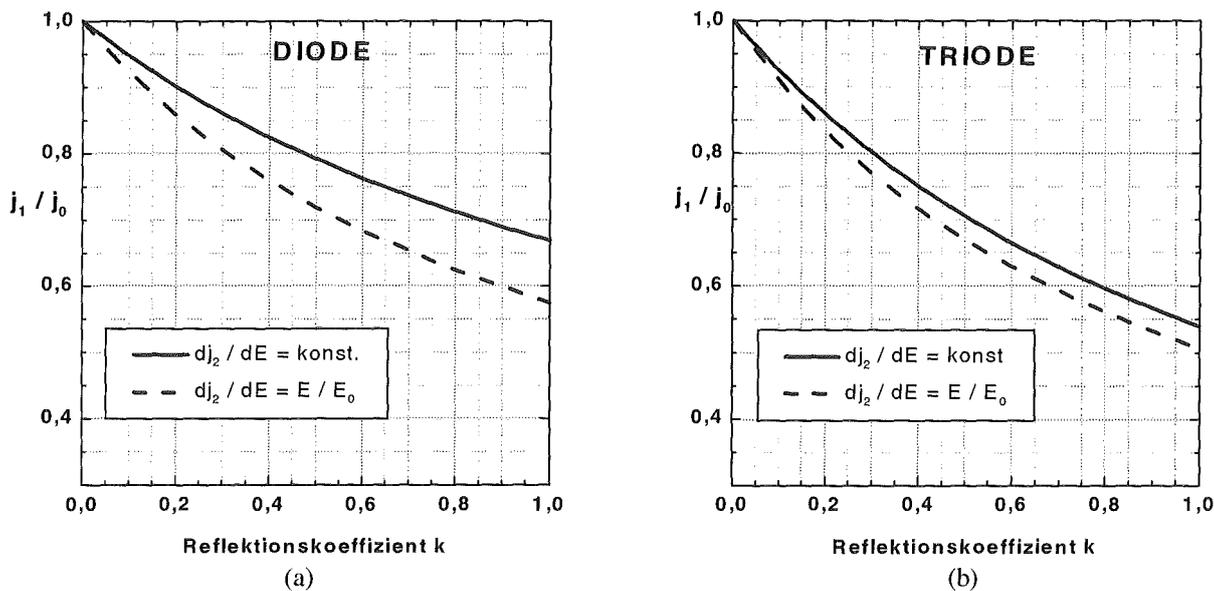


Abb. 22: Ergebnisse der Simulation für das lineare und homogene Energiespektrum der reflektierten Elektronen, Diode (a) und Triodenbeschaltung (b).

Für die Berechnungen der Triode in Abb. 22b und alle folgenden, wurden die folgenden Parameter der GESA-Anlage eingesetzt: Kathoden - Gitterabstand  $d_{cg}=6$  cm, Gitter - Anodenabstand  $d_{ga}=24$  cm, Gittertransparenz  $\alpha=0.8$ , Gitterwiderstand  $R_g=580 \Omega$  bei einer Entladespannung von  $U=120$  kV.

Die Berechnungen zeigen, daß sowohl für die Diode, als auch für die Triode das lineare Spektrum eine etwas stärkere Reduktion von  $j_1$  bewirkt. Die Ursache liegt wiederum darin, daß im Fall des linearen Energiespektrums der Anteil der höherenergetischen Elektronen, die bis in die Nähe der Kathode vordringen können, größer ist.

Für die Triode ist im Vergleich zur Diode der Einfluß der reflektierten Elektronen auf  $j_1$  insgesamt stärker, da ein Teil der reflektierten Elektronen vom Gitter absorbiert wird. Da der Anteil der reflektierten Elektronen, die bis zum Kathodenspalt vordringen, das Gitter zweimal passieren, beträgt für sie die effektive Gittertransparenz  $\alpha^2 = 0.64$ , d. h. das 36 % der reflektierten Elektronen, deren Energie groß genug ist um den Gitter - Kathoden Spalt zu erreichen, am Gitter hängen bleiben. Dieser zusätzliche Gitterstrom führt zu einer Verringerung der 'Saugspannung', d. h. dem Spannungsabfall zwischen Gitter und Kathode. Damit beeinflussen die reflektierten Elektronen im Fall der Triode nicht nur die Raumladungsdichte im Beschleunigungsspalt, sondern bewirken auch eine Umverteilung der Potentiale innerhalb der Elektronenstrahlanordnung.

### 5.2.2 Reale Energieverteilung der reflektierten Elektronen

Nach den Modellspektren, werden jetzt die tatsächlichen Energiespektren von Werkstoffen besprochen. Die realen Energiespektren der reflektierten Elektronen wurden an Hand von Monte-Carlo Simulationen ermittelt. Ein Monte-Carlo-Code mit dessen Hilfe sowohl die Spektren, als auch die weiter unten beschriebenen Energiedepositionsprofile ermittelt wurden, stand für diese Arbeit zur Verfügung.

In Abb. 23 sind die Energiespektren für verschiedene Materialien dargestellt. Die Auswahl wurde so vorgenommen, daß ein möglichst großer Bereich des Periodensystems von  $Z_C=6$  bis  $Z_W=74$  abgedeckt wird. Die ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [60].

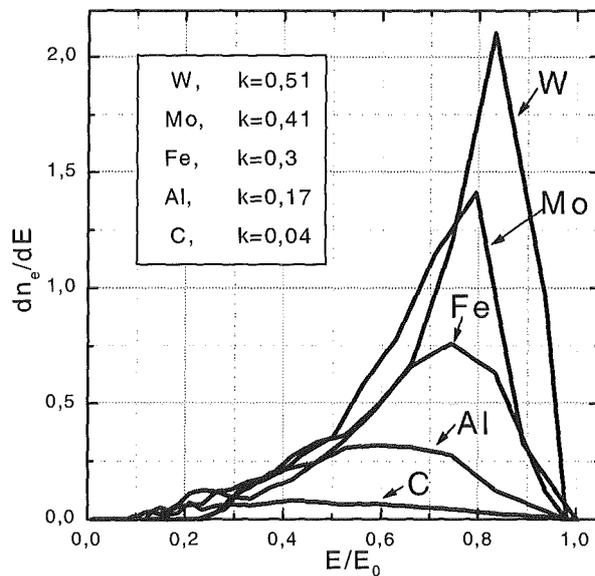


Abb. 23: Energiespektren und Reflektionskoeffizient  $k$  für verschiedene Materialien

Die Spektren wurden für eine kinetische Energie der einfallenden Strahlelektronen von 120 keV ermittelt. Da aber sowohl der Reflektionskoeffizient als auch das Spektrum der einzelnen Elemente, im hier interessierenden Bereich von 50 bis 500 keV, weitgehend unabhängig von der Energie der Primärelektronen sind [53], wird die Abszisse auf  $E/E_0$  verallgemeinert, wobei  $E_0$  die maximale Energie der Strahlelektronen ist.

Neben dem Reflektionskoeffizienten ist das Energiespektrum der rückgestreuten Elektronen ebenfalls von der Ordnungszahl des beaufschlagten Werkstoffs abhängig. Mit zunehmender Ordnungszahl tritt ein ausgeprägtes Maximum auf und verschiebt sich mit steigender Kernladungszahl nach höheren Energiewerten (Abb. 23).

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Simulation unter Verwendung der realen Energiespektren für die verschiedenen Targetmaterialien eingetragen. Es wird hier nur noch das Triodenschema der

GESA-Anlage betrachtet. Neben dem Verhältnis der Emissionsstromdichten  $j_1/j_0$  ist ebenfalls das für die Praxis weitaus bedeutendere Verhältnis der am Target (Werkstück) ankommenden Strahlstromdichte  $j_T/j_{0T}$  angegeben.

	C	Al	Fe	Mo	W
$J_1/J_0$	0.96	0.87	0.77	0.72	0.68
$J_T/J_{0T}$	0.95	0.81	0.69	0.62	0.55

$j_1/j_0$  = Verhältnis der Emissionsstromdichten,  $j_T/j_{0T}$  = Verhältnis der am Target ankommenden Stromdichten

Tabelle 3: Ergebnisse der Simulation für das GESA - Triodenschema unter Berücksichtigung der realen Energiespektren der rückgestreuten Elektronen.

Aus Tabelle 3 läßt sich entnehmen, daß sowohl  $j_1$  als auch  $j_T$  mit steigender Ordnungszahl des Werkstücks stark abnehmen. Vergleicht man die beiden Extremfälle C und W, so ergibt sich für  $j_1^C/j_1^W=1.41$  und für die Targetstromdichte  $j_T^C/j_T^W=1.73$ . Für die Praxis bedeutet das, das Austauschen eines Werkstücks aus C gegen eins aus W, eine Reduzierung des Gesamtentladestroms um 40 % und des Targetstromes gar um 70 % bewirkt. Für das Umschmelzen von Wolfram stehen damit 70 % weniger Energie zur Verfügung.

### 5.2.3 Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem experimentellen Befund

Um die Ergebnisse der Simulation bewerten zu können wurden die einzelnen Teilströme ( $I_T$ -Target und  $I_G$ -Gitterstrom) in Abhängigkeit vom Targetmaterial experimentell ermittelt. Der Gesamtstrom ergibt sich als Summe der beiden Teilströme. In Abb. 24 ist die Meßanordnung dargestellt. Die Ströme werden über Strommonitore (Rogowskispulen) aufgezeichnet. Strommonitor 1 mißt den Strom  $I_1$  durch den Spannungsteiler  $R_T$ . Aus  $I_1 \cdot R_T$  ergibt sich die Entladespannung  $U_0$ . Mit dem Strommonitor 2 wird der am Gitter abfließende Strom  $I_G$  ermittelt und durch Multiplikation mit  $R_g$  das Gitterpotential bestimmt. Mit Strommonitor 3 wird der Targetstrom  $I_T$  gemessen.

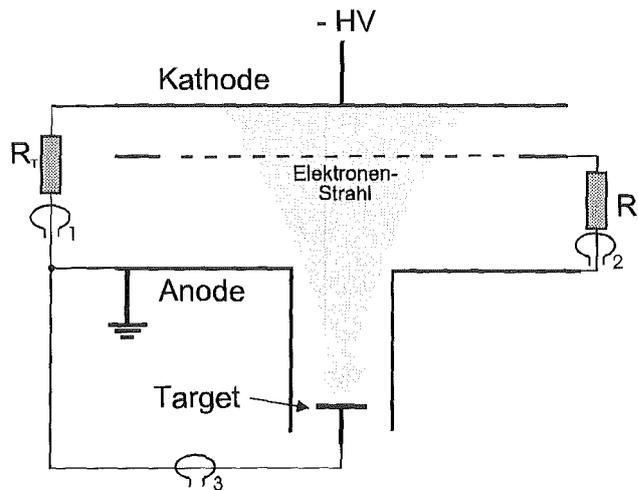


Abb. 24: Meßanordnung zur Ermittlung des Target- und Gitterstromes in der GESA-Anlage.

In Abb. 25 sind die Meßergebnisse für die einzelnen Teilströme, bei einer Entladespannung von 120 kV und einem Gitterwiderstand von 580  $\Omega$ , für verschiedene Materialien dargestellt.

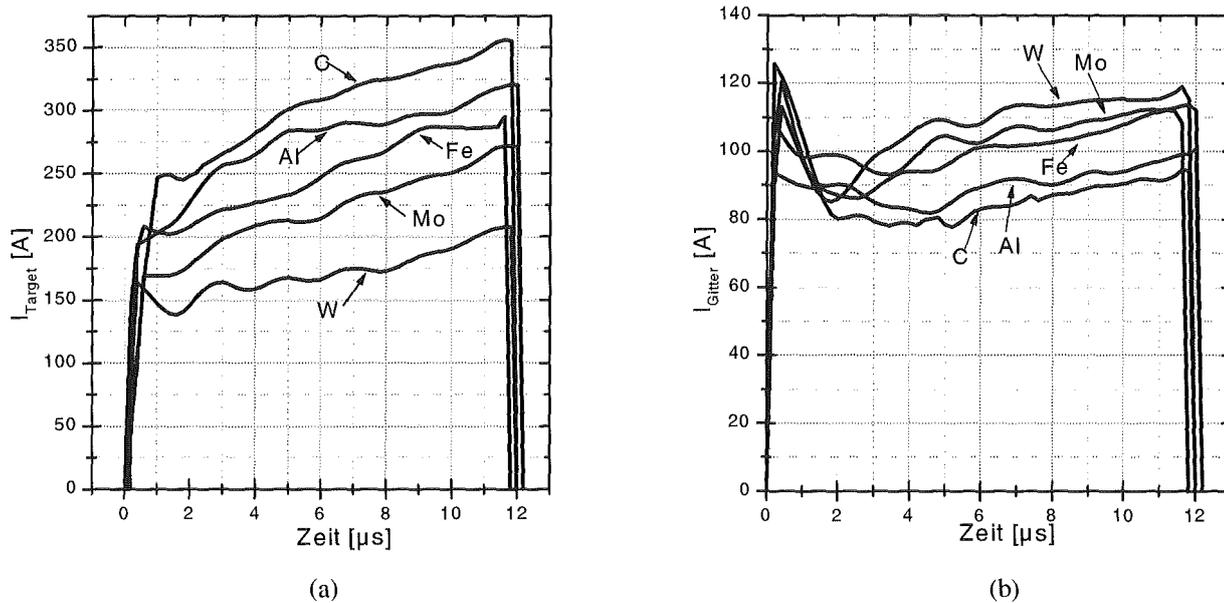


Abb. 25: Targetstrom  $I_T$  (a) und Gitterstrom  $I_G$  (b) für verschiedene Targetmaterialien bei  $U=120$  kV und  $R_g=580 \Omega$ .

Aus Abb. 25(a) läßt sich der bereits besprochene Zusammenhang ermitteln, wonach der Targetstrom mit zunehmender Ordnungszahl des Targetmaterials abnimmt. Das Verhalten des Gitterstromes ist ebenfalls konsistent; er nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, da mehr rückgestreute Elektronen am Gitter absorbiert werden (Abb. 25b).

Normiert man die Meßergebnisse (gemittelt über die Zeit) von  $I_T$  und den Gesamtstrom ( $I_T+I_G$ ) auf die Werte von Kohlenstoff, so läßt sich die Abhängigkeit der Ströme von der Ordnungszahl darstellen (Abb. 26).

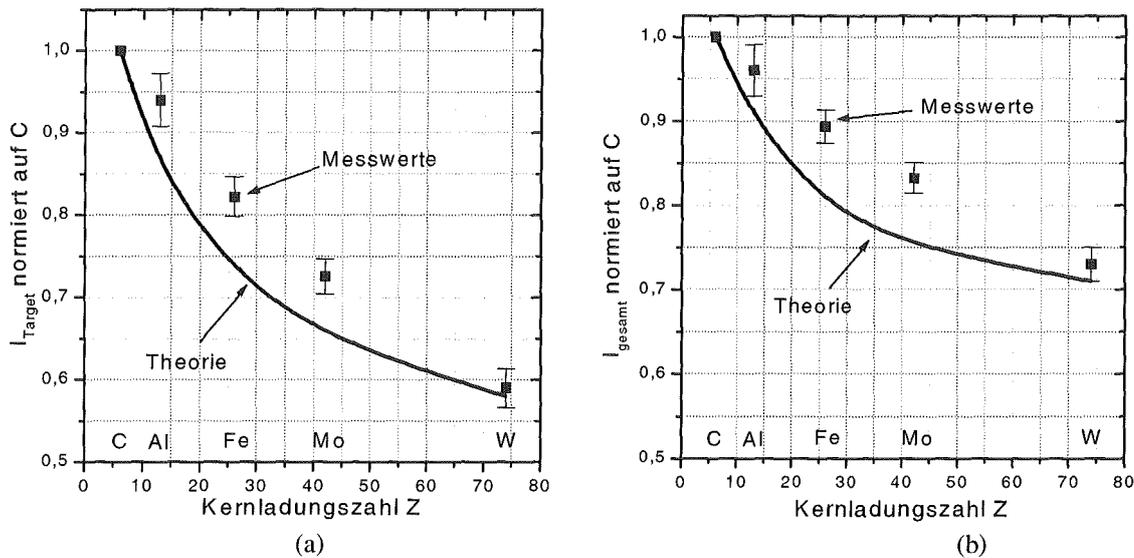


Abb. 26: Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten Werte des Einflusses des Targetmaterials auf den Targetstrom  $I_T$  (a) und den Gesamtentladestrom ( $I_T + I_G$ ) (b).

Trägt man zusätzlich die theoretisch ermittelten Werte aus Tabelle 3 in Abb. 26 ein, so lassen sich beide Ergebnisse vergleichen. Der Vergleich ergibt qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten und bestätigt damit die Ursache (den Einfluß der rückgestreuten Elektronen) für die Abnahme des Entladestromes und des Targetstromes mit zunehmender Kernladungszahl des Targetmaterials. Da der Einfluß der reflektierten Elektronen für ein Target aus Kohlenstoff vernachlässigbar gering ist (Tabelle 2), repräsentieren die Meßwerte in Abb. 26b den Stromminderungsfaktor  $M$ , der in Kap. 5.1 eingeführt wurde.

Die gemessenen Werte für  $I_{gesamt}$  und  $I_T$  liegen um ca. 5-20% höher als theoretisch erwartet. Die Ursache liegt darin, daß im Model ein konstantes B-Feld über die gesamte Anordnung (von der Kathode bis zum Target) angenommen wird. Bei einem konstanten Magnetfeld wird die Aufteilung der Geschwindigkeitskomponenten  $v_{||}$  und  $v_{\perp}$  der reflektierten Elektronen, also ihre Winkelverteilung, konserviert und ändert sich auch nicht beim Eintritt in die Beschleunigungssektionen. In der GESA-Anlage wird der Elektronenstrahl mittels eines inhomogenen Magnetfeldes auf das Target komprimiert. Für die Rückstreuelektronen bedeutet das, daß sie auf ihrem Weg zur Kathode auf den größeren Kathodendurchmesser aufgefächert werden. Dadurch nimmt die Komponente senkrecht zum elektrischen Feld ( $v_{\perp}$ ) zu und  $v_{||}$  ab, womit sie nicht mehr soweit in Richtung Kathode vordringen können. Diese Änderung der Winkelverteilung bewirkt einen etwas geringeren Einfluß der Rückstreuelektronen.

Der Einfluß der Winkelverteilung der reflektierten Elektronen auf den Targetstrom läßt sich experimentell leicht ermitteln, in dem man das Target gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl neigt (Abb. 27).

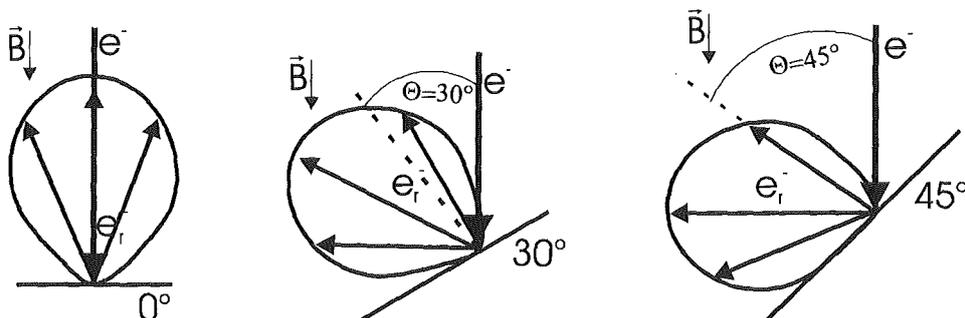


Abb. 27: Schematische Darstellung der Reflektionsrichtung für verschiedene Neigungswinkel des Target

Aus der Literatur ist bekannt, daß mit zunehmendem Neigungswinkel der Reflektionskoeffizient  $k$  stark zunimmt [61]. Des weiteren ändert sich der Winkelbereich in den die Elektronen hauptsächlich reflektiert werden. In Abb. 28 sind die gemessenen Targetströme, normiert auf den jeweiligen Maximalwert, mit und ohne Magnetfeld in Abhängigkeit vom Neigungswinkel für Wolfram aufgetragen.

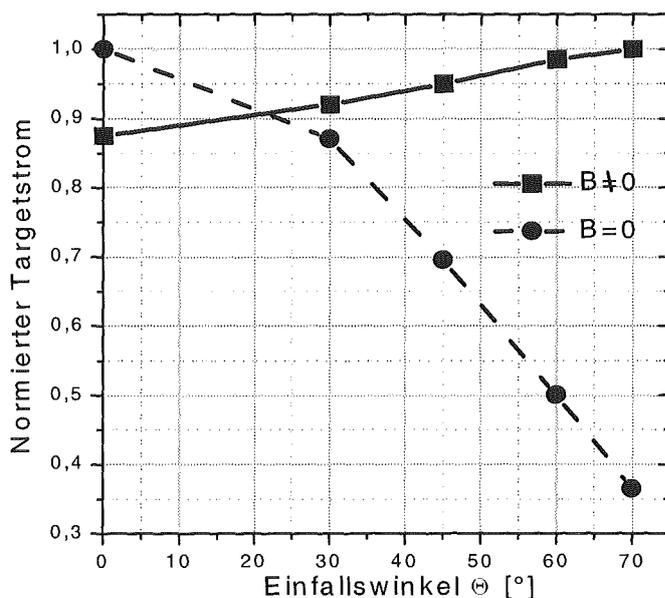


Abb. 28: Messung des Targetstroms für W mit und ohne Magnetfeld

Für  $B=0$  nimmt der vom Target absorbierte Strom mit zunehmendem Neigungswinkel stark ab, da immer mehr Elektronen reflektiert werden. Für  $B \neq 0$  ist das Verhalten umgekehrt; die Targetstromstärke nimmt mit dem Neigungswinkel zu. Obwohl der Reflektionskoeffizient zunimmt, und man eigentlich erwartet, daß der Entladestrom und damit auch der Targetstrom abnimmt, wird der Einfluß der reflektierten Elektronen immer schwächer, da bedingt durch die Winkelverteilung weniger Elektronen in die Beschleunigungssektion vordringen können. Ab einem Neigungswinkel von  $45^\circ$  wird der größte Teil in die von der Kathode abgewandte Richtung gestreut.

#### 5.2.4 Energieabsorption am Target bei Anwesenheit rückgestreuter Elektronen

Ohne ein externes B-Feld, das die Bewegung der Rückstreuelektronen behindert, wird ein Teil der Elektronenstrahlenergie vom Target reflektiert und geht unwiderruflich verloren.

Wie bereits oben erwähnt können die vom Target reflektierten Elektronen bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes den Bereich des Elektronenstrahls nicht verlassen, so daß auch die gesamte Energie des Elektronenstrahls vom Target absorbiert werden muß. Von Verlusten die durch das Absaugen eines Teils der Rückstreuelektronen am Gitter entstehen wird zunächst abgesehen.

Nach dem ersten Auftreffen des Elektronenstrahls wird zunächst ein Teil der Energie in Form von Rückstreuelektronen reflektiert. Diese kehren nach der Reflektion im elektrischen Feld des Elektronenbeschleunigers erneut auf das Target zurück und deponieren wiederum einen Teil ihrer Energie. Der Rest wird erneut reflektiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die gesamte Energie vom Target absorbiert worden ist. Diese Tatsache verändert das Energiedepositionsprofil im Target, dessen Kenntnis für die Beschreibung des schnellen Umschmelzprozesses sehr wichtig ist.

Die theoretische Bestimmung der Depositionsprofile wurden an Hand von Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Erschwerend für die Bestimmung der Energiedepositionsprofile kommt hinzu, daß sich mit jeder Reflektion das Energiespektrum, die Winkelverteilung und der Reflektionskoeffizient ändern. Die Vorgehensweise ist wie folgt:

1. Zunächst wird das Depositionsprofil, das Energiespektrum und die Winkelverteilung der Rückstreuelektronen, nach der Wechselwirkung eines monoenergetischen Elektronenstrahls mit einer Energiedichte am Target von  $E_{d0}=1 \text{ J/cm}^2$  für eine kinetische Energie der Strahlelektronen von  $E_{kin}=120 \text{ keV}$  berechnet (Die Werte  $E_{d0}$  und  $E_{kin}$  sind dabei beliebig aber fest).
2. Aus der Integration des Energiespektrums der reflektierten Elektronen ergibt sich der energetische Reflektionskoeffizient  $k_{e1}$  für die erste Reflektion.
3. Jetzt wird das Depositionsprofil, das Energiespektrum und die Winkelverteilung der Rückstreuelektronen nach der Wechselwirkung eines polyenergetischen Elektronenstrahls mit dem Energiespektrum und der Winkelverteilung aus der ersten Reflektion (1) und einer Energiedichte am Target, die jetzt nur noch  $E_d = k_{e1} \cdot E_{d0}$  beträgt, ermittelt.
4. Vorgang (2) und (3) werden solange wiederholt bis die Integration über die Summe aller Depositionsprofile mindestens 98 % der anfänglichen Energiedichte  $E_{d0}$  ergibt.

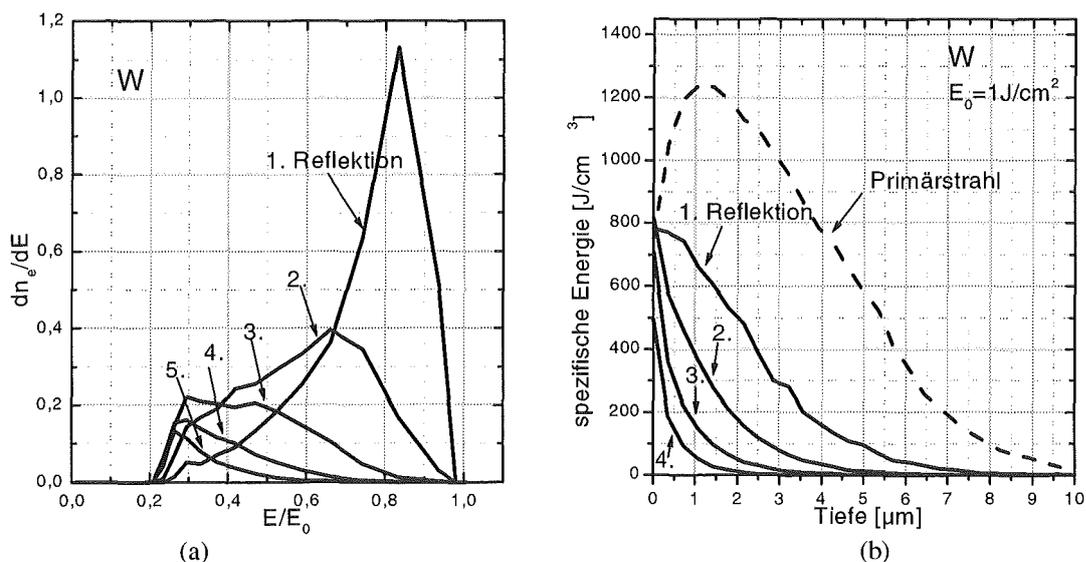


Abb. 29: Energiespektren der reflektierten Elektronen nach Mehrfachreflektion für W (a) und die entsprechenden Energiedepositionsprofile der einzelnen Spektren für  $E_{kin}=120 \text{ keV}$  und eine Energiedichte am Target  $E_{d0} = 1 \text{ J/cm}^2$  (b).

In Abb. 29a sind beispielhaft für W die Energiespektren der Rückstreuелеktronen bis zur 5. Reflexion dargestellt. Mit jeder erneuten Reflexion nimmt der Energieinhalt der reflektierten Elektronen ab und die Verteilung verschiebt sich zu niedrigeren Energien. Mit abnehmender Energie der Elektronen verringert sich auch ihre Eindringtiefe, so daß immer mehr Energie in den oberflächennahen Bereich deponiert wird. In Abb. 29b sind die zu jeder Reflexion entsprechenden Depositionsprofile dargestellt. Die Summe aller Einzelprofile ergibt dann das eigentliche Depositionsprofil. Das Spektrum der 5. Reflexion wird nicht mehr berücksichtigt, da ihr Energieinhalt weniger als 2% der Energie des Primärstrahls entspricht.

Da die Form der jeweiligen Depositionsprofile im wesentlichen unabhängig von der einfallenden Energiedichte und der kinetischen Energie der Strahlelektronen ist [11], wurden die Profile bezüglich der spezifischen Energiedichte und der Eindringtiefe auf den jeweiligen Maximalwert der deponierten Energie normiert. In Tabelle 4 sind die Werte, die für die Normierung verwendet worden sind, dargestellt.

	C	Al	Fe	W
Eindringtiefe für 120 keV Elektronen [μm]	105	78	25	10
Spezifische Energiedichte [J/cm <sup>3</sup> ]	266	561	1070	3063
Spezifische Energie [J/g]	140	207,8	137,2	157,9

Tabelle 4: Maximalwerte für die spezif. Energiedichten und Eindringtiefen für 120 keV Elektronen mit  $E_{d0}=1 \text{ J/cm}^2$

Die Berechnungen des Energiedepositionsprofils wurden für C, Al, Fe und W durchgeführt (Abb. 30 a-d). Zum Vergleich dazu wurde das jeweilige Energiedepositionsprofil, das sich bei Abwesenheit eines externen B - Feldes ergibt eingetragen.

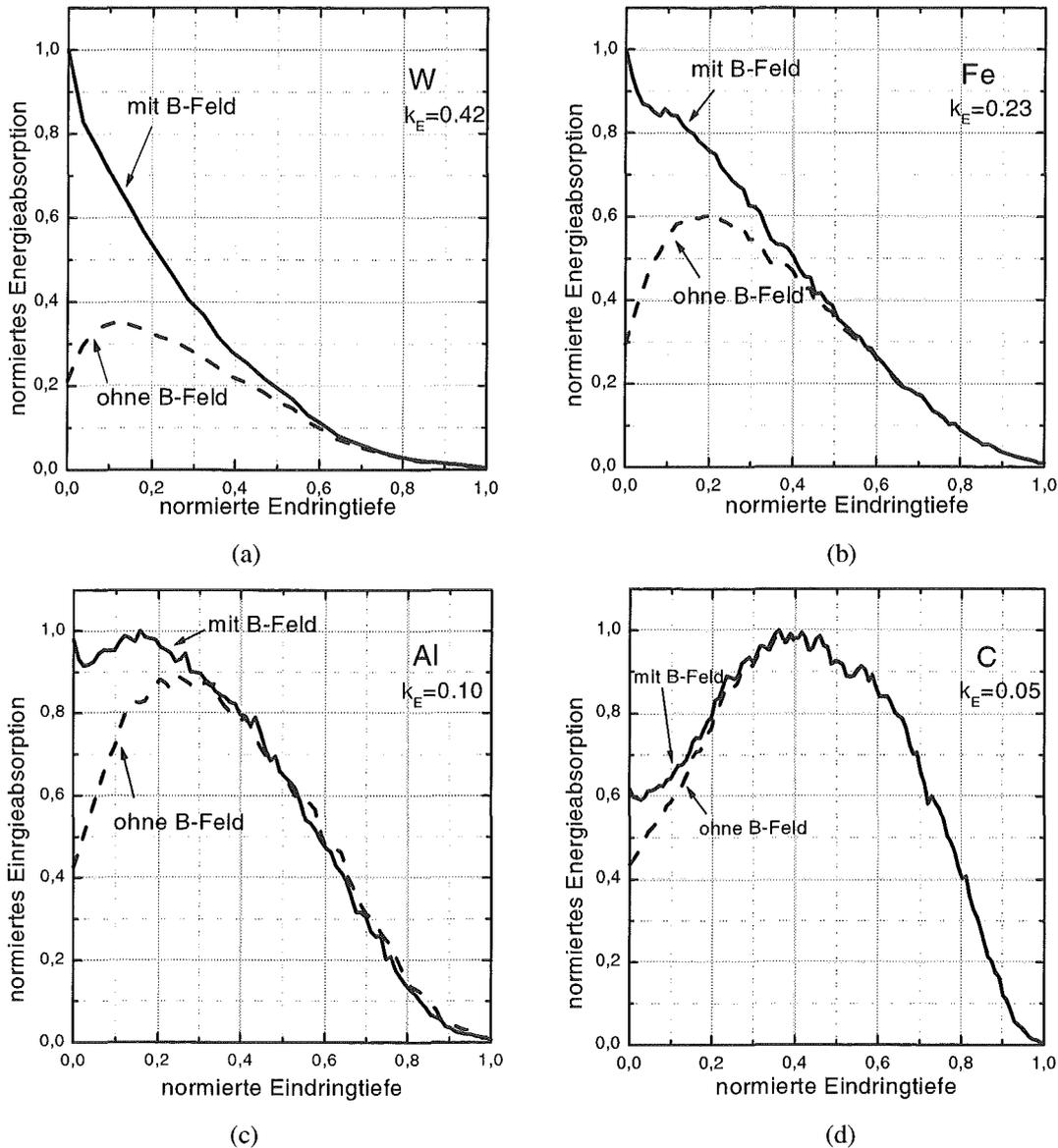


Abb. 30: Energiedepositionsprofile für verschiedene Materialien normiert auf den jeweiligen Maximalwert der deponierten Energie und bezüglich der maximalen Eindringtiefe.

Während sich die Depositionsprofile für  $B = 0$  kaum unterscheiden, es ist nur eine leichte Verschiebung des Energiemaximums weiter nach innen mit fallender Ordnungszahl zu beobachten, unterscheiden sich die Profile für  $B \neq 0$  sehr stark.

Für Wolfram (Abb. 30a) ist der Unterschied am größten. Die Energieabsorption fällt nahezu exponentiell von der Oberfläche bis zur maximalen Eindringtiefe ab.

Bei Eisen ist der Einfluß der Rückstreuelektronen, wegen des niedrigeren Reflexionskoeffizienten, etwas schwächer und das Energiedepositionsprofil fällt fast linear nach innen ab (Abb. 30b).

Aluminium zeigt eine nahezu homogene Energieabsorption in dem oberflächennahen Bereich (Abb. 30c), während bei Kohlenstoff, mit dem kleinsten Reflexionsvermögen, sich das Energieabsorptionsprofil kaum ändert (Abb. 30d).

### 5.2.5 Experimentelle Bestimmung der Energiedeposition in Al

Die experimentelle Bestimmung des Energiedepositionsprofils für Elektronenenergien um 100 keV ist, wegen der relativ geringen Eindringtiefe von einigen 10 µm, sehr schwierig. Eine kalorimetrische Bestimmung der Temperatur für verschiedene Foliendicken scheidet wegen der geringen Masse der für eine ausreichende Ortsauflösung benötigten dünnen Folien aus. Eine berührungsfreie Temperaturbestimmung, z. B. durch Einsatz eines Pyrometers, wäre eine Möglichkeit. Dies erfordert aber sehr schnelle (µs - Bereich) und empfindliche Pyrometer bei relativ niedrigen Temperaturen (<1000 °C), da die dünnen Folien sonst schmelzen und damit reißen würden.

Hier wird eine indirekte Bestimmung des Energiedepositionsprofils, durch Messung der Stromstärke durch Folien verschiedener Dicke untersucht. Als Material wird Al benutzt.

Die Meßanordnung zur Bestimmung der Depositionsprofile ist schematisch in Abb. 31 dargestellt.

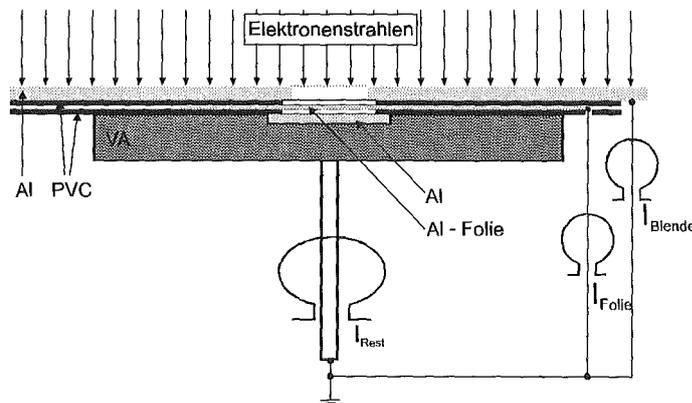


Abb. 31: Schematische Darstellung der Meßanordnung zur Bestimmung der Depositionsprofile.

Die Al - Meßfolie wird zwischen zwei Isolatorplatten verpresst und mit einem Draht kontaktiert. Der Folienstrom wird mit einer Rogovskispule gemessen. Unter der Meßfolie befindet sich, im Abstand von 0.5 mm, ein massives Al - Target, dessen Strom zur Kontrolle ebenfalls aufgenommen wird, da der Gesamtstrom  $I_{Folie} + I_{Rest}$  gleich sein muß. Um eine homogene Stromdichte auf der Meßfolie zu gewährleisten wird die Folie mit einer Al - Blende mit zentrischer Bohrung von 20 mm Durchmesser abgedeckt.

Der Strom durch eine dünne Folie entspricht nicht exakt der in ihr absorbierten Energie, da die Strahlelektronen die Folie durchdringen können, dabei einen Teil ihrer Energie abgeben, ohne in ihr stecken zu bleiben. In diesem Fall würde kein Strom über die Folie abfließen, d. h. die Strommessung liefert nicht exakt das Energiedepositionsprofil.

Berechnet man mit Hilfe des Monte-Carlo Codes die statistische Ortsverteilung der negativen Raumladung in Abhängigkeit von der Tiefe (der Ort wo die Elektronen nach Vielfachstreuung zur Ruhe kommen und damit als Meßstrom abfließen), so sieht man, daß die Verteilungen (Abb. 32a) qualitativ aber nicht genau den Verlauf der Profile aus Abb. 30c widerspiegeln.

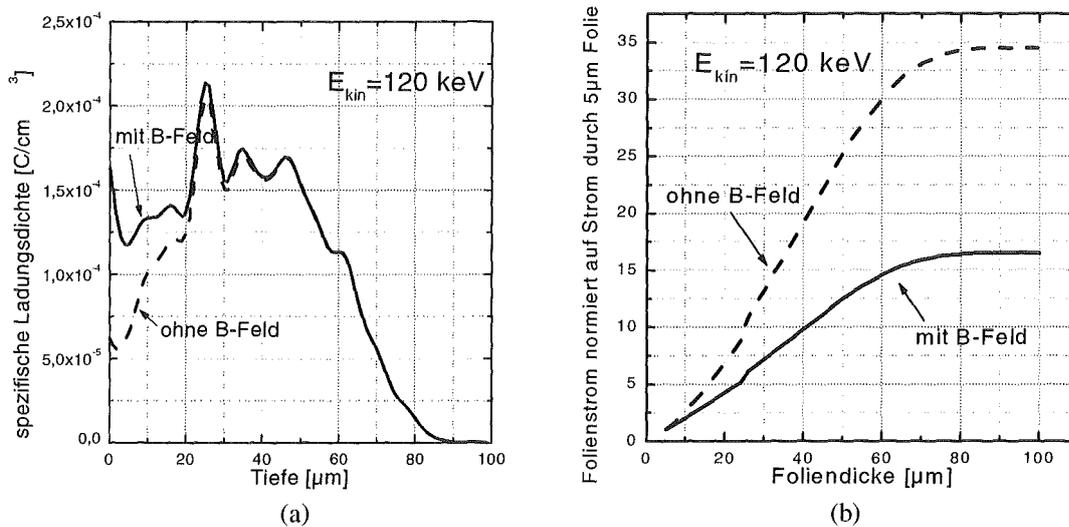


Abb. 32: Verteilung der negativen Raumladung in Al (a) und Stromstärke in Abhängigkeit von der Foliendicke normiert auf Strom durch 5-μm Folie (b).

Integriert man die Verteilungsfunktionen aus Abb. 32a schrittweise, so erhält man den theoretischen 'Meßstrom' für die einzelnen Foliendicken. So liefert z. B. die Integration bis 40 μm den Strom der an dieser Folie abfließt. Normiert man den Strom durch die einzelnen Folien auf eine Anfangsfoliendicke (hier 5 μm), so läßt sich der Strom der Einzelfolien in Verhältnis zum Strom durch die Anfangsfolie darstellen (Abb. 32b). Da der Unterschied der Depositionsprofile mit- und ohne Magnetfeld im oberflächennahen Bereich liegt, erreicht man damit eine gute Separation der Messung mit und ohne Magnetfeld. Wenn die theoretisch ermittelten Depositionsprofile in Abb. 30c richtig sind, so muß die Strommessung dem Verlauf aus Abb. 32b folgen.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 33 dargestellt. Die Ströme durch die einzelnen Folien nehmen mit zunehmender Foliendicke zu und sind ohne externes Magnetfeld rund eine Größenordnung kleiner (Abb. 33a), da sich der Elektronenstrahl im Vakuum auffächert und damit die Stromdichte am Target geringer wird.

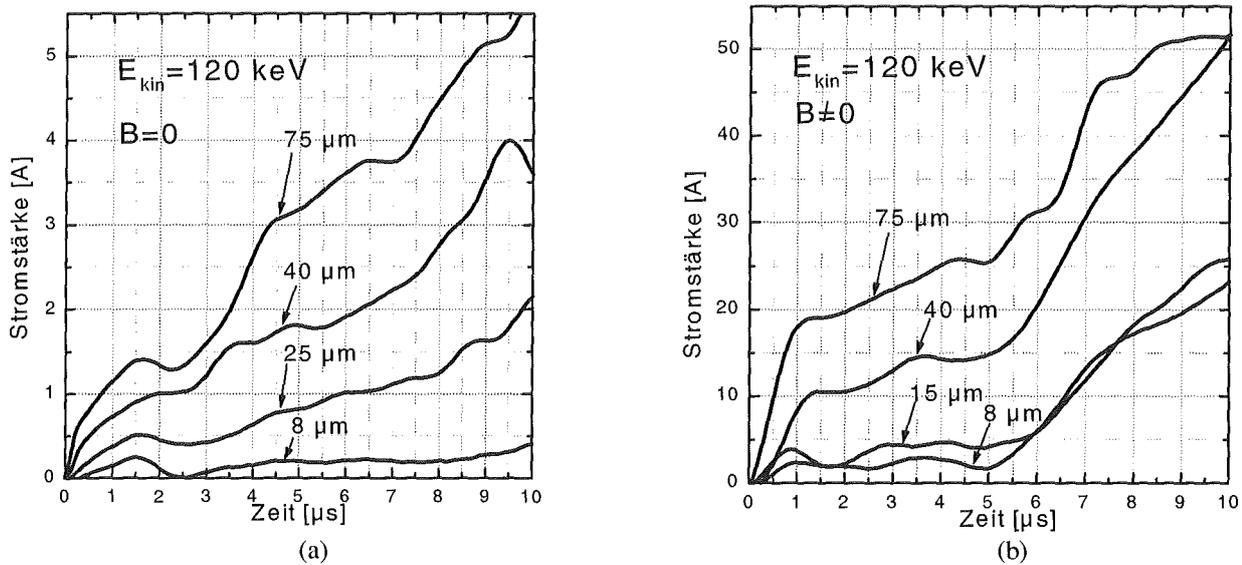


Abb. 33: Stromstärke für verschiedene Foliendicken ohne (a) und mit (b) externes B-Feld.

Nach der Messung mit Magnetfeld sind die Folien vollständig zerstört. Während der ersten 5  $\mu\text{s}$  beträgt der mittlere Elektronenstrahlstrom auf die 75  $\mu\text{m}$  Folie ca. 24 A. Da nach Abb. 33b an einer 75  $\mu\text{m}$  Folie nahezu der gesamte einfallende Strom absorbiert wird, ergibt sich daraus die Stromdichte durch Division durch die Fläche der Blendenbohrung zu  $8 \text{ A/cm}^2$ . Die Leistungsdichte des Elektronenstrahls beträgt demnach rund  $1 \text{ MW/cm}^2$ . Nach 5  $\mu\text{s}$  sind bereits  $5 \text{ J/cm}^2$  Energie in die Oberfläche deponiert. Aus Tabelle 4 und Abb. 30c ergibt sich demnach ein spezifischer Energieeintrag in den oberflächennahen Bereich (25  $\mu\text{m}$ ) von  $1 \text{ kJ/g}$ . Das ist genau die Energie, die zum Schmelzen von Al benötigt wird (latente Wärme  $388 \text{ J/g} + 594 \text{ J/g}$  zum Erreichen des Schmelzpunkts [62]). Kurze Zeit später beginnen die Folien zu sieden; die freiwerdenden Gasatome der Al-Folie werden von den Strahlelektronen ionisiert und das sich bildende Targetplasma schließt die Isolatorplatten der Versuchsanordnung kurz. Nach 5  $\mu\text{s}$  sind die gemessenen Stromwerte der Abb. 33b nicht mehr richtig und werden für die Auswertung der Meßsignale nicht berücksichtigt.

Da der Targetstrom ohne Magnetfeld für die dünneren Folien sehr klein ist, betrug die Dicke der dünnsten für die Messung verwendeten Folie 8  $\mu\text{m}$ . In dünneren Folien, die eine bessere Separation der Meßsignale mit und ohne Magnetfeld erlauben würden, konnten die Ströme nicht zuverlässig gemessen werden (Empfindlichkeit der Strommonitore).

Normiert man die Meßströme durch einzelnen Folien auf den Strom durch die 8  $\mu\text{m}$ -Folie und trägt den theoretisch zu erwartenden Verlauf ein, so erhält man Abb. 34.

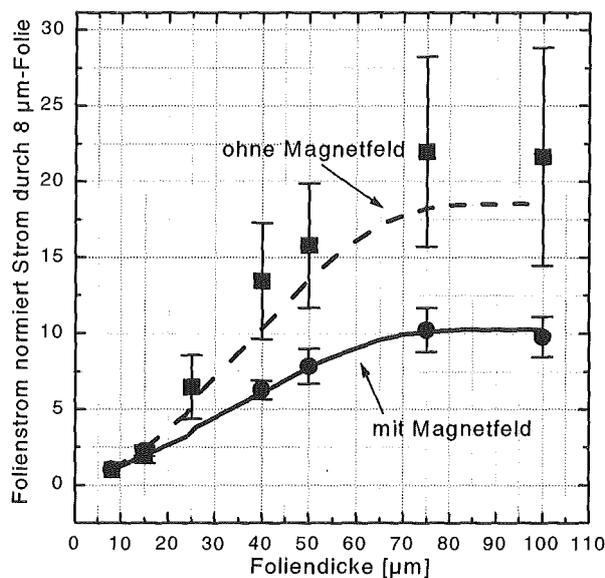


Abb. 34: Verhältnis der Ströme durch verschiedene Foliendicken mit und ohne Magnetfeld bezogen auf 8 $\mu$ -Folie  
 Die Meßergebnisse ohne Magnetfeld zeigen eine größere Streuung als mit Magnetfeld, da die Meßwerte der einzelnen Messungen für die Anfangsfolie eine relativ große Schwankung aufweisen. Die Meßwerte mit Magnetfeld folgen sehr gut dem theoretisch erwarteten Verlauf. Die Schwankungen der einzelnen Messungen sind klein, da die Meßströme auch für kleine Foliendicken ausreichend groß sind.

Insgesamt läßt sich aus Abb. 34 eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch vorhergesagten und experimentell ermittelten Verlauf entnehmen. Damit kann die aus theoretischen Überlegungen vorhergesagte Änderung des Energieabsorptionsprofils bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes auch experimentell bestätigt werden.

## 6 Materialspezifische Untersuchungen zum Einfluß der GESA-Oberflächenbehandlung

In diesem Kapitel wird der Einfluß der GESA-Oberflächenbehandlung auf den Strukturwerkstoff Stahl untersucht. Dabei werden zunächst die Ergebnisse nach dem GESA-Umschmelzen diskutiert und in dem darauffolgenden Unterkapitel die Ergebnisse zur Oberflächenlegierungsbildung besprochen.

Bei der Auswahl der Stähle wurde darauf geachtet, Stähle zu nehmen, die für den Einsatz in nuklearen Reaktoren entwickelt wurden. Als Ausgangsmaterial sind die folgenden zwei Stahlsorten untersucht worden:

1. martensitischer Stahl mit der Bezeichnung OPTIFER IVc
2. austenischer Stahl mit der Bezeichnung 1.4970

Die Materialproben sind vom Institut für Materialforschung des Forschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt worden. Die chemische Zusammensetzung der beiden Stähle ist in Tabelle 5 angegeben.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Ni	Mo	Ti	W	Ta
OPTIFER IVc	0.56	0.02	0.58	0.005	0.009	9.99	0.28	-	-	-	0.30	0.02
1.4970	0.46	0.89	1.91	0.012	0.009	16.5	-	13.8	0.66	0.43	-	-

Tabelle 5: Zusammensetzung der Stähle OPTIFER IVc und 1.4970.

Neben dem Unterschied in den geringen Beimengungen, unterscheiden sich die beiden Stahlsorten vor allem in ihrem Cr und Ni Gehalt.

Nach der GESA-Behandlung wurden die Proben senkrecht zur Oberfläche durchgeschnitten und der Querschliff im Licht- und Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Bestimmung der Aluminiumverteilung, in Al-legierten Proben, erfolgte mittels EDX-Analyse (energy dispersive x-ray analysis). Die Strukturuntersuchungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=154.06$  pm).

Um den Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang zu beschreiben wurden, parallel zu den materialspezifischen Untersuchungen, begleitende Rechnungen mit dem Wärmeleitungscode ORION-II durchgeführt [47].

Die Proben der beiden Stahlsorten, die in den Versuchen eingesetzt wurden waren Plättchen von  $10 \times 10 \times 2$  mm<sup>3</sup> Größe.

### 6.1 Ausgangszustand der Stähle

Vor dem Einsatz in der GESA wurden die Stähle im Institut für Materialforschung einer Standardwärmebehandlung unterzogen. OPTIFER IVc wurde dabei 2h bei 950 °C homogenisiert, danach 30'

bei 1075 °C ausgehärtet und 2 h lang bei 750 °C angelassen. Der Austenit 1.4970 wurde 30' lang bei 1075 °C lösungsgeglüht.

In Abb. 35 sind die Querschliffe und die Diffraktometeraufnahmen des Anlieferungszustandes der beiden Stahlsorten vor der GESA-Behandlung dargestellt.

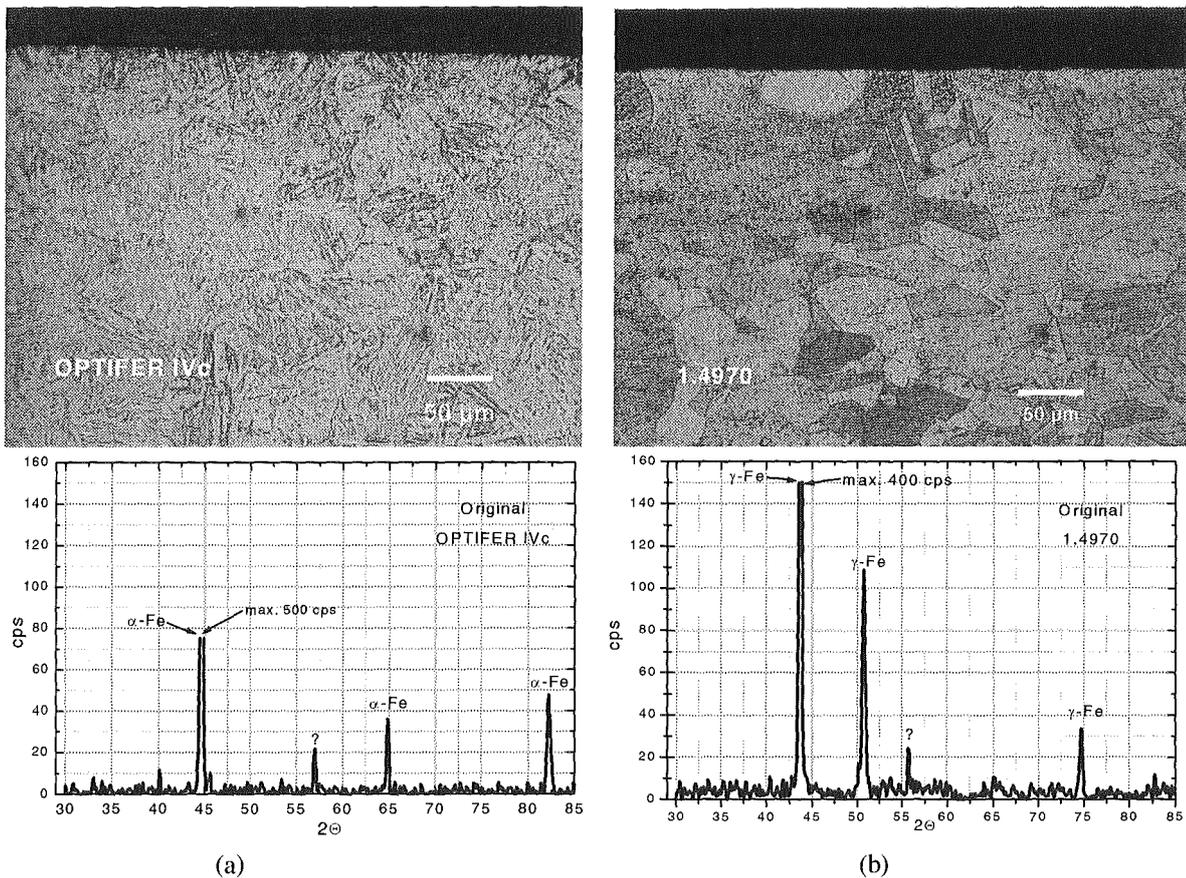


Abb. 35: Querschliff und Diffraktometeraufnahme des Ausgangszustands von OPTIFER IVc (a) und 1.4970 (b).

Aus den Querschliffen läßt sich die jeweilige typische Gefügestruktur des martensitischen Stahls OPTIFER IVc (Abb. 35a) und des Austeniten 1.4970 (Abb. 35b) entnehmen. Die Struktur von OPTIFER IVc besteht aus Martensitkörnern mit Ausscheidungen von Fe-Cr Karbiden. Die mittlere Korngröße beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . Die Struktur des 1.4970 Stahls zeigt austenitische Körner mit einer mittleren Größe von 20-40  $\mu\text{m}$ .

Aus den Diffraktometeraufnahmen geht hervor, daß beide Stähle sich in ihrer Struktur unterscheiden. Die Röntgenpeaks bei OPTIFER IVc lassen sich dem  $\alpha$ -Fe zuordnen (JCPDSS 6-696) (Abb. 35a), während 1.4970 in der  $\gamma$ -Fe Phase vorliegt (Abb. 35b). Gegenüber den Literaturwerten sind alle Peaks leicht nach links verschoben, so ergibt sich z. B. für  $\alpha$ -Fe eine Gitterkonstante von 287.07 pm anstatt von 286.64 pm. Die Abweichung läßt sich durch den Cr-Anteil von 10 at% erklären, der

zu einer Gitteraufweitung führt mit  $a=287.10$  pm [63]. Im Röntgenspektrum von OPTIFER IVc kann der Peak bei  $57^\circ$  und von 1.4970 bei  $55.8^\circ$  nicht genau zugeordnet werden. Beide Peaks sind deshalb mit einem Fragezeichen versehen. Vermutlich gehören sie zu den Karbidausscheidungen an den Korngrenzen.

## 6.2 GESA-Behandlung von OPTIFER IVc und 1.4970

Alle GESA behandelten Proben wurden bei einer festen Entladespannung  $U_0=120$  kV und einem Gitterwiderstand  $R_G=614 \Omega$  umgeschmolzen. Das Kompressionsverhältnis der Magnetfelder war  $k=14$ , was einem Elektronenstrahldurchmesser am Target von 8 cm entspricht Gl. 2.. Als einziger Parameter wurde die Pulslänge  $\tau$  im Bereich von 20 bis 35  $\mu\text{s}$  variiert. In Abb. 36a sind die gemessene Entladespannung und Stromdichte  $j_T$  (gemessen an einem Target aus Stahl) für die maximale Pulsdauer von 35  $\mu\text{s}$  eingetragen.

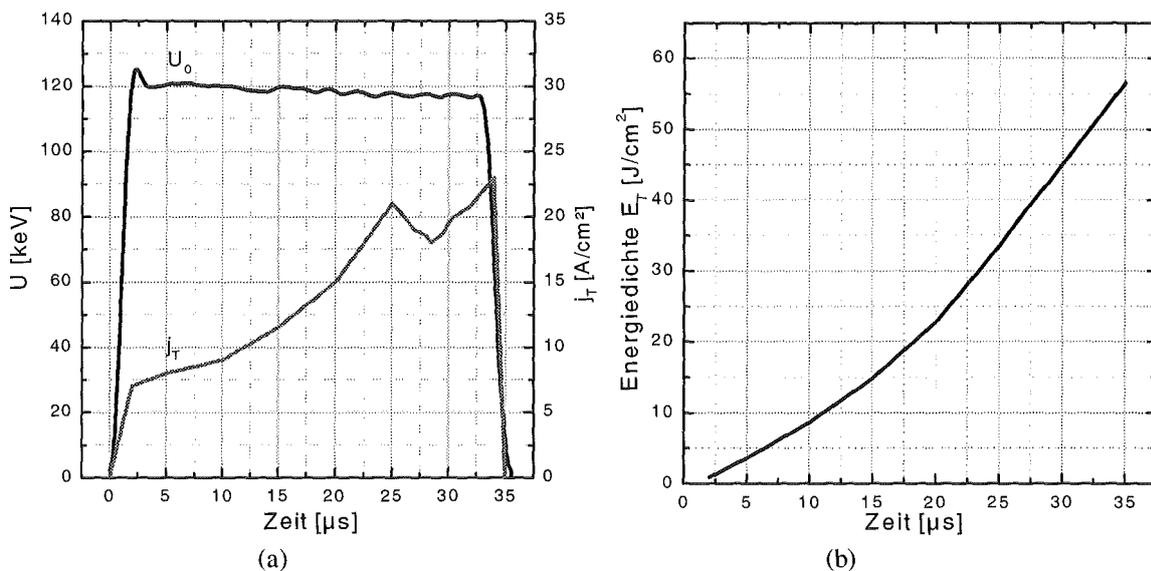


Abb. 36: Zeitlicher Verlauf der Entladespannung  $U_0$  und der Stromdichte  $j_T$  (a) und der zeitliche Verlauf der Energiedichte  $E_T$  am Target (b).

Während  $U_0$  über die gesamte Pulsdauer konstant ist, steigt  $j_T$  mit der Zeit an, bricht dann bei ca. 30  $\mu\text{s}$  kurz ein um danach wieder leicht anzusteigen (Abb. 36a). Dieser Verlauf von  $j_T$  ist typisch und lässt sich auf die Kinetik des Kathodenplasmas zurückführen und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Der zeitliche Verlauf der vom Target absorbierten Energie pro Flächeneinheit lässt sich durch Integration des Produkts aus  $U_0 j_T$  ermitteln und ist in Abb. 36b dargestellt. Für den hier betrachteten Pulsdauerbereich von 20 bis 35  $\mu\text{s}$  lässt sich die Energiedichte von 23-56  $\text{J}/\text{cm}^2$  variieren (Abb. 36b).

Mit den oben beschriebenen GESA-Parametern sind OPTIFER IVc und 1.4970 Proben behandelt worden. In Abb. 37 sind die Querschliffe und Diffraktometeraufnahmen für die beiden Stahlsorten nach der GESA-Behandlung dargestellt. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind bei den Diffraktometeraufnahmen der Abb. 37 zusätzlich die jeweiligen Spektren des Ausgangszustandes aus Abb. 35 eingetragen worden.

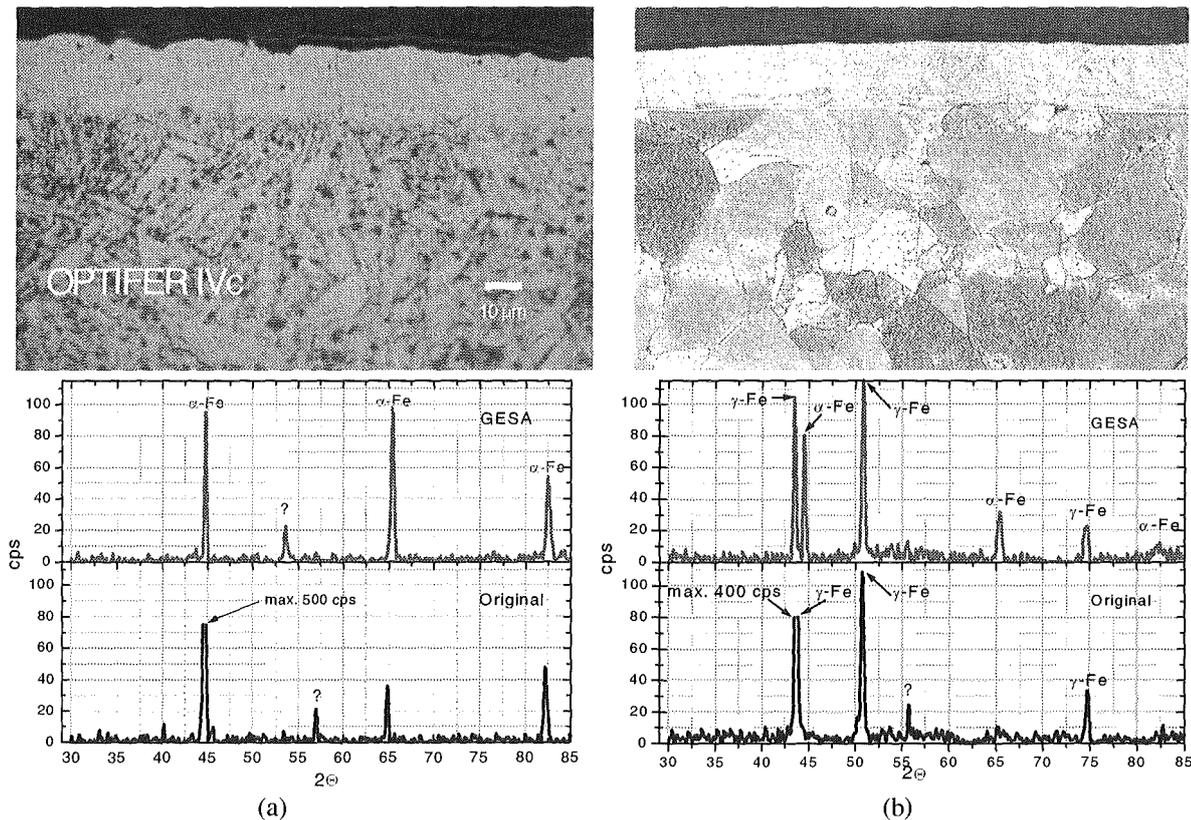


Abb. 37: Querschliff und Diffraktometeraufnahme nach der GESA-Behandlung von OPTIFER IVc (a) und 1.4970 (b).

Nach der GESA-Behandlung hat sich auf beiden Stählen eine Oberflächenschicht von ca. 20 μm Dicke ausgebildet, die sich deutlich von dem darunterliegenden Ausgangsgefüge unterscheidet (Abb. 37). Die schnell erstarrten Oberflächenschmelzschichten zeigen keinen Angriff durch das Ätzmittel, was auf eine starke Kornverfeinerung gegenüber dem Ausgangszustand zurückgeführt wird. Die Dicke der Schmelzschicht ist nicht über die gesamte Probenoberfläche konstant. Die Schichtdickenschwankungen folgen einem wellenförmigen Verlauf. Die Schichtdickenschwankung nimmt mit der Pulsdauer zu und kann für Pulsdauern ab 30 μs bis zu 50 % betragen. Die Unterschiede in der Schichtdicke resultieren nicht aus einem lateral ungleichmäßigen Energieeintrag, da der Übergang Schmelze/Grundwerkstoff trotz Schichtdickenschwankungen immer plan-parallel zur ursprünglichen Oberfläche ist, sondern ist eine Folge des turbulenten oder konvektiven Massen-

transports in der überhitzten Schmelze. Auf diesen Konvektionsstrom wird im nächsten Unterkapitel nochmals eingegangen.

Aus den Diffraktometerspektren folgt, daß die Oberflächenschicht kristallin erstarrt ist. Das Spektrum von OPTIFER IVc zeigt die gleichen  $\alpha$ -Fe Reflexe wie die Originalprobe, allerdings folgt aus den Unterschieden in den Intensitätsverhältnissen, daß die Schmelze gerichtet erstarrt ist (Abb. 37a). Das Peakintegral bei  $2\Theta=65,3^\circ$  (200) übersteigt den Wert bei  $2\Theta=44,64^\circ$  (110), während sich aus der Literatur ein Verhältnis von 1:5 ergibt. Nach der GESA-Behandlung sind die Röntgenreflexe etwas zu höheren Winkeln verschoben, da als Folge der schnellen Erstarrung sich Zugspannungen aufbauen. Der unbekannte Peak bei  $2\Theta=57^\circ$  ist nach der Umschmelzung verschwunden, während ein anderer bei  $2\Theta=53,5^\circ$  erscheint, der aber ebenfalls nicht zugeordnet werden kann (Abb. 37a).

Bei 1.4970 führt das schnelle Erstarren zur Aufspaltung der ursprünglich einphasigen  $\gamma$ -Struktur in  $\gamma$  und  $\alpha$ -Fe (Abb. 37b). Neben den  $\gamma$ -Peaks treten jetzt auch alle drei  $\alpha$ -Fe Peaks auf. Aus dem großen Peakintegral des  $\gamma$ -(200) Reflexes ( $2\Theta=50,7^\circ$ ) folgt ebenfalls, wie bei OPTIFER IVc, eine gerichtete Erstarrung in dieser Vorzugsebene. Der unbekannte Reflex bei  $2\Theta=55,8^\circ$  verschwindet ebenfalls nach der Umschmelzung.

Die Variation der Pulsdauer liefert im Bezug auf die Struktur keine neuen Informationen. Der oben besprochene Grad der Umstrukturierung bleibt im gesamten betrachteten Pulsdauerbereich von 20 bis 35  $\mu$ s erhalten. Der einzig meßbare Unterschied besteht in der Zunahme der Schmelzschichtdicke mit steigender Pulsdauer.

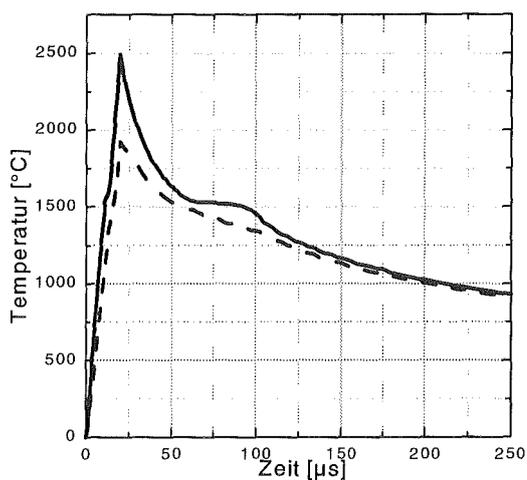
Die Erstarrungsgeschwindigkeit, Heiz- und Kühlraten lassen sich meßtechnisch nicht erfassen, deshalb wurden eine Reihe von Simulationen mit dem Wärmeleitungscode ORION-II durchgeführt [47]. Als Werkstoff für die Simulation wurde Fe genommen, da Fe als Basismaterial in Stahl im wesentlichen die thermodynamischen und physikalischen Daten des Werkstoffs Stahl festlegt. Als Energieabsorptionsprofil über die Eindringtiefe der Elektronen, wird der in Kap. 5.2.4 Abb. 29 ermittelte Verlauf bei Anwesenheit eines externen B-Feldes eingesetzt. Der zeitliche Verlauf des Energieeintrags wird den Messungen aus Abb. 36 entnommen.

In den Abb. 38a-c sind die Ergebnisse für eine Pulsdauer von 20 $\mu$ s dargestellt. Durch den höheren Energieeintrag in den oberflächennahen Bereich steigt die Temperatur an der Oberfläche zunächst steiler an als in 10  $\mu$ m Tiefe (Abb. 38a)

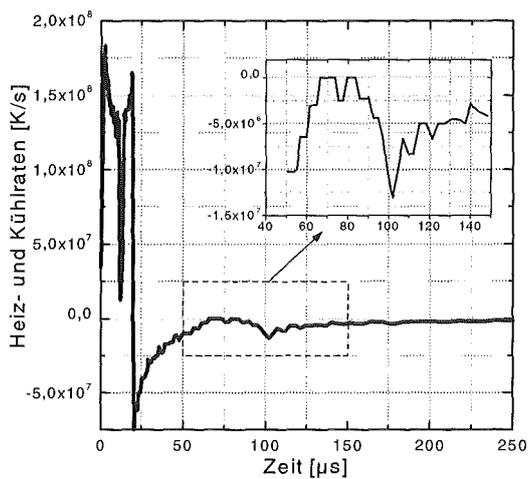
Im Vergleich zur Oberfläche wird in eine Tiefe von 10  $\mu$ m nur knapp die Hälfte der Energie deponiert. Der Temperaturanstieg in 10  $\mu$ m Tiefe ist aber nur um 30 % geringer, da diese Stelle jetzt zu-

sätzlich durch Wärmeleitung aus dem oberflächennahen Bereich geheizt wird. Bei Pulsende wird die maximale Temperatur erreicht und aus Abb. 38a sieht man, daß in der Schmelze ein großer Temperaturgradient vorhanden ist. Die Temperatur an der Oberfläche ist um 700 K höher als in einer Tiefe von 10 µm.

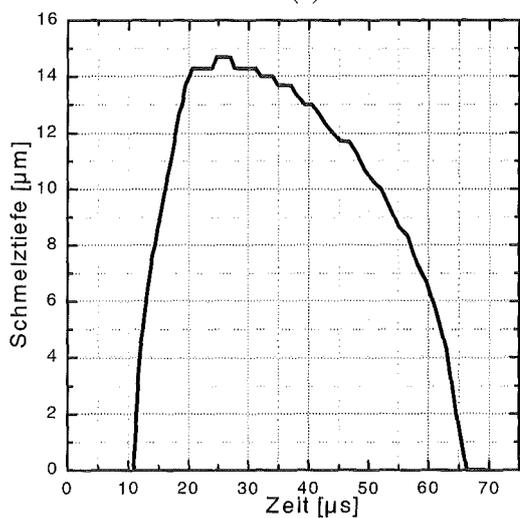
Aus dem zeitlichen Verlauf der Oberflächentemperatur lassen sich die Heiz- und Kühlraten ermitteln (Abb. 38b).



(a)



(b)



(c)

Abb. 38: Zeitlicher Verlauf der Temperatur an der Oberfläche und in 10 µm Tiefe (a), Verlauf der Heiz- und Kühlraten (b) und der zeitliche Verlauf der Schmelztiefe (c)

Die maximale Heizrate beträgt an der Oberfläche  $1.5 \cdot 10^8$  K/s (Abb. 38b). Nach 11 µs bricht die Heizrate kurz ein, da die Oberfläche zu schmelzen beginnt und jetzt zusätzlich die latente Wärme für den Phasenübergang fest/flüssig eingebracht werden muß. Während dieser Zeit steigt die Temperatur nur unwesentlich an. Nach 20 µs bei Pulsende beginnt das Kühlen und die Werte werden negativ. Direkt nach Pulsabriß wird die höchste Kühlrate von  $7.5 \cdot 10^7$  K/s erreicht (Abb. 38b). Bei der

Erstarrung ist die Kühlrate null, da die latente Wärme frei wird. Die für die Materialumstrukturierung entscheidende Kühlrate ist die Kühlrate kurz vor und nach der Erstarrung. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Kühlrate  $1,3 \cdot 10^7$  K/s. 190  $\mu$ s nach Pulsabriß ist die Temperatur bereits auf unter 1000 °C gefallen und baut sich dann nach weiteren 500  $\mu$ s auf unter 300 °C ab.

Nach 11  $\mu$ s bildet sich die Oberflächenschmelze und hat bei Pulsende eine Dicke von 14  $\mu$ m erreicht (Abb. 38c). Obwohl der Energieeintrag unterbrochen ist schmilzt das Grundmaterial weiter, da Wärme aus der stark überhitzten Schmelze weiter nachfließt. 7  $\mu$ s nach Pulsabriß ist die maximale Schmelztiefe von 15  $\mu$ m erreicht und die Schmelze beginnt zu erstarren (Abb. 38c). Die Erstarrungsfront bewegt sich auf die Oberfläche zu. Diese Bewegung nimmt mit der Zeit schnell zu. Innerhalb von 30  $\mu$ s ist die gesamte Schmelzschicht erstarrt. Daraus ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit der Erstarrungsfront von 0,28 m/s und eine Gesamtlebensdauer der Schmelze von 53  $\mu$ s.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Simulation für verschieden Pulsdauern zusammengefaßt.

Pulsdauer [ $\mu$ s]	Schmelztiefe [ $\mu$ m]	Lebensdauer der Schmelze [ $\mu$ s]	Kühlrate am Übergang flüssig/fest [K/s]	maximale Kühlrate [K/s]	Temperaturgradient der Schmelze bei Pulsende [K/m]	mittlere Geschwindigkeit der Erstarrungsfront [m/s]
20	14,7	53	$1,3 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^7$	0,28
25	21,7	131	$6,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^7$	0,17
30	29,8	259	$3,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	0,12
35	33,8	320	$1,2 \cdot 10^6$	$1,24 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	0,11

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Simulationen für verschiedene Pulsdauern

Mit zunehmender Pulsdauer nimmt die Lebensdauer der Schmelze, die Schmelztiefe und der Temperaturgradient in der Schmelze zu. Die Kühlrate am Phasenübergang flüssig/fest und die Erstarrungsgeschwindigkeit verringern sich mit zunehmender Pulsdauer. Die Kühlrate verringert sich um eine Größenordnung und die Erstarrungsgeschwindigkeit um einen Faktor 3 (Tabelle 6).

Vergleicht man die Ergebnisse der Simulation mit dem einzigen leicht meßbaren Parameter der Schmelztiefe (Abb. 39), so sieht man eine recht gute Übereinstimmung mit den Meßwerten. Vor allem im Bereich kürzerer Pulsdauern erhält man eine sehr gute Übereinstimmung, während bei längeren Pulsdauern die Meßwerte, wegen der Zunahme der Welligkeit, stärker streuen.

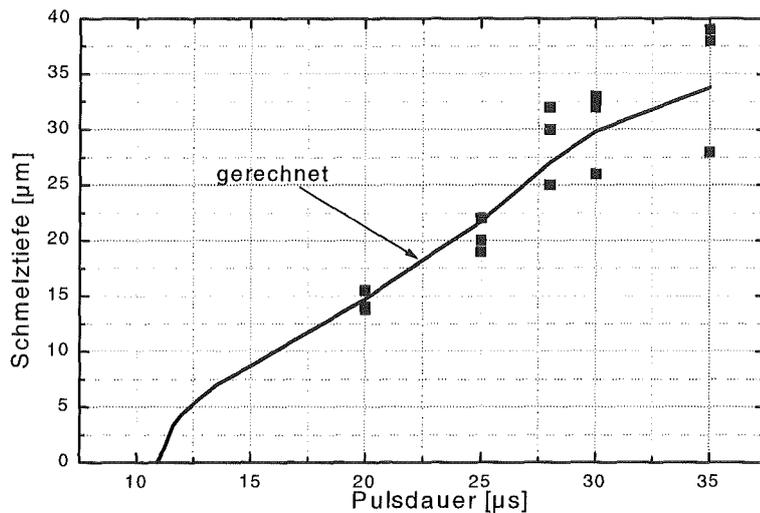


Abb. 39: Gemessene und gerechnete Schmelztiefen in Abhängigkeit von der Pulsdauer  $\tau$

### 6.3 Oberflächenlegierungsbildung an OPTIFER IVc und 1.4970 durch GESA

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es Al in die aktive Oberflächenschicht der beiden Stahlsorten zu legieren, um die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Die Vorgehensweise besteht darin, daß man dünne Al-Folien (hier 5, 10 und 18  $\mu\text{m}$  Dicke) auf die Stahloberfläche auflegt, und diese gemeinsam mit dem Stahl umschmilzt.

Die Al-Folien absorbieren einen Teil der auftreffenden Energie und mindern dadurch den Energieeintrag in den Stahl. In Abb. 40 ist der Verlauf der Energieabsorption für den Verbund aus Al-Folie und Eisen für verschiedene Al-Foliendicken dargestellt. Die Profile wurden nach der in Kap.5.2.4 beschriebenen Methode aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelt.

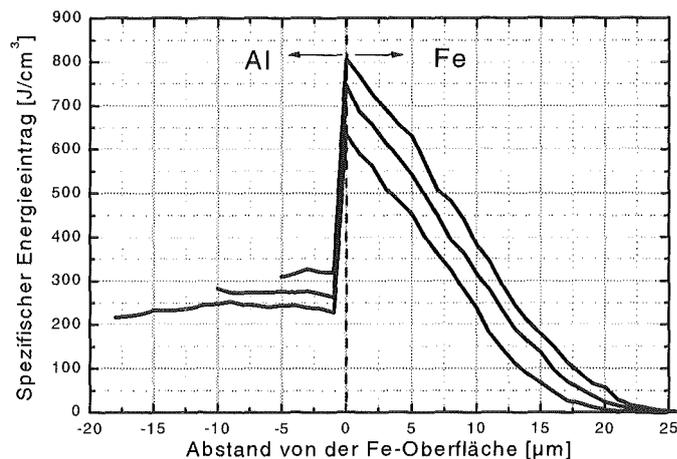


Abb. 40: Energieabsorptionsprofile für den Verbund aus Al-Folie und Fe bei unterschiedlichen Al-Foliendicke für eine Energie der Elektronen von 120 keV und eine Energiedichte von  $1\text{J}/\text{cm}^2$ .

Der Energieeintrag in die Al-Folien ist über die gesamte Foliendicke konstant und fällt dann im Fe monoton bis auf die maximale Eindringtiefe ab. Der von den Al-Folien absorbierte Energieanteil

beträgt 16 % für die 5  $\mu\text{m}$ -Folie, 29 % für die 10  $\mu\text{m}$ -Folie und 43 % für eine 18  $\mu\text{m}$ -Folie. Durch die Abschirmung eines Teils der Energie, nimmt auch entsprechend die Schmelztiefe in Fe ab. Im Verlauf der Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß je nach Foliendicke und Pulsdauer der weitaus größere Teil der Folie durch die GESA-Bestrahlung verdampft wird, so daß die verbleibende Schmelzschicht im wesentlichen der Schmelztiefe in Fe entspricht (Abb. 41). Das Verdampfen der Folien ist auch der Grund dafür, daß mit der dicksten Folie (18  $\mu\text{m}$ ) die besten Ergebnisse erzielt wurden. Deshalb werden zunächst die Ergebnisse mit der 18  $\mu\text{m}$ -Folie vorgestellt und am Ende zusammenfassend die Ergebnisse mit den dünneren Folien diskutiert.

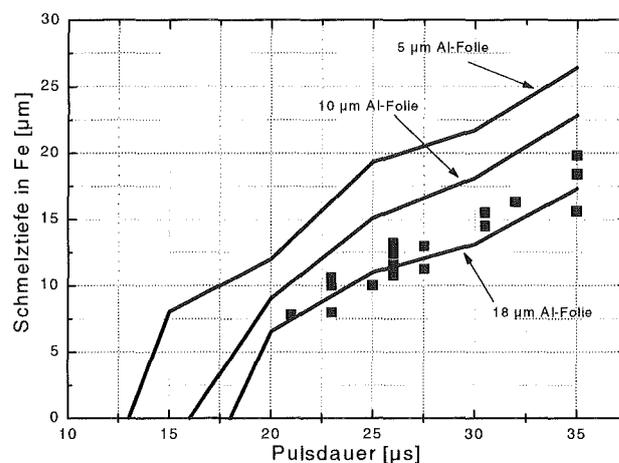


Abb. 41: Gemessene und gerechnete Schmelztiefen in Fe für verschiedene Al-Folien in Abhängigkeit von der Pulsdauer.

Die Untersuchungen zum Verhalten der beiden Stahlsorten zeigen, daß es keinen wesentlichen Unterschied gibt. Bei gleichen Behandlungsparameter wird im Mittel auch gleichviel Al in die Oberfläche einlegiert, so daß die hier gemachten Aussagen für die eine Stahlsorte, auch gleichzeitig richtig für die andere sind.

In Abb. 42 sind die Querschliffe und die mittlere Al-Konzentration für OPTIFER IVc und 1.4970 nach der Umschmelzung mit einer 18  $\mu\text{m}$  Al-Folie für zwei unterschiedliche Pulsdauern dargestellt ( $\tau=28 \mu\text{s}$  bei OPTIFER IVc und  $\tau=24 \mu\text{s}$  bei 1.4970).

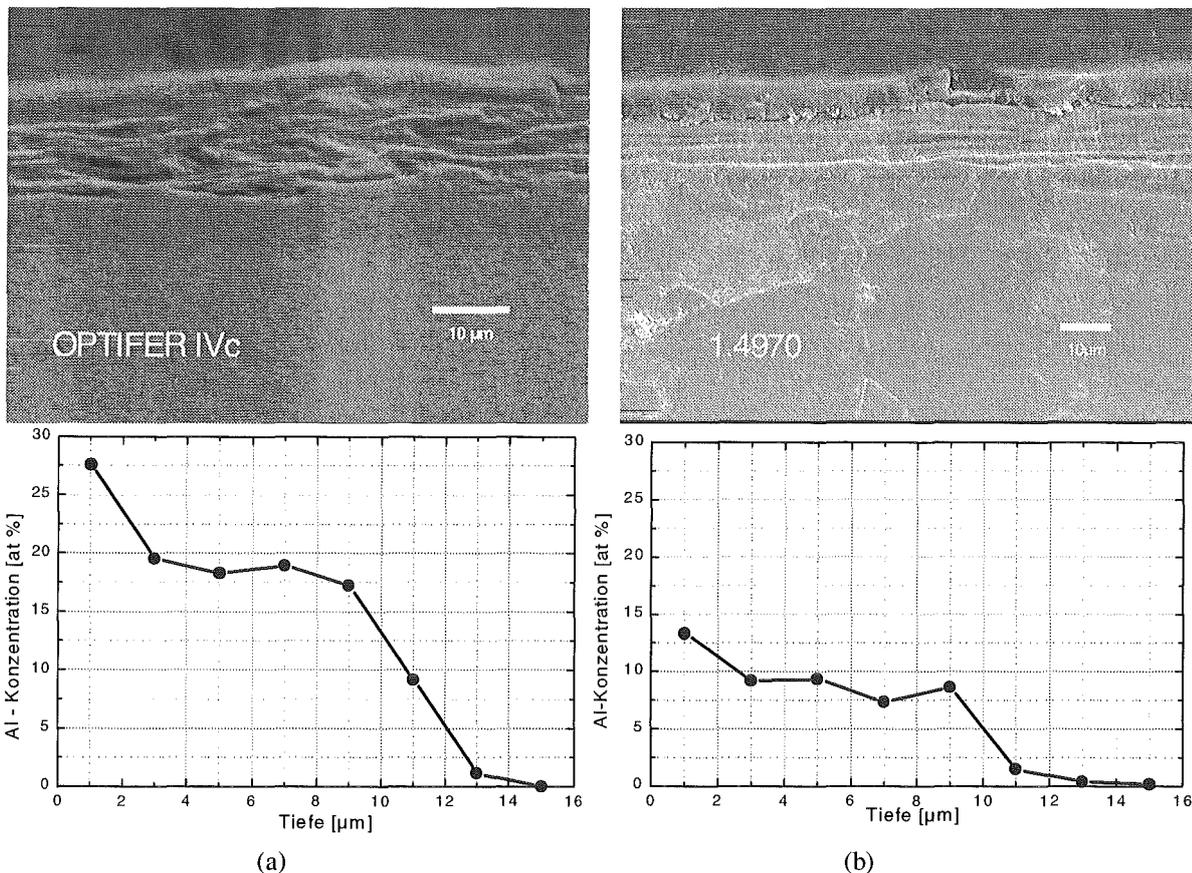


Abb. 42: Querschliff und mittlere Al-Konzentration von Al von OPTIFER IVc (a) und 1.4970 (b) nach dem Umschmelzen mit einer 18 μm Al-Folie

Im Vergleich zu einer Umschmelzung ohne die Zugabe von Al wo sich die Schmelzschicht als sehr resistent gegen den Ätzangriff zeigt (Abb. 37), läßt sich die Schmelzschicht jetzt leicht anätzen. In der stark angeätzten Schmelzschicht der beiden Stahlproben lassen sich deutlich zwei Bereiche unterscheiden (Abb. 42); linienförmige Erhebungen, die parallel zur Oberfläche verlaufen, und tiefer liegende Bereiche die durch das Ätzmittel stärker angegriffen werden. Aus Abb. 42 läßt sich ferner entnehmen, daß die Übergänge der Erhebungen zu den 'Tälern' kontinuierlich verlaufen und deswegen keine abrupten Phasengrenzen darstellen. Die punktuelle Konzentrationsmessungen zeigen, daß sich diese Bereiche in ihrem Al-Gehalt unterscheiden. Aus den Konzentrationsmessungen folgt, daß die Al-Konzentration in den Tälern immer größer und in den Erhebungen immer kleiner ist. Im konkreten Beispiel der Abb. 42a beträgt die Al-Konzentration der höchsten Erhebungen 9.5 at% und in den Tälern bis zu 35 at%. Das Ätzmittel greift das Al an, so daß die Stärke des Ätzangriffs eine Funktion des Al-Gehalts ist. Die Querschliffe zeigen also den eingefrorenen Zustand der Al-Verteilung während der Erstarrung.

Aus den Querschliffen läßt sich jetzt entnehmen, daß die Al-Verteilung etwa parallel zur Oberfläche schichtartig aufgebaut ist. Auf eine Lage höherer Konzentration folgt eine Lage niedrigerer Konzentration und umgekehrt.

Der scheinbar regelmäßigeren Linienverlauf der Schmelze in Abb. 42b ist eine Folge der niedrigeren Al-Konzentration, bei der der Ätzangriff insgesamt geringer ist, so daß auch die Höhenunterschiede geringer ausfallen.

Aus den Querschliffen wird deutlich, daß die Al-Konzentration örtlich stark schwanken kann, deswegen wird hier die mittlere Konzentration angegeben, die mittels EDX-Messungen mit einem  $1 \times 2 \mu\text{m}$  Fenster ermittelt wurde. Der Verlauf der mittleren Al-Konzentration beider Stahlsorten zeigt, daß der Al-Gehalt an der Oberfläche etwas höher ist, dann über fast die gesamte Schmelztiefe relativ konstant ist und am Ende der Schmelzschicht stark abnimmt. Im Grundwerkstoff, direkt unter der Schmelzschicht, ist kein nennenswerter Al-Gehalt nachweisbar (Abb. 42a, b). Das bedeutet, daß der Transport des Al in den Stahl nur im schmelzflüssigen Zustand des Stahls erfolgt. An manchen Stellen in der Legierungsschicht ist eine eingefrorene Wirbelstruktur zu beobachten, die in Abb. 43 gezeigt wird. Das deutet darauf hin, daß das Einlegieren des Al nicht durch Diffusion sondern durch Konvektion geschieht. Diffusion ist auch von den gemessenen Konzentrationsprofilen her nicht als Verteilungsprozeß zu erwarten.

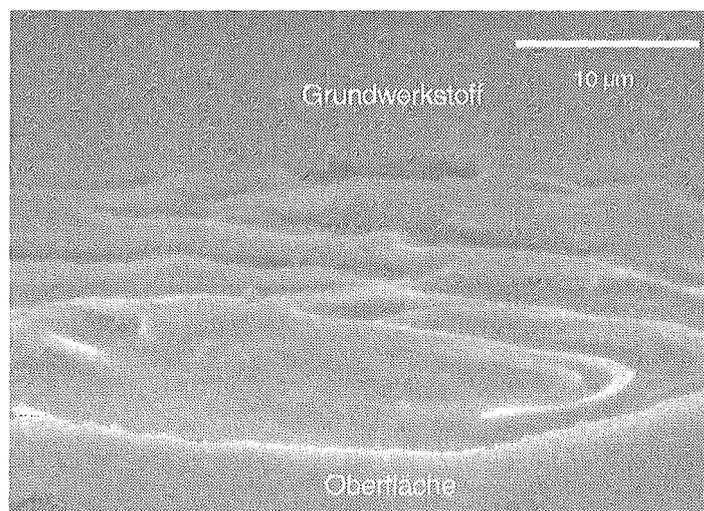


Abb. 43: Ein durch die schnelle Erstarrung eingefrorener Wirbel in der Al-Legierungsschicht (OPTIFER IVc)

Mißt man die Al-Konzentration senkrecht zur Oberfläche mittels Punktanalyse, also höherer Ortsauflösung, so wird der lagenartige Verlauf der Al-Konzentration deutlich sichtbar (Abb. 44).

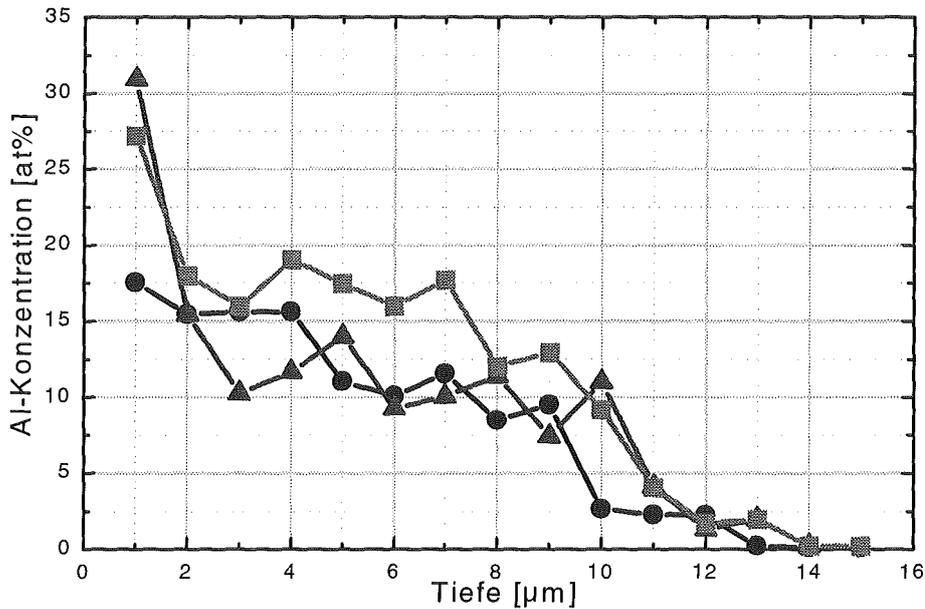


Abb. 44: Al-Konzentration in OPTIFER IVc in Abhängigkeit vom Abstand zur Stahloberfläche an drei unterschiedlichen Stellen.

Die Konzentrationen der anderen Legierungselemente ist wegen der Übersichtlichkeit hier nicht eingezeichnet worden. Die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Legierungselemente (Fe, Cr, Ni) zu einander, bleiben an jedem Meßpunkt erhalten. So ist z.B. das Verhältnis von Fe/Cr, trotz schwankender Gesamtkonzentration, immer etwa 9:1.

Bei gleichem Umschmelzparameter läßt sich der Al-Gehalt im Stahl steigern, wenn man den Legierungsprozeß wiederholt.(Abb. 45).

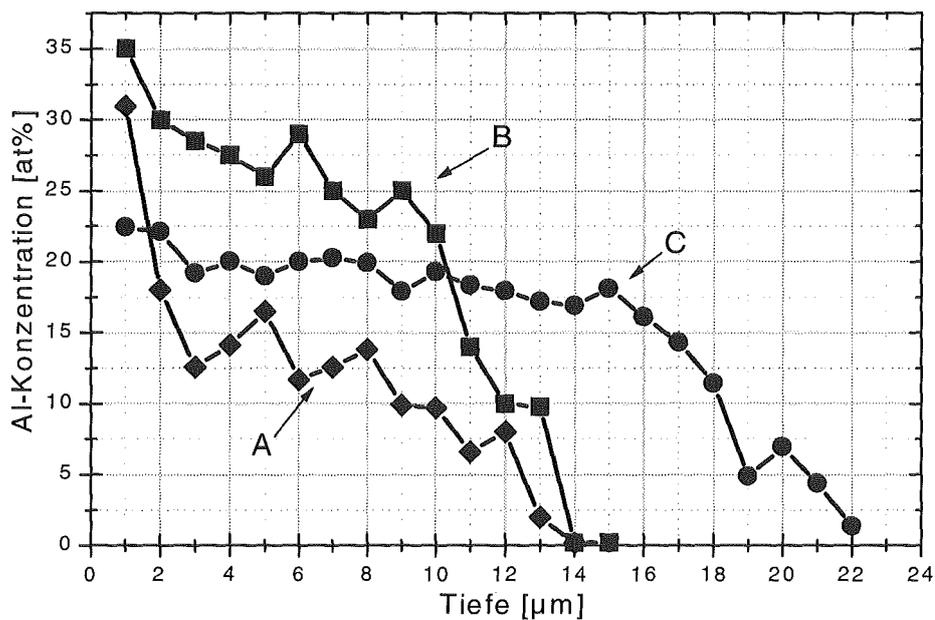


Abb. 45: Variation der Al-Konzentration in der Schmelzschicht von OPTIFER IVc durch 3 Behandlungsschritte bei jeweils fester Pulsdauer von 26 µs: 1. Kurve (A): 1 x 18 µm Al-Folie, 2. Kurve (B): 2 x 18 µm Al-Folie und 3. Kurve (C): Umschmelzung von (B) ohne zusätzliche Al-Folie.

Nach dem erneuten Umschmelzen mit einer weiteren Al-Folie steigt der Al-Gehalt in der Schmelzschicht (Abb. 45, Kurve (B)). Nach dem dritten Behandlungsschritt ist die Al-Verteilung homogener und erstreckt sich jetzt auf einen größeren Bereich (Kurve (C)), da die Schmelztiefe ohne Al-Folie größer ist. Auch nach dem letzten Behandlungsschritt läßt sich der linienförmige Verlauf der Al-Konzentration erahnen, die Konzentrationsschwankungen sind aber weitaus geringer.

Die Al-Verteilung in der Schmelzschicht hängt stark von den Behandlungsparametern ab. Die Al-Verteilung beschränkt sich nur auf die Schmelzschicht und wieviel Al in diese Oberflächenschicht eingebracht werden kann ist eine Funktion der Foliendicke und des Energieeintrags, Abb. 46.

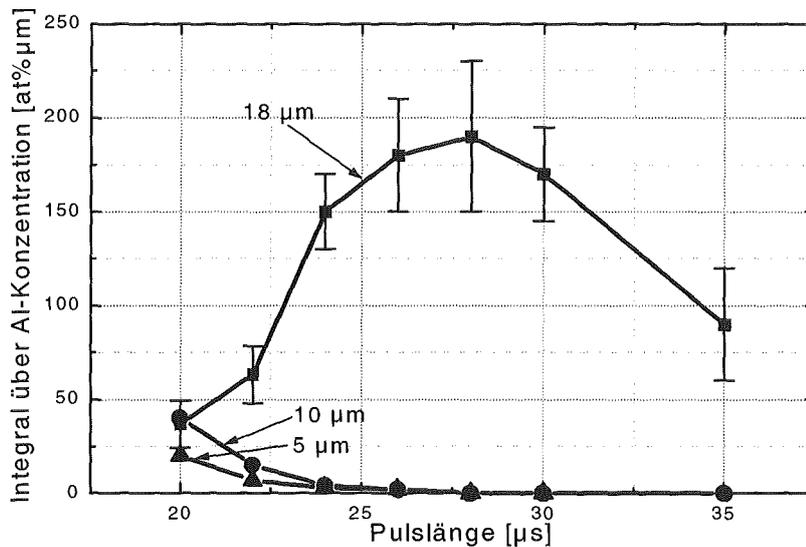


Abb. 46: Relative Al-Menge im Stahl für verschiedene Al-Foliendicken und Pulsdauern.

Die relative Menge an Al wird ermittelt durch Integration der einzelnen Al-Konzentrationsverteilungen.

Mit den beiden dünneren Al-Folien gelangt, wie oben bereits kurz angesprochen, nur sehr wenig Al in den Stahl (Abb. 46). Im Vergleich zur ursprünglich vorhandenen Al-Menge entsprechen die gefundenen Werte 3 % der 5 µm-Folie und 5 % der 10 µm-Folie. Für die dickste Al-Folie zeigt sich, daß man für kleinere Pulsdauern bis 22 µs ebenfalls kaum Al einlegiert wird und erst ab einer Grenzpulsdauer von ca. 24 µs der Aluminiumgehalt scharf ansteigt um dann ab ca. 28 µs wieder abzunehmen. In diesem Zeitbereich werden bis zu 30 % der ursprünglich vorhandenen Menge einlegiert.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an den Al-legierten Stahlproben sind in Abb. 47 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die Ergebnisse der original und der nur umgeschmolzenen Proben hinzugefügt.

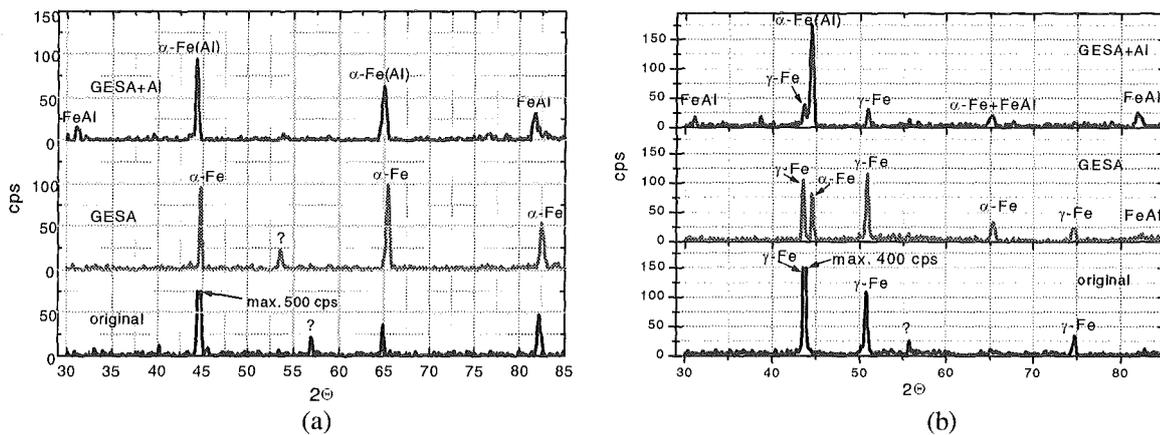


Abb. 47: Diffraktometeraufnahmen (oben) von OPTIFER IVc (a) und 1.4970 (b) nach dem Umschmelzen mit einer 18  $\mu\text{m}$  Al-Folie bei einer Pulsdauer von 26  $\mu\text{s}$ .

Vergleicht man das Röntgenspektrum der Al-legierten OPTIFER IVc Probe mit dem Spektrum der nur umgeschmolzenen Probe (Abb. 47a), so sieht man daß die Peaks nach links zu größeren Gitterkonstanten verschoben sind. Desweiteren kommt bei  $2\Theta=31^\circ$  ein neuer Reflex hinzu. Aus der Auswertung des Röntgenspektrums bei der Al-legierten OPTIFER IVc Probe folgt, daß die jetzt auftretenden Reflexe sowohl  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  als auch FeAl zugeordnet werden können, wobei die Reflexe von FeAl eine Abweichung vom Literaturwert zeigen. Das gelöste Al bewirkt eine Peakverschiebung nach links. Aus der Literatur erhält man in Abhängigkeit von der Al-Konzentration Werte für die Gitterkonstante von 286.63 - 290.9 pm [64], bzw. bei einer Konzentration von 10 at% Cr  $a=287.10$  pm [63]. Die Auswertung des (110)-Peaks bei  $2\Theta=44.28$  liefert einen Wert von 289.05 was nach [64] einer Al-Konzentration von 16 at% entspricht, wenn man den Cr-Anteil nicht berücksichtigt. Der Einfluß von Cr auf die Gitterkonstante des  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  ist nicht bekannt.

Die beiden äußeren kleineren Reflexe bei  $2\Theta=31^\circ$  bzw.  $81.7^\circ$  decken sich relativ gut mit den Werten, die man für  $\text{Fe}_3\text{Al}$  erwartet ( $30.85^\circ$  bzw.  $81.3^\circ$ , JCPDS 45-1203). Die Existenz dieser Phase wird aber in neueren Arbeiten angezweifelt [64]. Ältere Arbeiten hingegen zeigen [65, 66], daß diese Phase bei einer schnellen Abkühlung nur in Ausscheidungen von 50 nm existiert und keinerlei Fernordnung aufweist, und sich damit im Röntgendiffraktometer nicht nachweisen läßt.

Gegenüber den FeAl-Reflexen, die bei  $30.71^\circ$  (100) bzw. bei  $80.87^\circ$  (211) (JCPDS 33-20) erwartet werden, ist die Abweichung der Peaks stärker. Berücksichtigt man, daß nach der Umschmelzung Zugspannungen induziert werden (Abb. 47a), die zu einer Verschiebung der Reflexe zu höheren Werten bewirkt, so läßt sich die Abweichung zu mindestens teilweise erklären.

Bei 1.4970 ist die Intensität der  $\gamma$ -Peaks bei der Al-legierten Probe stark reduziert (Abb. 47b), während der Hauptpeak von  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  stark hervortritt. Bei  $2\Theta=30.9^\circ$  kommt ebenfalls ein neuer Peak

hinzu. Die FeAl Reflexe weisen auch hier eine Abweichung gegenüber dem Literaturwert auf, die aber nach 20 h Glühzeit bei 550 °C verschwinden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Al-legierte Struktur der Stähle vermutlich zweiphasig ist, wobei das Al in Bereichen niedrigerer Al-Konzentration in dem Stahl gelöst in den Phasen von  $\alpha$ -Fe bzw.  $\gamma$ -Fe vorliegt und in Bereichen höherer Konzentration sich zusätzlich FeAl ausscheidet. Die Ausscheidungen von FeAl konnten im Querschliff nicht beobachtet werden, da die Ausscheidungen vermutlich sehr klein sind.

## 7 Korrosionsuntersuchungen in flüssigem Blei

In diesem Kapitel werden nach der Besprechung der Sauerstoffkontrolle und der Korrosionstestrichtung, die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in flüssigem Pb vorgestellt.

### 7.1 Sauerstoffkontrolle in flüssigem Blei

Die Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in flüssigem Pb ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Ausbildung schützender Oxidschichten auf dem Strukturwerkstoff Stahl. Die Überwachung der Sauerstoffaktivität im Blei erfolgt hier durch die Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasatmosphäre, die sich über dem flüssigen Blei befindet. Im thermodynamischen Gleichgewicht legt der Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre das chemische Potential des Sauerstoffs im Flüssigmetall fest d. h. das Sauerstoffpotential in der Gasatmosphäre ist gleich dem Sauerstoffpotential im Flüssigmetall. Für das Sauerstoffpotential  $\mu_{O_2}$  gilt:

$$\frac{\partial G}{\partial n_{O_2}} = \mu_{O_2} = RT \cdot \ln p_{O_2} \quad (30)$$

Dabei sind R die Gaskonstante, T die Temperatur in K,  $n_{O_2}$  die Molzahl von Sauerstoff und  $p_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck.

Um die Bildung von PbO zu verhindern, aber die Bildung von Eisenoxid ( $Fe_3O_4$ ) zu ermöglichen, muß die folgende Bedingung eingehalten werden:

$$2\Delta_f G_{PbO}^0 > RT \ln p_{O_2} > 0.5\Delta_f G_{Fe_3O_4}^0 \quad (31)$$

Die freie Bildungsenergie der Oxide  $\Delta_f G^0$  ist gut bekannt, so daß mit diesen Werten der Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, für den die obere Ungleichung gilt, bestimmt werden kann. Der einfachste Weg dies zu tun, ist ein Diagramm zu zeichnen, das das Sauerstoffpotential der relevanten Oxide wie PbO, NiO,  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$  und  $Al_2O_3$  enthält, und in das zusätzlich die Linien konstanten Sauerstoffpartialdrucks und konstanten  $H_2/H_2O$ -Verhältnisses, als Funktion der Temperatur, eingetragen werden. Das so erstellte Diagramm ist in Abb. 48 dargestellt.

Das  $H_2/H_2O$ -Verhältniss wird dann später benutzt um den Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase und damit das Sauerstoffpotential im Blei wie folgt zu kontrollieren:

$$p_{O_2} = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \exp \frac{2\Delta_f G_{H_2O}^0}{RT} \quad (32)$$

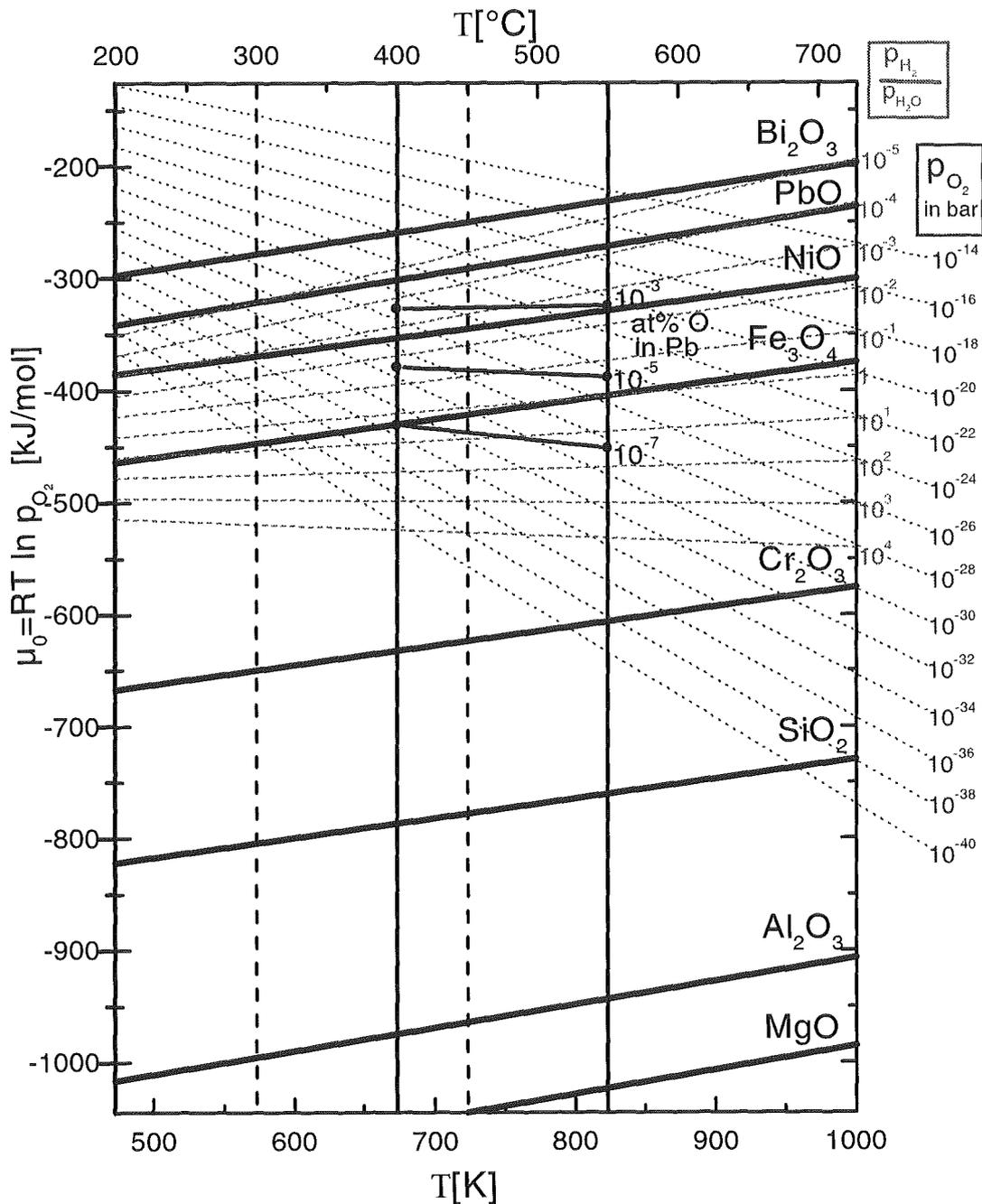


Abb. 48: Diagramm des Sauerstoffpotentials für  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und andere Stahllegierungselemente, wobei zusätzlich die Linien konstanten Sauerstoffpotentials  $p_{\text{O}_2}$  und  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses dargestellt sind. Der typische Temperaturbereich eines Pb-Kreislaufs ist durch vertikale Linien eingegrenzt und Linien konstanter Sauerstoffkonzentration im Blei von  $10^{-7}$ ,  $10^{-5}$  und  $10^{-3}$  sind ebenfalls eingezeichnet.

Aus Abb. 48 lässt sich jetzt der Bereich bestimmen, in dem die stabilen Bedingungen für die Oxidschichtbildung existieren. Die Ordinate zeigt das chemische Potential des Sauerstoffs und die Abszisse die Temperatur. Die gestrichelten Linien in dem Diagramm sind die Isobaren des Sauerstoffpartialdrucks und die Linien konstanten  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses in der Gasatmosphäre über dem flüssigen Blei. Der interessante Temperaturbereich für Experimente befindet sich zwischen den Linien

des Sauerstoffpotentials von PbO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei Temperaturen zwischen 400 und 550 °C, da in diesem Temperaturbereich die Materialdaten für die Bleikorrosion gefragt sind. Um den Arbeitsbereich zu bestimmen, müssen jetzt aus Abb. 48 die Linien konstanten Sauerstoffpartialdrucks ausgesucht werden, die weder die PbO, noch die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Linie in dem Temperaturbereich von 400 bis 550 °C kreuzen. Die H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Linien zeigen nun welches H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis genommen werden muß, um innerhalb der Grenzen dieses Feldes den notwendigen Sauerstoffpartialdruck zu erhalten.

Um die Sauerstoffkonzentration  $c_o$  in Pb, die sich im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  in der Gasatmosphäre einstellt, zu berechnen braucht man den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_o$ . Der Aktivitätskoeffizient läßt sich aus der folgenden Beziehung für die Sauerstoffaktivität  $a_o$  in Blei ermitteln:

$$a_o = \gamma_o c_o = \frac{c_o}{c_{o,s}} = \left( \frac{p_{O_2}}{p_{O_2,s}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Das tiefergestellte (s) steht für den Fall der Sättigungskonzentration, d. h. der Konzentration von Sauerstoff bei der PbO ausfällt. Für die Aktivität gilt dann  $a_o=1$ .

Mit den Werten für die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in Blei von  $4 \cdot 10^{-2}$  at% bei 550 °C und  $7.5 \cdot 10^{-3}$  at% bei 400 °C [18], sind die Sauerstoffgleichgewichtskonzentrationen für 400 bis 550 °C berechnet und zusammen mit den entsprechenden Werte für den Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre und dem H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis in Tabelle 7 eingetragen worden.

	400 °C	550 °C
$p_{O_2}$ [bar]	$10^{-24} - 10^{-33}$	$10^{-18} - 2 \cdot 10^{-25}$
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	$3 - 6 \cdot 10^{-4}$	$1 - 10^{-3}$
$c_o$ [at%]	$10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7: Wertebereich für den Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$ , das H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis und die entsprechende Sauerstoffkonzentration in stagnierendem flüssigen Pb

Wenn man z. B. ein H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0.4 wählt, so erhält man  $p_{O_2} \approx 10^{-25}$  bei 550 °C und  $p_{O_2} \approx 10^{-29}$  bei 400 °C. Bei beiden Temperaturen wird im Fall von stagnierendem Blei Eisenoxid aber kein PbO gebildet

Ein wesentlicher Vorteil der Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks über das H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis besteht darin, daß das Wasser gleichzeitig, über die Zersetzung von Wasser in H<sub>2</sub> und O an der Oberfläche des flüssigen Bleis, den Sauerstoff für die Beladung des Bleis zur Verfügung stellt. Eine trok-

kene Gasatmosphäre mit nur z. B.  $p_{O_2} = 10^{-25}$  bar liefert zu wenig Sauerstoff und das thermodynamische Gleichgewicht, zwischen  $p_{O_2}$  und der Sauerstoffkonzentration im Blei, würde sich nur sehr langsam einstellen. Bei der Oxidation des Strukturwerkstoffs wird Sauerstoff verbraucht, so daß entsprechend schnell Sauerstoff nachgeliefert werden muß.

Obwohl die hier durchgeführten Auslagerungsversuche in stagnierendem Pb erfolgten, wurde darauf geachtet, den Sauerstoff in einem kreislaufrelevanten Bereich zu steuern. Deswegen werden hier auch kurz die Bedingungen für einen Pb-Kreislauf diskutiert.

In einem Flüssigmetallkreislauf erreicht man kein Gleichgewicht über den gesamten Temperaturbereich durch das  $H_2/H_2O$ -Verhältnis, sondern durch den im Flüssigmetall gelösten Sauerstoff, d.h. die bei einer festen Temperatur eingestellte Sauerstoffkonzentration ist im gesamten Kreislauf gleich. In diesem Fall muß berücksichtigt werden, daß bei konstanter Sauerstoffkonzentration das Sauerstoffpotential im Flüssigmetall mit der Temperatur variiert.

In Abb. 48 sind die Linien konstanter Sauerstoffkonzentration in Pb eingetragen. Wenn sich  $Fe_3O_4$  als schützende Oxidschicht auf der Stahloberfläche bilden soll, so muß die Sauerstoffkonzentration im Blei im Bereich von ca.  $6 \cdot 10^{-6}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  at% liegen, also ungefähr die Schnittmenge aus Tabelle 7. Der entsprechende Wertebereich bei 550 °C für das  $H_2/H_2O$  Verhältnis, den Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  und die Sauerstoffkonzentration im Blei  $c_O$  sind in Tabelle 8 angegeben.

$c_O$ , [at%]	$p_{O_2}$ , [bar]	$H_2/H_2O$
$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-26} - 2 \cdot 10^{-20}$	$1 - 10^{-3}$

Tabelle 8:  $H_2/H_2O$ -Verhältniss und  $p_{O_2}$  in der Gasatmosphäre mit entsprechender Gleichgewichtssauerstoffkonzentration  $c_O$  in flüssigem Pb bei 550 °C.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Sättigungslöslichkeit von Sauerstoff in Pb verringert sich das Sauerstoffpotential  $\mu_O$  bei konstanter Sauerstoffkonzentration mit wachsender Temperatur, während die freie Bildungsenergie der Oxide zunimmt (Abb. 48). Dieser Sachverhalt führt zu einer Beschränkung des maximalen Temperaturunterschieds  $\Delta T$  in einem Kreislauf. Berücksichtigt man ferner, daß  $c_O$  möglichst gering sein sollte, da die Oxidationsgeschwindigkeit von Stahl in Pb mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ebenfalls zunimmt (Abb. 2, Seite 10), so ergibt sich für einen Pb-Kreislauf ein maximales  $\Delta T$  von ca. 150 °C.

Diese Schwierigkeit ließe sich umgehen, wenn es gelingen würde, die schützende Oxidschicht durch selektive Oxidation der anderen, im Vergleich zu Fe unedleren, Stahllegierungselementen wie z. B.

Cr, Si, Al aufzubauen. Dadurch könnte man bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen größere Temperaturgradienten im Kreislauf realisieren.

### 7.2 Korrosionseinrichtung

Für die Durchführung der Auslagerungsexperimente im flüssigen Pb, wurde eine Korrosionseinrichtung aufgebaut, bei dem das Sauerstoffpotential im Blei nach dem oben beschriebenen Verfahren, über das  $H_2/H_2O$ -Verhältnis der Gasatmosphäre, kontrolliert wird. In Abb. 49 ist der schematische Versuchsaufbau dargestellt.

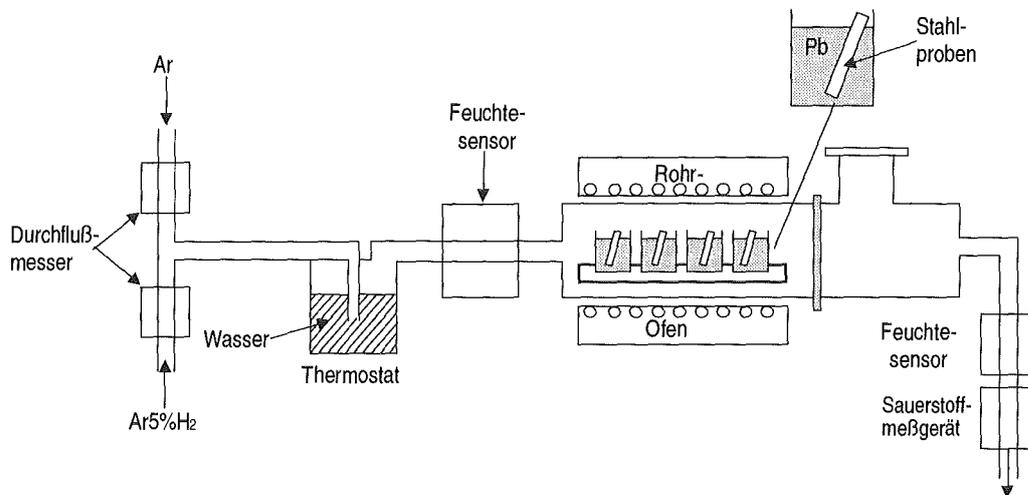


Abb. 49: Schematischer Aufbau der Korrosionseinrichtung für stagnierendes Blei.

Das Reaktionsgefäß besteht aus einem Quarzrohr, das sich in einem Rohrofen bei einer Temperatur von  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  befindet. Das Trägergas für die Gasatmosphäre ist Argon. Die Wasserstoffkonzentration der Gasatmosphäre wird über Durchflußmesser, durch Zumischung von  $\text{Ar}5\%\text{H}_2$  (Schweißargon), eingestellt. Der maximal mögliche Gehalt an  $\text{H}_2$  beträgt demnach  $5\%$ . Dem Gas wird der notwendige Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt) über Durchleiten des Gasmisches durch Wasser bei definierter Temperatur zugeführt. Die Wassertemperatur wird mit einem Thermostaten geregelt. Die Gasfeuchte wird vor und nach dem Ofen, anhand von Feuchtesensoren gemessen. Am Ende der Gasstrecke wird der Sauerstoffpartialdruck zusätzlich dedektiert.

Die Einstellungen für die Auslagerungsversuche sahen wie folgt aus: Das Verhältnis der Durchflußmenge von Ar zu  $\text{Ar}5\%\text{H}_2$  betrug  $200/16\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Der Wasserstoffpartialdruck beträgt damit  $4\text{ mbar}$ . Bei einer Wassertemperatur von  $7.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt der Wasserstoffpartialdruck  $10\text{ mbar}$  [67]. Daraus ergibt sich ein  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von  $0.4$ . Das entspricht bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  einem Sauerstoffpartialdruck von  $2 \cdot 10^{-25}\text{ bar}$  und damit einer Sauerstoffkonzentration in Pb von  $8 \cdot 10^{-6}\text{ at\%}$  (Abb. 48).

Das flüssige Blei befindet sich in 10 kleinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln, die jeweils mit 40 g hochreinem Pb (99.999 %) gefüllt sind. Jeder Tiegel kann eine Probe aufnehmen. Die Stahlproben haben eine Größe von 15 x 10 x 2 mm und tauchen ca. 10 mm tief in das flüssige Blei ein.

### 7.3 Ergebnisse der Auslagerungsversuche in Blei

Die maximale Auslagerungszeit in flüssigem Blei betrug 3000 h. Nach der Entnahme sind die Proben mit erstarrtem Pb benetzt. Um die Korrosionsschicht nicht zu verletzen, wird bei der Probenpräparation das anhaftende Blei auf den Proben belassen. Die Proben wurden senkrecht zur Oberfläche durchgeschnitten und der Querschliff mittels Lichtmikroskop und REM mit angeschlossenem EDX-System untersucht. Der SEC-Faktor (standardless element concentration) für den Sauerstoff wurde aus einer inversen ZAF-Korrektur ermittelt, die sich aus den Messungen an stöchiometrisch exakten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  Keramiken ergab.

Die Untersuchungen an den originalen und GESA behandelten Proben von OPTIFER IVc und 1.4970 Stahl wurden jeweils nach 800, 1500 und 3000 h Auslagerungszeit durchgeführt. Die Untersuchung der Proben, in die mit GESA Al einlegiert waren, erfolgte nach jeweils 800 und 1500 h.

Da sich die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen für die einzelnen Auslagerungszeiten nur in der Dicke der Oxidschicht, nicht aber in ihrem Aufbau unterscheiden (die Schichtdicke nimmt mit der Auslagerungszeit zu), werden hier nur die Ergebnisse nach der jeweiligen maximalen Auslagerungszeit vorgestellt. Im nächsten Kapitel werden dann die Oxidationsraten zusammenfassend diskutiert.

In Tabelle 9 sind die Probenbezeichnung, das Material, die Vorbehandlung und die maximale Auslagerungszeit eingetragen.

Material Daten			Max. Auslagerungszeit
Proben-Nr.	Typ	Vorbehandlung	$t_{\text{total}}$ [h]
F1	OPTIFER IVc	Original	3000
F2	"	GESA - behandelt	3000
F3	"	Al - legiert	1500
A1	1.4970	Original	3000
A2	"	GESA - behandelt	3000
A3	"	Al - legiert	1500

Tabelle 9: Materialien und Probenbezeichnung für die Auslagerungsversuche in Pb bei 550 °C und einer Sauerstoffkonzentration von  $8 \cdot 10^{-6}$  at%.

Die Struktur der Oxidschichten ist ebenfalls zeitaufgelöst mittels Röntgendiffraktometrie untersucht worden. Da es, wie bereits erwähnt, schwierig ist, das anhaftende Blei zu entfernen und das Blei aber eine Röntgenanalyse unmöglich macht, wurden parallel Auslagerungsversuche in der Gasatmo-

sphäre der Korrosionseinrichtung durchgeführt. Die Proben wurden dabei direkt neben die Bleibehälter gelegt. Die Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da die Proben nach der Auslagerung in der Gasatmosphäre exakt den gleichen Oxidschichtaufbau aufweisen wie diejenigen, die im Blei ausgelagert wurden. Der wesentliche Unterschied besteht nur in der Oxidationsrate, die in der Gasatmosphäre bei den OPTIFER IVc - Proben um einen Faktor 2-4 höher ist.

### 7.3.1 Korrosionsuntersuchungen an OPTIFER IVc

Der Querschliff der original OPTIFER IVc Stahlprobe F1 nach der Auslagerung in Blei ist in Abb. 50 dargestellt. Zusätzlich sind die Messungen der Konzentrationsverteilung als Funktion der Entfernung von der Originaloberfläche eingetragen. Die negativen Werte der Abszisse bedeuten demnach ein Oxidschichtwachstum nach außen und die positiven Werte ein Wachstum nach innen. Der Querschliff in Abb. 50 zeigt den typischen Korrosionsangriff, bestehend aus drei unterschiedlichen Lagen. Die oberste Oxidschichtlage besteht aus Magnetit ohne einen nennenswerten Anteil an Cr und endet an der ursprünglichen Oberfläche des Stahls. Es sieht sehr brüchig aus und ist teilweise abgeplatzt.

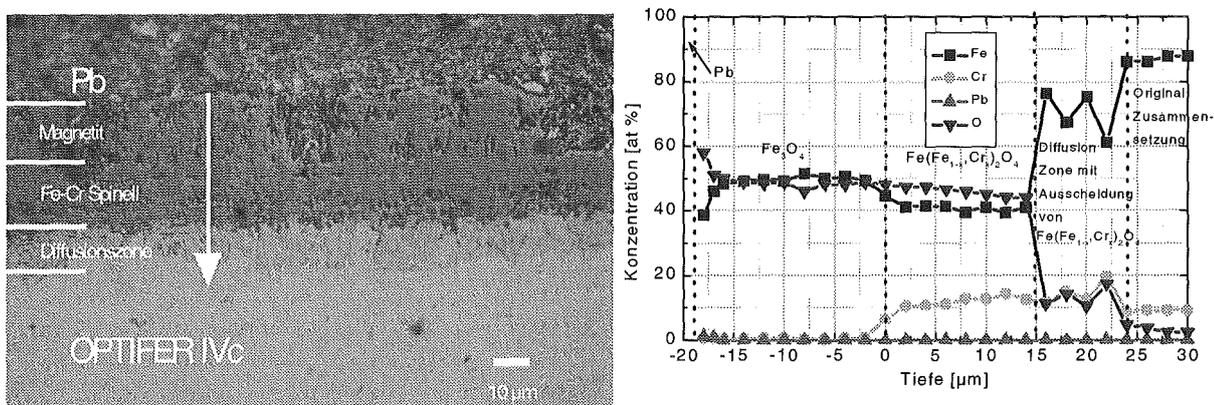


Abb. 50: Querschliff der original OPTIFER IVc Stahlprobe F1 und die Konzentrationsprofile nach 3000 h in flüssigem Blei bei 550 °C.

Die mittlere Zone besteht aus Fe-Cr Spinell, die vor allem im unteren Bereich von einem Porengürtel durchzogen ist. An manchen Stellen ist ebenfalls ein Abplatzen der Spinellschicht beobachtbar (hier nicht sichtbar). Als dritte Zone, unterhalb der Spinellzone, läßt sich eine weitere Schicht erkennen, die hier als Diffusionszone bezeichnet wird und durch den über Diffusion in die Kristallmatrix und entlang der Korngrenzen einwandernden Sauerstoff entsteht.

Die Konzentrationsprofile in Abb. 50 spiegeln ebenfalls den schichtartigen Aufbau der Oxidschicht wider. Aus den Konzentrationsprofilen folgt, daß sowohl die Magnetit- als auch die Spinellschicht unterstöchiometrisch sind. Für das Sauerstoff/Metall-Verhältnis (O/M) der Oxidbildner Fe ergibt

sich 1 statt 1.33 (4O/3M). Nur direkt an der Oberfläche der Magnetitschicht ist die Sauerstoffkonzentration etwas höher und es wird ein O/M-Verhältnis von 1.3 erreicht. Die O-Konzentration in der Diffusionszone beträgt nur 20 % der Konzentration der beiden oberen Lagen. Die Sauerstoffkonzentration schwankt in diesem Gebiet, wobei die lokalen Maxima auf die beginnende Ausscheidungen von Cr-Fe-Spinell entlang der Korngrenzen hindeuten.

In der Spinellschicht ist der Cr-Gehalt im Vergleich zum Ausgangsmaterial erhöht. Dabei handelt es sich nicht um eine Cr-Einwanderung, sondern um eine Abreicherung von Fe, das zur Bildung der Magnetitschicht aus diesem Bereich nach außen diffundiert.

Die Probe F2, die vor der Auslagerung GESA-behandelt wurde, zeigt im wesentlichen die gleiche Oxidschichtbildung wie Probe F1 (Abb. 51).

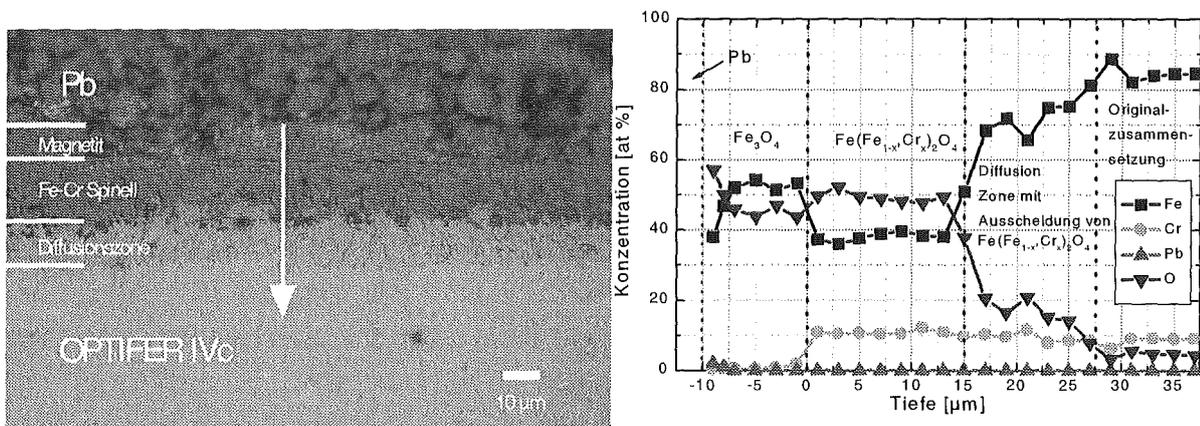


Abb. 51: Querschliff der GESA-behandelten OPTIFER IVc Probe F2 und die entsprechenden Konzentrationsprofile nach 3000 h in flüssigem Blei bei 550 °C.

Der Unterschied besteht nur in einer dünneren und etwas kompakteren Magnetitschicht, die aber ebenfalls teilweise abplatzt. Desweiteren ist die Spinellzone über den gesamten Probenquerschnitt erhalten und die Diffusionszone regelmäßiger und von konstanter Dicke.

Ein wesentlich unterschiedliches Korrosionsverhalten ist an Proben zu beobachten, in die an der Oberfläche Al einlegiert wurde. Um den Einfluß der Oberflächenlegierungsbildung mit Al zu demonstrieren, wurde die Legierungsbildung nur auf einer Hälfte der Probe F3 durchgeführt. Hierzu wurde, vor dem Umschmelzen, nur die Hälfte der Probenoberfläche mit einer 18 µm dicken Al-Folie belegt. Auf dem Al-legierten Teil der Probe ist nach 1500 h Auslagerungszeit in flüssigem Blei kein Korrosionsangriff wahrnehmbar, während die andere Hälfte die bisher beobachteten Korrosionsphänomene zeigt. (Abb. 52).

Aus den Konzentrationsprofilen der Abb. 52 läßt sich keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Blei oder dem im Blei gelösten Sauerstoff mit dem legierten Teil der Probe entnehmen.

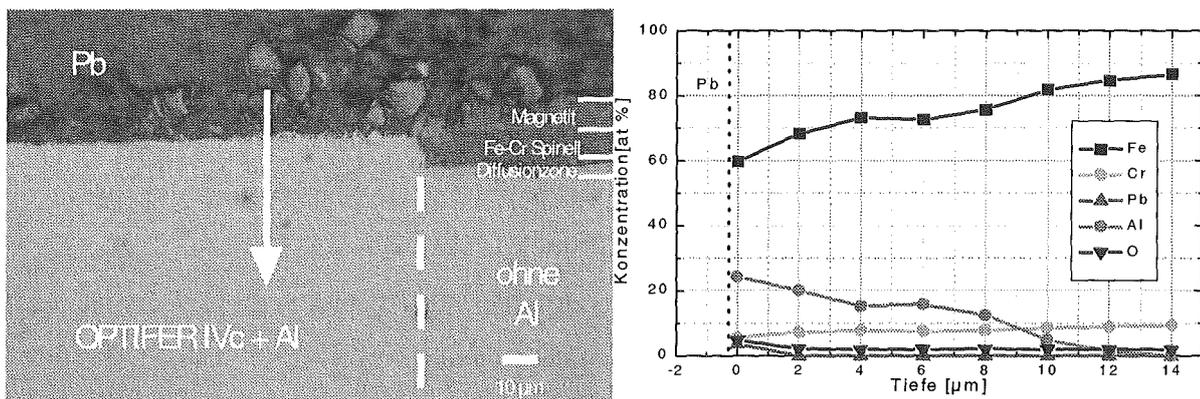


Abb. 52: Querschliff der mittels GESA Al-legierten OPTIFER IVc Probe F3 und die entsprechenden Konzentrationsprofile nach 1500 h in flüssigem Blei bei 550 °C. Der rechte Teil der Probe ist nicht Al-legiert.

Der Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente entspricht dem Verlauf vor der Auslagerung. Nur der rechte unlegierte Teil der Probe zeigt eine Oxidhaut, die den gleichen schichtartigen Aufbau der Proben F1 und F2 entspricht. Die Oxidschichten sind dünner als bei F1 und F2, da hier nur die halbe Auslagerungszeit verstrichen ist. Aus dem Querschliff von F3 ist offensichtlich, daß die Spinellzone direkt an der ursprünglichen Probenoberfläche endet.

Wie bereits oben erwähnt, wurden für die Röntgendiffraktometrie auch Proben in der Gasatmosphäre der Korrosionseinrichtung ausgelagert. Der Querschliff einer solchen unbehandelten OPTIFER IVc Stahlprobe, nach einer Auslagerung von 500 h, ist mit den zugehörigen Konzentrationsprofilen in Abb. 53 wiedergegeben.

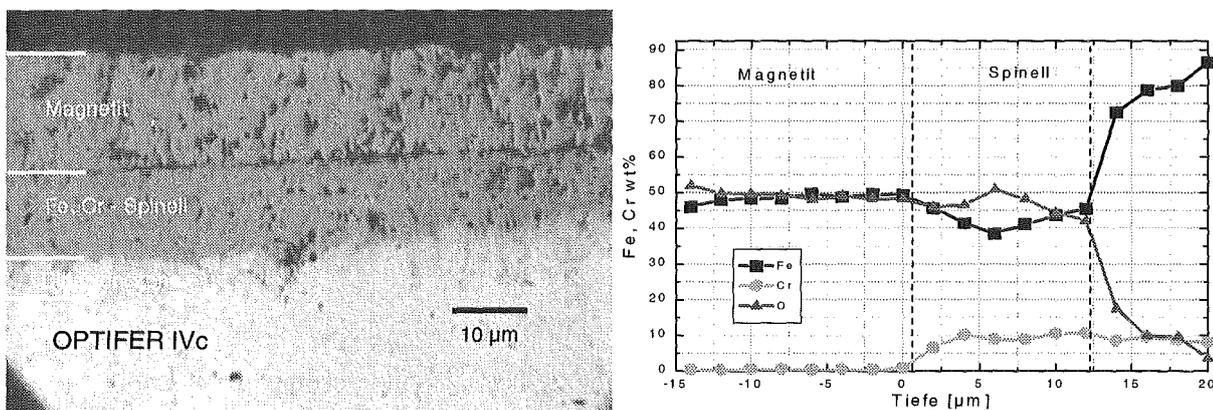
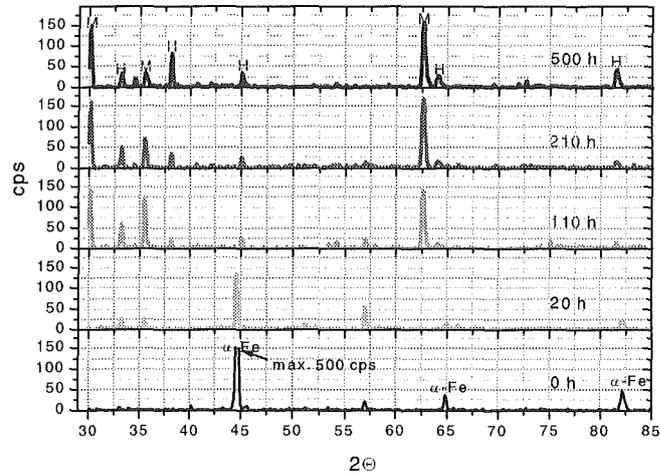


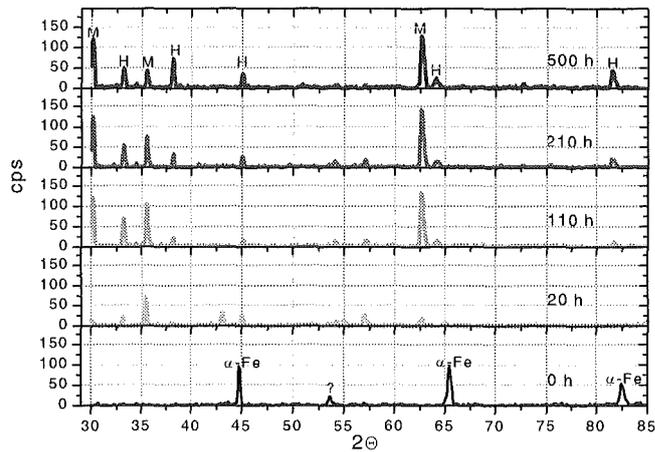
Abb. 53: Querschliff und Konzentrationsprofile von OPTIFER IVc nach Auslagerung in der Gasatmosphäre des Teststandes bei 550 °C und einem  $H_2/H_2O$  Verhältnis von 0,4 nach 500 h

Die Konzentrationsprofile und der schichtartige Aufbau der Oxidlagen unterscheiden sich nicht von den in Blei ausgelagerten Proben. Der Unterschied liegt nur in der viel höheren Oxidationsrate, die bereits nach 500 h in der Gasatmosphäre Schichtdicken aufweist, die vergleichbar mit denen nach einer Auslagerung von 3000 h in Blei sind (vergl. Abb. 50). Die Ergebnisse der Untersuchungen zur

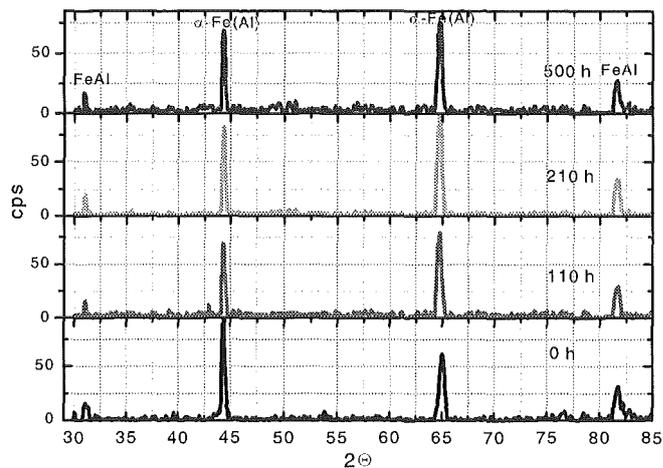
Oberflächenstruktur der Oxidschichten mittels Röntgendiffraktometrie an den Proben F1-F2, nach der Auslagerung in der Gasatmosphäre der Korrosionstesteinrichtung, sind in Abb. 54a-c dargestellt.



(a) original OPTIFER IVc (F1)



(b) GESA-behandelt (F2)



(c) GESA + Al legiert (F3)

Abb. 54: Diffraktometraufnahmen von OPTIFER IVc nach Oxidation in der Gasatmosphäre der Korrosionstesteinrichtung für verschiedene Auslagerungszeiten bei 550 °C und einem  $H_2/H_2O$ -Verhältnis von 0.4; (a) F1 original OPTIFER IVc, (b) F2 GESA-behandelt, (c) F3 Al-legiert

Die Abb. 54a zeigt das Ergebnis für Probe F1, deren Oberfläche nicht behandelt wurde. Bereits nach einer Auslagerungszeit von 20 h sind, neben den zum Teil noch schwach vorhandenen  $\alpha$ -Fe Peaks, schon deutliche Reflexe der sich bildenden Oxide zu sehen. Nach 110 h ist die Oxidschicht bereits so dick, daß die  $\alpha$ -Fe Peaks vollständig verschwinden. Es sind nur noch Magnetitreflexe vorhanden die mit 'M' markiert sind. Allerdings liegen die Reflexe des  $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ -Spinells so nahe bei denen von Magnetit, daß eine Unterscheidung nicht möglich ist. Sie können jedoch aufgrund der Konzentrationsmessungen, die nur  $<2$  at% Cr ergeben, ausgeschlossen werden.

Die Intensitätsänderung der Magnetitreflexe mit der Zeit, deuten auf eine Umorientierung der Kristalle während des Oxidschichtwachstums hin. Das Oxid wächst gerichtet auf, was aus der hohen Intensität der beiden Nebenpeaks von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei  $30^\circ$  (220) und  $62.5^\circ$  (440) folgt (JCPDS 19-629). Neben den Magnetitreflexen treten noch andere Peaks auf, die mit 'H' für Hämatit markiert werden, da sie nur den Daten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  zugeordnet werden können (JCPDS 34-140 und 2-1357). Die Intensität dieser Peaks nimmt stetig mit der Zeit zu, was auf eine Zunahme dieser Phase an der Oberfläche der Magnetitschicht mit zunehmender Zeit hindeutet.

Die Röntgendiffraktometrie an der mit GESA an der Oberfläche umgeschmolzenen Probe F2 zeigt im wesentlichen den gleichen Sachverhalt wie an der Probe F1 (Abb. 54b). Unterschiede gibt es für die Struktur des Startmaterials bei 0 h, bei dem die Auswirkungen der bereits in Kapitel 6.2 besprochene Umstrukturierung sichtbar ist, und auch in der höheren Oxidationsrate am Anfang. Bereits nach 20 h Oxidation sind hier keine Metallpeaks ( $\alpha$ -Fe) sichtbar. Das heißt, daß die GESA-Behandlung die Oxidbildung an der Metalloberfläche beschleunigt.

Ein komplett anderes Bild zeigt sich bei der Al-legierten Probe F3 (Abb. 54c). Selbst nach 500 h Oxidation treten keine Magnetit, Spinell oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Reflexe auf. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht ist offenbar zu dünn um klare Reflexe zu erzeugen. Die Intensität der Metallpeaks wird nicht geschwächt. Die einzige Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand, ist eine Verschiebung der Intensitäten zwischen den beiden  $\alpha$ -Fe(Al)-Peaks. Das deutet auf eine thermisch bedingte Umstrukturierung hin.

### 7.3.2 Korrosionsuntersuchungen an 1.4970

Der prinzipielle Aufbau der Oxidschicht an der Oberfläche einer nicht behandelten 1.4970 Stahlprobe A1 ist ähnlich wie bei OPTIFER IVc, mit Schichten aus Magnetit, Spinell und einer Diffusionszone unterhalb des Spinells (Abb. 55).

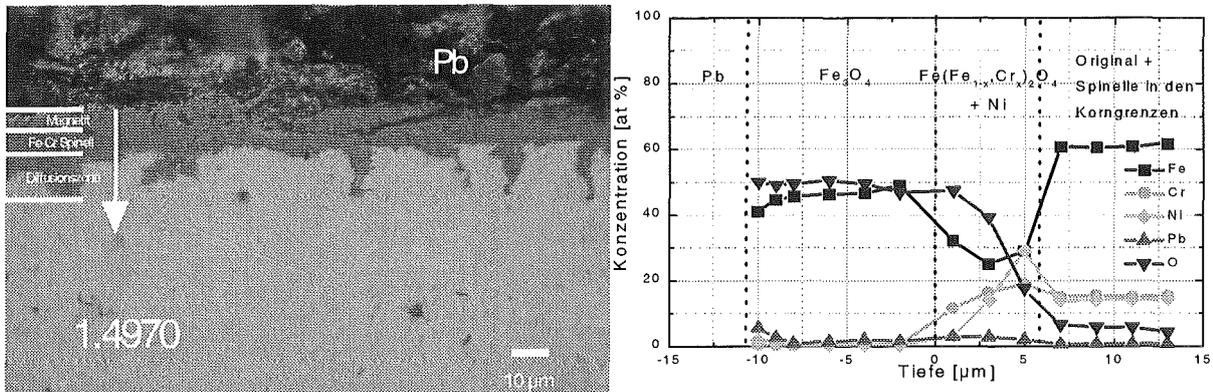


Abb. 55: Querschliff der original 1.4970 Probe A1 und die entsprechenden Konzentrationsprofile nach 3000 h in flüssigem Blei bei 550 °C.

Insgesamt sind die Oxidschichten viel dünner als bei OPTIFER IVc. So ist im Vergleich zu OPTIFER IVc die Magnetitschicht nur halb so dick und die Spinellzone um rund einen Faktor 2.5 dünner. Im Gegensatz zu OPTIFER IVc enthält aber das Magnetit und das Fe-Cr Spinell Bleieinschlüsse, wie auch aus der Erhöhung der Pb-Konzentration in diesen Bereichen zu erkennen ist. Der Sauerstoff dringt entlang der Korngrenzen bis zu 20 µm tief in die Metallmatrix ein (Abb. 55). Bemerkenswert ist die starke Abreicherung von Ni in der Spinellzone, die bereits nach 800 h beobachtet wird und sich dann aber mit der Zeit nicht merklich ändert. Der mittlere Pb-Gehalt in der Magnetitschicht ist 1.5 at% und in der Spinellschicht ca. 3 at%.

Wegen der Korrelation zwischen Abnahme des Sauerstoffgehalts und Zunahme der Ni-Konzentration wird angenommen, daß das Ni metallisch vorliegt. Ein weiteres Indiz, das diesen Sachverhalt erhärtet, ist die Tatsache, daß das Sauerstoffpotential im Blei so eingestellt wurde, daß die Bildungsenergie von NiO nicht erreicht wird (Abb. 48).

Die mit der GESA an der Oberfläche umgeschmolzene Stahlprobe 1.4970 (A2), zeigt zunächst grundsätzlich den gleichen Sachverhalt wie die Probe A1 (Abb. 56).

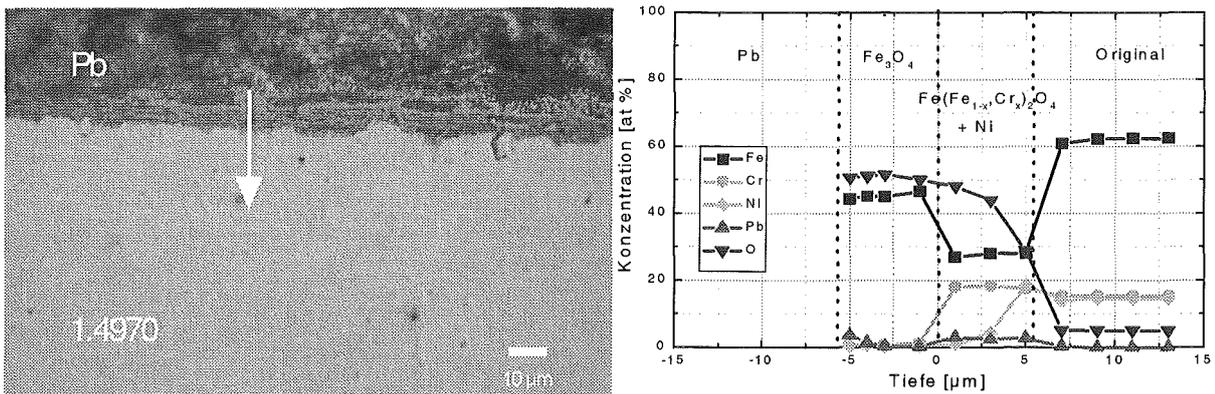


Abb. 56: Querschliff der GESA-behandelten 1.4970 Probe A2 und die entsprechenden Konzentrationsprofile nach 3000 h in flüssigem Blei bei 550 °C.

Im Vergleich zur Probe A1 scheint aber die Magnetitschicht kleiner zu sein. Sie ist auch über weite Bereiche abgeplatzt. In Abb. 56 ist nur ein Fragment der Magnetitschicht zu sehen. Die Spinellzone ist stark im Ni abgereichert und enthält ebenfalls Bleieinschlüsse, wobei die mittlere Konzentration von Pb rund 2.5 at% beträgt.

Der wesentliche Unterschied zwischen Probe A2 und A1 besteht darin, daß die starke Korngrenzenpenetration des Sauerstoffs bei der behandelten Probe A2 vollständig unterdrückt wird.

Bei der Al-legierten Probe A3, läßt sich in gleicher Weise wie bei der OPTIFER IVc - Probe F3, weder aus den Konzentrationsprofilen, noch anhand des Querschliffs irgendein Korrosionsangriff erkennen (Abb. 57).

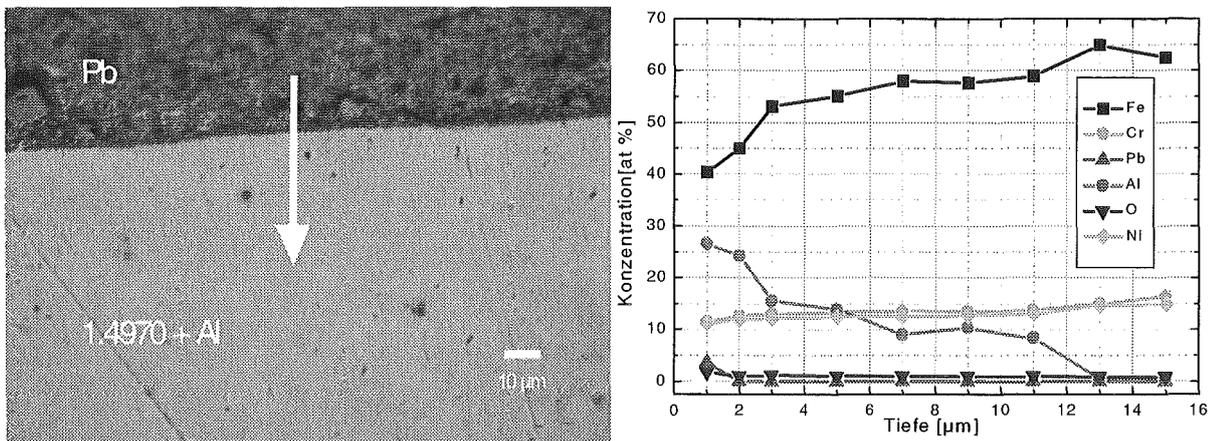


Abb. 57: Al-legierte 1.4970 Probe A3 nach 1500 h in flüssigem Blei bei 550 °C.

Es ist, weder eine Sauerstoffpenetration von der Oberfläche zu sehen, noch ist eine Ni-Abreicherung feststellbar.

Ein Teil der austenitischen Proben A1 bis A2 wurden ebenfalls, um geeignete Proben für die Diffraktometeranalyse zu erhalten, durch Auslagerung in der Ofenatmosphäre oxidiert. In Abb. 58 ist

der Querschliff der 1.4970 Probe A1 für verschiedene Auslagerungszeiten in der Gasatmosphäre dargestellt.

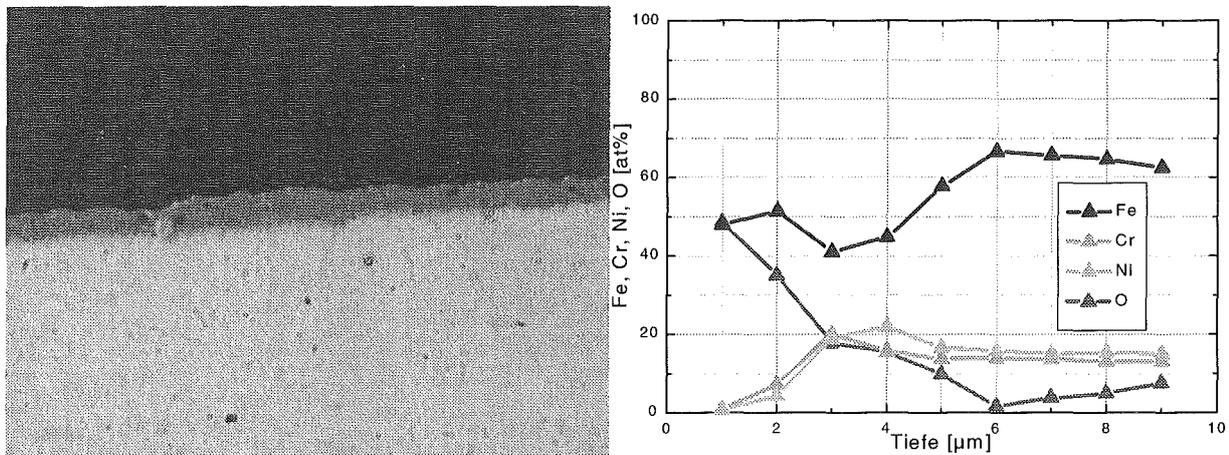


Abb. 58: Querschliff und Konzentrationsprofile der Originalprobe 1.4970 (A1) nach Auslagerung in der Gasatmosphäre des Teststandes bei 550 °C und einem H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Verhältnis von 0,4 nach 500 h

Im Gegensatz zu OPTIFER IVc ist der Austenit in der Gasatmosphäre viel oxidationsbeständiger (Abb. 58). Die Oxidschichten sind sehr dünn und betragen nur maximal 4-5 μm, und sind damit um rund einen Faktor 6 kleiner als die der entsprechenden OPTIFER IVc Probe in Abb. 53. Die scheinbare Anreicherung von Ni und Cr ist wiederum eine Folge der Abreicherung von Fe für die Magnetschichtbildung an der Oberfläche der Probe. Vergleicht man die unbehandelte Probe A1 mit der GESA behandelten Probe A2, so zeigt sich ein Unterschied darin, daß die Zunderschicht der Probe A1 teilweise von Bereichen unterbrochen ist, die keinen Oxidationsangriff aufweisen, während die Probe A2 eine geschlossene Zunderschicht aufweist. Dabei ist die Dicke und Zusammensetzung der Zunderschicht bei beiden Proben in etwa gleich.

In Abb. 59a-c sind die Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Proben A1 bis A3 dargestellt.

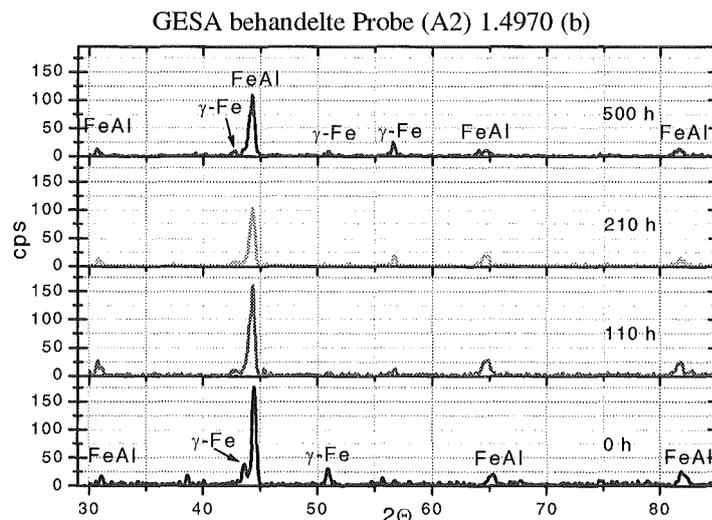
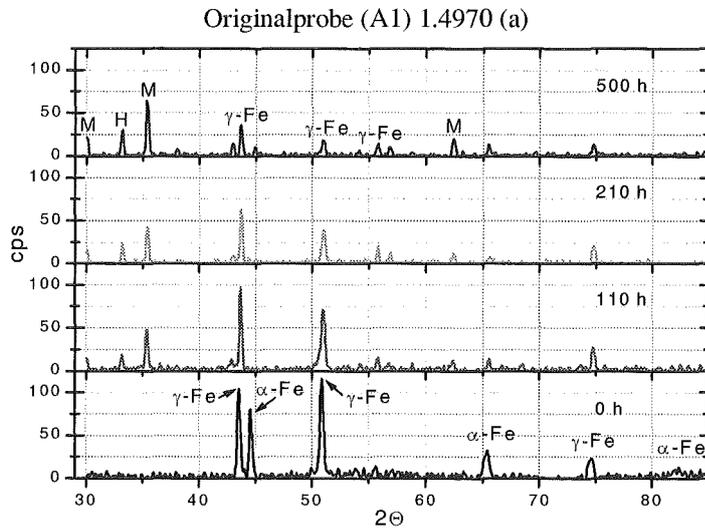
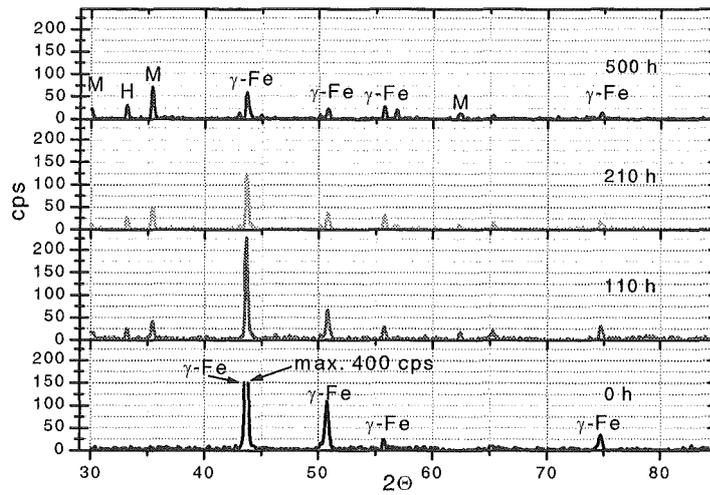


Abb. 59: Diffraktometeraufnahmen von 1.4970 nach Oxidation in der Gasatmosphäre der Korrosionseinrichtung für verschiedene Auslagerungszeiten bei 550 °C und einem  $H_2/H_2O$ -Verhältnis von 0,4; (a) A1 original 1.4970, (b) A2 GESA-behandelt, (c) A3 Al-legiert

Aus den Röntgenreflexen für die Probe A1 läßt sich das Wachstum der Oxidschicht erkennen (Abb. 59a). Während die Oxidpeaks, mit M und H bezeichnet, mit der Auslagerungszeit zunehmen, nimmt in gleichen Maße die Intensität der Metallpeaks ( $\gamma$ -Fe) ab. Neben den 3 Magnetitpeaks ist nur ein einziger Hämatitpeak wahrnehmbar. Die bessere Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu OPTIFER IVc, läßt sich auch daraus entnehmen, daß noch nach 500 h Auslagerungszeit alle  $\gamma$ -Fe-Reflexe sichtbar sind. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Magnetitpeaks entsprechen mit 30/100/20 ( $30^\circ/35,6^\circ/62,2^\circ$ ) in etwa den Literaturwerten von Magnetit (JCPDS 19-629).

Bezüglich der Struktur der Oxidschicht zeigt die GESA-behandelte Probe A2 den gleichen Befund wie Probe A1 (Abb. 59b). Der Unterschied ergibt sich vor allem wiederum in der Startphase (0 h). Die Aufspaltung der ursprünglich einphasigen Legierung in  $\gamma$ -Fe und  $\alpha$ -Fe geht nach der Auslagerung in der Gasatmosphäre verloren. Nach 110 h sind nur noch  $\gamma$ -Fe Reflexe sichtbar. Aus den Intensitätsverhältnis bei  $42^\circ/51^\circ$  sieht man zwar, daß nach 110 h die Struktur noch gerichtet ist, doch nimmt dieser Effekt mit zunehmender Auslagerungszeit immer mehr ab.

Bei der Al-legierten Probe A3 sind wiederum keine Oxidreflexe vorhanden (Abb. 59c). Die ursprüngliche Phasenstruktur aus  $\gamma$ -Fe, und FeAl bleibt über die gesamte Auslagerungszeit vorhanden. Im Gegensatz zur Struktur bei 0 h Oxidation ist eine leichte Verschiebung der einzelnen Peaks nach links feststellbar. Dies wird auf den thermischen Abbau von Zugspannungen, die durch das schnelle Erstarren nach dem GESA-Prozeß induziert werden, zurückgeführt.

Abschließend sind in Tabelle 10 die Ergebnisse bezüglich der mittleren Dicke der Oxidschichten nach den Auslagerungsversuche in flüssigem Blei, für die einzelnen Proben F1-F3 und A1-A3, aufgelistet.

Materialdaten			Versuchsdaten			
Proben-Nr.	Typ	Vorbehandlung	$t_{\text{tot}}$ [h]	Mag. Schicht [ $\mu\text{m}$ ]	Sp. Zone [ $\mu\text{m}$ ]	Diff. Zone [ $\mu\text{m}$ ]
F1	OPTIFER IVc	Original	3000	20	15	10
F2		GESA-behandelt	3000	16	15	8
F3		Al - legiert	1500	keine	keine	keine
A1	1.4970	Original	3000	10	6	12 <sup>(1)</sup>
A2		GESA-behandelt	3000	6	6	3 <sup>(1)</sup>
A3		Al - legiert	1500	keine	keine	keine

$t_{\text{tot}}$  = Max. Auslagerungszeit, Mag. = Magnetit; Sp. = Fe ( $\text{Fe, Cr}$ )<sub>2</sub> O<sub>4</sub>; Diff. = Diffusion; (1) einschl. Korngrenzendiffusion

Tabelle 10: Oxidschichtdicken der einzelnen Proben nach der Auslagerung in flüssigem Pb.

## 8 Diskussion und Zusammenfassung

### 8.1 Einfluß der vom Werkstück reflektierten Elektronen

Die theoretischen Untersuchungen zeigen, daß bei Anwesenheit eines Magnetfeldes, der Einfluß der vom Target reflektierten Elektronen nicht vernachlässigt werden darf. Der zusätzliche Raumladungsanteil der Rückstreuelektronen im Beschleunigungsspalt führt zu einer Reduzierung der Entladestromdichte. Die Größe dieses zusätzlichen Raumladungsanteils wird von der Ordnungszahl des Targetmaterials festgelegt. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß bei Anwesenheit eines Magnetfeldes die Child-Langmuir-Gleichung (2, 3) um einen Faktor erweitert werden muß, der die material-spezifischen Eigenschaften des rückstreuenden Werkstoffs beinhaltet. Für die Praxis bedeutet das, daß z. B. bereits bei der Projektierung einer Elektronenstrahlanlage der Einfluß der reflektierten Elektronen berücksichtigt werden muß, da sonst der tatsächliche Entladestrom um diesen Faktor niedriger ausfallen wird.

Die experimentellen Untersuchungen an der GESA-Anlage bestätigen den Einfluß der reflektierten Elektronen (Abb. 26). Für den GESA-Umschmelzprozeß resultieren daraus weitreichende Konsequenzen. So steht z. B. für die Behandlung von Wolfram 70 % weniger Energie zur Verfügung, als zur Behandlung von Graphit.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß durch den Einfluß der vom Werkstoff rückgestreuten Elektronen, nicht nur die vom Werkstoff absorbierte Energiemenge (Stromdichte), sondern auch die Verteilung dieser Energiemenge im Werkstoff (Depositionsprofil), von der Ordnungszahl des Werkstoffs abhängt.

Durch die mehrmalige Reflexion der Rückstreuelektronen zwischen dem Target und dem elektrischen Feld des Beschleunigers, transformiert der ursprünglich monoenergetische Elektronenstrahl in einen polyenergetischen Strahl. Wegen der Abhängigkeit der Reichweite von der Energie der Elektronen, ändert sich dadurch auch das Depositionsprofil im Werkstoff (Abb. 30). Mit steigender Ordnungszahl wird ein immer größer werdender Anteil der Energie in den oberflächennahen Bereich deponiert (Abb. 30). Ein derartiges Energiedepositionsprofil führt zu einer höheren Verdampfungsrate an der Oberfläche, zu einem starken Temperaturgradienten in der Schmelzschicht und zu einer Reduzierung der Schmelztiefe.

Die experimentellen Untersuchungen an dünnen Al-Folien, mit und ohne externes Magnetfeld, bestätigen die Änderung des Depositionsprofils durch den Einfluß des externen Magnetfelds

## 8.2 Umschmelzung und Legierungsbildung

Die hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen dringen, bei einer Energie von 120 keV, 25  $\mu\text{m}$  tief in die Oberfläche ein. Die deponierte Energie reicht aus um diese Schicht zu schmelzen. Die erzeugte Schmelze existiert je nach Pulsdauer zwischen 50 und 300  $\mu\text{s}$  und erstarrt sehr schnell mit Kühlraten von bis zu  $10^7$  K/s. Dabei entsteht eine sehr feinkristalline Struktur, mit charakteristischen Abmessungen von unter 1  $\mu\text{m}$ . Das sind günstige Voraussetzungen für hohe Korrosionsbeständigkeit und stabile Oxidschichten [49]. Deshalb bietet sich das GESA-Verfahren für die Korrosionsbeständigkeit von Stählen an.

Beide Stähle OPTIFER IVc und 1.4970 erstarren relativ zur Oberfläche mit einer bevorzugten Ausrichtung zu der (200)-Ebene parallel zur Oberfläche. Der (200)-Röntgenreflex ist deshalb bei den umgeschmolzenen Proben stark ausgeprägt. Wegen den Spannungen, die beim Erstarren auftreten zeigen die Reflexe eine schwache Verschiebung zu höheren Winkeln.

Der Gedanke liegt nahe, beim Umschmelzen der Oberfläche, zusätzliche Komponenten in die Schmelzschicht einzulegieren. Das wurde in dieser Arbeit mit Auflegen von Al-Folien verwirklicht. Aluminium als Legierungselement an der Oberfläche bewirkt bekanntermaßen die Ausbildung stabiler Oxidschichten, die korrosionshemmend sind. Die Experimente mit verschiedenen dicken Al-Folien zeigen, daß die erforderlichen hohen Al-Konzentrationen mit 18- $\mu\text{m}$  Folien erreicht werden, die auf dem Markt billig zu erwerben sind. Mit diesen Folien wurden Konzentrationen mit einem Elektronenpuls von bis zu 30 at% einlegiert. Im Vergleich dazu kann mit einer 5 $\mu\text{m}$  dicken Folie nur eine Konzentration von maximal 2 at% erreicht werden. Das liegt daran, daß über 95% der Folie bei dem Prozeß verdampft.

Die typische Konzentrationsverteilung, unter Anwendung nur eines Elektronenpulses, ist gekennzeichnet durch eine höhere Konzentration an der Oberfläche und einen nahezu konstanten Bereich über fast die gesamte erstarrte Schmelzzone von 10-15  $\mu\text{m}$ , in Abhängigkeit von der Pulsdauer. Aus der beschriebenen Konzentrationsverteilung geht hervor, daß es sich nicht um einen diffusionskontrollierten Legierungsprozeß handelt.

Die Verteilung des Aluminiums erfolgt über eine konvektive Bewegung der Schmelze. Die Zeit, die für die Einstellung eines nahezu konstanten Al-Konzentrationsprofils benötigt wird, ergibt sich aus Abb. 60. Das Diagramm zeigt die erforderliche Zeit für die Einstellung einer homogenen Al-Konzentration über eine Tiefe von 10  $\mu\text{m}$  als Funktion des Al-Diffusionskoeffizienten in flüssigem Eisen.

Laut [68] beträgt der Al-Diffusionskoeffizient in Fe bei 1700 °C  $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die erforderliche Homogenisierungszeit ist größer als  $10^4 \mu\text{s}$ . Für die Homogenisierung während der Lebensdauer der Fe-Schmelze von  $40 \mu\text{s}$  wäre ein Diffusionskoeffizient von  $10^{-2}$  erforderlich.

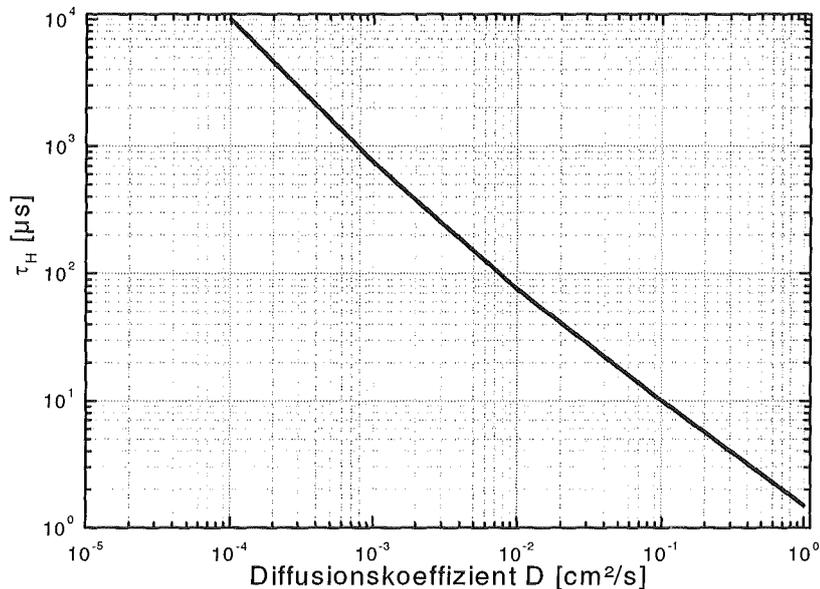


Abb. 60: Homogenisierungszeit für die Einstellung eines homogenen diffusionskontrollierten Al Konzentrationsprofils über eine Tiefe von  $10 \mu\text{m}$  als Funktion des Al-Diffusionskoeffizienten in flüssigem Fe.

Modellrechnungen und Experimente [69, 70, 71] zum Einlegieren von Cr in Fe mit dem Laserverfahren ergeben, daß der Massenstrom des Legierungselements sich in der Fe-Schmelze mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von m/s bewegt. Zwei Bedingungen müssen hierzu allerdings erfüllt sein: zum einen eine laterale Schwankung in der Oberflächenspannung und zum anderen ein Temperaturgradient über der Schmelze. Letztere Bedingung ist hier wegen des Depositionsprofils erfüllt (Tabelle 6). Über die Größe der Oberflächenspannungsschwankungen sind Aussagen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Die angeätzten Querschliffe der Legierungsproben (Abb. 42, Abb. 43) zeigen, daß Massenströme in der Schmelze auftreten. Die Profile, die beim Ätzen entstehen, entsprechen Schichten unterschiedlicher Al-Konzentration, die beim Erstarren der bewegten Schmelze eingefroren wurden. Wenn man eine Schicht mit dieser Struktur mehrmals umschmilzt, verschwinden die Konzentrationsschwankungen. Diese Schwankungen in der Al-Konzentration haben keinen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit, deshalb ist für eine technische Anwendung das Einlegieren mit einem einzigen Elektronenstrahlpuls ausreichend.

### 8.3 Korrosionsexperimente in flüssigem Pb

Die Korrosionstests an OPTIFER IVc und 1.4970 Stahlproben zeigen, daß das Verhalten dieser Materialien in flüssigem Blei durch die Bearbeitung der Oberfläche mit hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen (GESA-Verfahren) beeinflußt werden kann. Generell sind die Oxidschichten, die sich im Blei unter Sauerstoffkontrolle entwickeln auf OPTIFER IVc dicker im Vergleich zu denjenigen auf 1.4970 Stahl. Diese Schichten schützen zwar vor dem Lösungsangriff des Bleis, dürfen jedoch nicht zu schnell wachsen, damit die Festigkeit des Stahls nicht durch den fortschreitenden oxidativen Angriff geschwächt wird. Kein sichtbarer Angriff ist an den Proben der beiden Stähle zu beobachten, in der mit dem GESA-Verfahren Aluminium an der Oberfläche einlegiert wurde.

An den Stahlproben, die im originalen Zustand belassen oder ohne Zusatz von Aluminium umgeschmolzen wurden, ist in allen Fällen die gleiche Anordnung von Oxidschichten zu beobachten. Es entwickeln sich drei unterschiedliche Oxidationszonen, die schematisch in Abb. 61 dargestellt sind. Die oberste Deckschicht wächst über der ursprünglichen Oberfläche und besteht aus Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Darunter, von der ursprünglichen Oberfläche nach innen wachsend, liegt die Spinellschicht aus  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}_x\text{Cr}^{3+}_{1-x})_2\text{O}_4$ , die in einem Porengürtel endet. Unter dem Porengürtel beginnt die Diffusionszone, in der Sauerstoff über die Kristallmatrix oder über Korngrenzen in den Stahl vordringt. Aus den Konzentrationsmessungen nach den Korrosionstests ergibt sich für den Anteil x des Chroms in der Spinellschicht ein Wert von 0,3 bei OPTIFER IVc und von 0,6 bei 1.4970 Stahl.

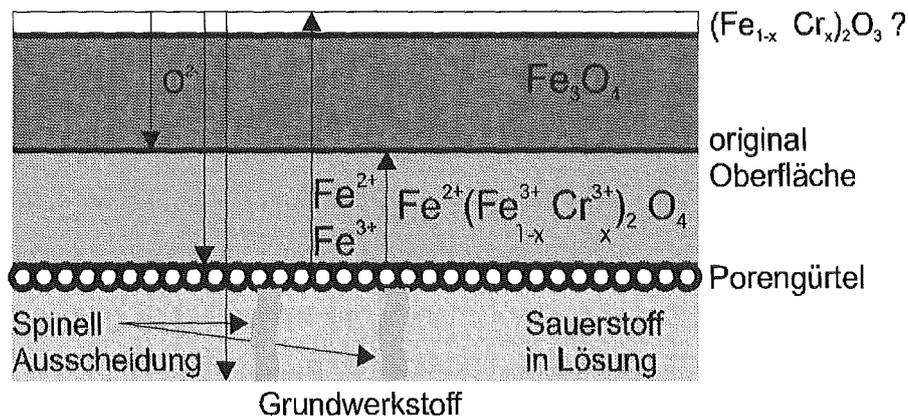


Abb. 61: Schema der Oxidationszonen und Ionenmigration

Die beobachtete Oxidschichtstruktur ist in Übereinstimmung mit Beschreibungen von Hauffe [34] und Talbot [35], für Stähle, die unter 570 °C an Luft oxidiert wurden. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten in flüssigem Blei mit  $8 \cdot 10^{-6}$  at% Sauerstoff unterscheiden sich nur darin, daß die Magnetitdeckschicht weniger als 2 at% Cr enthält. Das stimmt aber mit Untersuchungen von Whittle und Wood [38] an Eisen-Chrom Legierungen mit weniger als 18 at% Cr überein, die allerdings auch an Luft oxidiert wurden. Alle an Luft oxidierten Stähle weisen über der Ma-

gnetitschicht eine dünne Hämatitschicht ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf. Die Röntgenanalyse dieser Arbeit ergibt ebenfalls Reflexe, die nur Hämatit zuzuordnen sind und dem Konzentrationsanstieg des Sauerstoffs an der Oberfläche erklären könnten. Wegen der freien Bildungsenthalpie für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die über der von  $\text{PbO}$  liegt kann Hämatit jedoch in Blei mit  $8 \cdot 10^{-6}$  at% Sauerstoff nicht stabil sein, allenfalls als  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ . Ob dazu jedoch schon  $< 2$  % Cr ausreichen kann hier wegen fehlender Daten in der Literatur nicht beantwortet werden.

Entsprechend den in [34, 35] beschriebenen Oxidationsmechanismen kann sowohl Anionen- als auch Kationendiffusion für die Bildung der Oxidschichten verantwortlich gemacht werden. Sauerstoff dringt in die Oberfläche ein und reagiert mit Fe und Cr zum Spinell, das nach innen wächst [72]. Fe-Ionen wandern zur Oberfläche oxidieren und bilden von dort aus die Magnetitdeckschicht, die nach außen wächst. Diese Schicht beginnt exakt an der ursprünglichen Oberfläche und enthält nicht mehr als 1-2 % Cr. Sauerstoff wandert durch die Magnetitschicht und speist das Wachstum der Spinellschicht, der Diffusionszone und des Magnetits an der Grenzfläche Spinell/Magnetit. Andererseits wandern Fe-Ionen durch die Magnetitschicht zur Grenzfläche Magnetit/Blei und tragen dort zur Magnetitbildung bei. Auf diese Weise wächst die Magnetitschicht von 2 Seiten, innen und außen, wie in Abb. 61 angedeutet.

Es konnte gezeigt werden, daß es keine prinzipiellen Unterschiede zwischen der Oxidschichten der beiden Stähle in Luft und in Blei bei 550 °C gibt, wenn das Sauerstoffpotential in beiden Medien durch ein  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,4 (entsprechend  $8 \cdot 10^{-6}$  at% Sauerstoff) eingestellt wird. Verschieden sind nur die Wachstumsraten der Magnetit- und Spinellzonen und allerdings auch die Anreicherung von Ni in der Spinellzone des 1.4970 Stahls, die zu Beginn der Auslagerung im flüssigen Blei stattfindet. Das Verhalten von 1.4970 Stahl in flüssigen Blei unterscheidet sich wesentlich von dem des OPTIFER IVc, auch wenn die Schichtstruktur die gleiche ist. Die Magnetitdeckschicht ist viel dünner als beim OPTIFER IVc, wenn sie überhaupt vorhanden ist. Das betrifft auch die Spinellschicht und die Diffusionszone mit Ausnahme des tiefen Korngrenzenangriffs von Sauerstoff in der nicht behandelten Probe A1 in Abb. 55a. Die niedrigen Oxidationsraten sind eine Folge der hohen Oxidationsbeständigkeit von hochlegierten Stählen [73].

Im Gegensatz zu OPTIFER IVc treten bei den 1.4970 Stahlproben Bleieinschlüsse zwischen Magnetit- und Spinellschicht auf, die teilweise in das Spinell hineinragen und maximal 3 at% in der Konzentration ausmachen, wie in Abb. 55a, b zu sehen ist. Dieser Effekt hängt mit der Anwesenheit von Ni im Anfangsstadium der Spinellbildung zusammen. Nickel wird im Blei gelöst und durch das sich bildende Magnetit eingeschlossen. Das Blei erstarrt bei der Versuchstemperatur von 550 °C,

wenn es ca. 2% Ni gelöst hat [18]. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, ändert sich die Ni-Konzentration nicht mehr. Das muß lange vor der ersten Konzentrationsmessung bei 800 Stunden Expositionszeit erfolgt sein. Hier wird festgestellt, daß sich die Konzentration zwischen 800 und 3000 Stunden nicht mehr ändert.

Der Einfluß der Oberflächenbehandlung mit hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen (GESA), bei den eine 10-20 µm dicke Schicht durch Schmelzen unstrukturiert wird, ist unterschiedlich. Für OPTIFER IVc hatte die Behandlung sehr wenig Einfluß auf das Verhalten in flüssigem Blei bei 550 °C im Versuchszeitraum bis 3000 Stunden. Die Magnetitschicht ist etwas kleiner und die Spallationsbeständigkeit des Spinells ist besser. An den 1.4970 Stahlproben konnte jedoch ein deutlicher Fortschritt erzielt werden, indem durch die Behandlung der starke Korngrenzenangriff vermieden wird, wie aus Abb. 56a, b zu ersehen ist. Ursache für die Verbesserung ist das viel feinere Korngefüge ( $\ll 1\mu\text{m } \varnothing$ ), welches durch das Umschmelzen und Abschrecken erzielt wird. Ob das Verfahren einen entscheidenden Vorteil bringt, kann letztlich nur mit Experimenten von sehr langer Dauer entschieden werden.

Im Vergleich von OPTIFER IVc und 1.4970 Stahl muß der Austenit 1.4970 bevorzugt werden, wenn man die Ergebnisse im Testzeitraum von 3000 Stunden betrachtet. Das trifft um so mehr zu, wenn die Oberfläche des 1.4970 Stahls mit dem GESA-Verfahren umgeschmolzen wurde, denn dann bleibt die Korrosionszone, bestehend aus Spinell- und Diffusionszone nach 3000 Stunden kleiner als bei dem unbehandelten Stahl. In Abb. 62 ist das Wachstum der Korrosionszonen in den beiden Stählen mit und ohne Oberflächenbehandlung dargestellt.

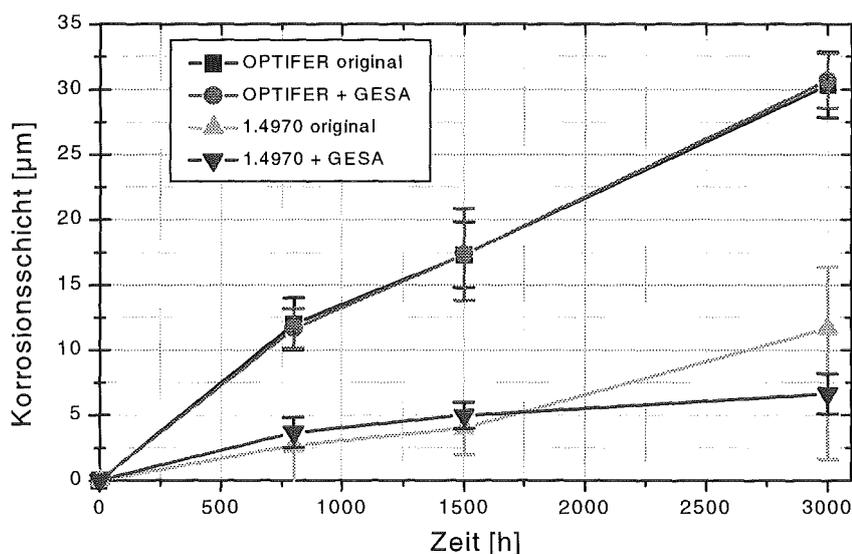


Abb. 62: Korrosionsrate von original und GESA behandelten OPTIFER und 1.4970. Die Wachstumsrate von Al-legierten Proben ist praktisch null und hier nicht eingezeichnet.

Die Punkte repräsentieren Mittelwerte von jeweils 5 Messungen an verschiedenen Positionen entlang der Oberfläche. An OPTIFER IVc ist kein Einfluß der Behandlung zu erkennen. Die brüchige Magnetitschicht wird bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da sie ein Korrosionsprodukt darstellt, das über der Materialoberfläche liegt und in den meisten Oberflächenbereichen abplatzt. Dieser Effekt wird sich in Kreisläufen mit flüssigem Blei noch verstärken.

Hervorragende Korrosionsbeständigkeit wurde durch das Einlegieren von Al in die Oberfläche bei beiden Stählen erzielt. Sowohl OPTIFER IVc als auch 1.4970 Stahlproben ließen auch dicht unter der Oberfläche keinerlei Spuren eines Lösungs- oder Oxidationsangriffs erkennen. Die Oxidhaut, die sich in flüssigem Blei mit  $8 \cdot 10^{-6}$  at% Sauerstoff nach 1500 Stunden entstanden war, ist so dünn, daß sie mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachgewiesen werden konnte. Trotzdem bildet sie eine ausgezeichnete Barriere gegen den Angriff durch Blei und Sauerstoff. Das stimmt mit Untersuchungen der Korrosionseigenschaften von FeAl bei 600 °C in flüssigem Blei [6] und mit 10000 Stunden Tests an aluminisiertem Stahl in flüssigem Pb-17Li überein [24].

## 9 **Schlußfolgerung**

Bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes muß bei dem GESA-Verfahren der Einfluß, der vom Werkstück reflektierten Elektronen, berücksichtigt werden. Die Rückstreuelektronen reduzieren den Entladestrom und verändern die Energieabsorption im Werkstoff.

Das GESA-Verfahren ist geeignet, Legierungselemente in die Oberflächenschicht bis zu einer Tiefe von 10-15 µm einzubringen. Die Konzentrationsverteilung ist, bis auf eine erhöhte Konzentration an der Oberfläche und abgesehen von kleinen örtlichen Schwankungen, nahezu konstant. Durch Anwendung von Mehrfachpulsen kann eine Homogenisierung erreicht werden. Gegenüber Beschichtungsverfahren hat das GESA-Verfahren den Vorteil, daß keine Haftungsprobleme auftreten.

Oxidschichten auf Stahl bilden einen effektiven Schutz gegen den Lösungsangriff von flüssigem Blei. Damit die Oxidschichten auch bei längeren Expositionen erhalten bleiben, ist es erforderlich, die Sauerstoffkonzentration im Blei auf einen Wert zwischen  $8 \cdot 10^{-6}$  und  $10^{-4}$  at% einzustellen. Das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-22}$ - $10^{-25}$  über dem Blei. Unter diesen Bedingungen verändert sich der Korrosionsprozeß von dem des Lösungsangriffs zu dem der Oxidation. Deshalb sind Stähle, die stabile dichte Oxidschichten bilden, gute Materialkandidaten für Blei und Blei-Wismut Kreisläufe.

Unter den beiden Stählen OPTIFER IVc und 1.4970 zeigt der letztere die bessere Beständigkeit gegen flüssiges Blei mit kontrolliertem Sauerstoffgehalt. Das ist eine Folge der besseren Oxidationsbeständigkeit von 1.4970 Stahl.

Eine Umstrukturierung der Oberfläche durch Schmelzen mit hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen verbessert das Korrosionsverhalten von 1.4970 Stahl, weil wegen der wesentlich feineren Kornstruktur der Korngrenzenangriff des Sauerstoffs nicht in große Tiefen fortschreitet. Einlegieren von Aluminium in die Oberfläche mittels hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen verbessert die Korrosionseigenschaften entscheidend in beiden Stählen, OPTIFER IVc und 1.4970. Nach 1500 Stunden ist kein Korrosionsangriff zu erkennen.

Die Oxidschichtbildung unter kontrollierter Gasatmosphäre folgt den selben Gesetzen wie in flüssigem Blei mit gleichem Sauerstoffpotential.

Das Sauerstoffpotential in Kreisläufen mit flüssigen Blei oder Blei-Wismut kann durch die Gasphase über das  $H_2/H_2O$ -Verhältnis kontrolliert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können auf Blei und Blei-Wismut Kreisläufe gleichermaßen angewandt werden.

Für Blei und Blei-Wismut Kreisläufe unter Sauerstoffkontrolle ergibt sich, daß hochlegierte Stähle die besten Eigenschaften aufweisen, besonders wenn sie mit gepulsten Elektronenstrahlen behandelt oder Aluminium durch Behandlung einlegiert wird.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] C. Rubbia, J.A.Rubio, S. Buono, F. Carminati, Conceptual Design of a Fast Neutron Operated High Power Energy Amplifier, CERN/AT/95-44 (ET), September 29, 1995
- [2] B.F. Gromov, Y.S. Belomitcev, E.I. Yefimov, Y.I. Orlov et al., Nucl. Engng. and Design 173, S..207-217, 1997
- [3] I. Ali-Khan, "Material behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems", ed. by H. U. Borgstedt, Plenum Press, New York, S..243, 1982
- [4] G. Y. Lai, 'High Temperature Corrosion of Engineering Alloys', ASM Int. (1990).
- [5] S. Buono, A. Catinaccio, C. Rubbia A Tungsten-Rhenium Alloy as a Beam Window Material for the Energy Amplifier, European Organisation for Nuclear Research Report DRAFT, July 9, 1996
- [6] R. C. Asher, D. Davies, S. A. Beetham, Corrosion Science, 17 (1977) 545
- [7] V. Engelko, G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, , Proc 11<sup>th</sup> Conf. High Power Part. Beams, S. 267, 1996
- [8] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, V. Engelko, A. Andrev, O. Kavaljov, Proc 11<sup>th</sup> Conf. High Power Part. Beams, S. 809, 1996
- [9] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, Surface and Coating Technology, 108-109, 1998 43
- [10] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, V. Engelko, Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe 31/1 (1999), 5-12
- [11] S. Schiller, U. Heisig, S. Panzer, Elektronenstrahltechnologie (Wiss. Verlags-GmbH, Stuttgart, 1977)
- [12] N. R. Pereira, J. Appl. Phys. 54 (11), Nov., 1983
- [13] R. Prescott, M. J. Graham, Oxidation of Metals, 38, 1992 p. 73-87
- [14] M. Schirra, S. Heger, H. Kempe, M. Klotz, H. Zimmermann, J. Lapena, FZKA 6167, April 1999
- [15] M. Schirra, B. Ritter, KfK 4217, Juni 1987
- [16] C. Rubbia, European Organisation for Nuclear Research Report CERN/ET/Internal Note 96-01, January 5, 1996
- [17] Interim Report of the Technical Working Group on Accelerator Driven Sub-Critical Systems, Oktober 12, 1998 (unpublished)
- [18] T.B. Massalski, Editor, 'Binary Phase Diagrams' ASM Int. (1990)
- [19] C. Guminski, Z. Metallkd., 81 (1990) 105
- [20] A. J. Romano, C. J. Klamut, D. H. Gurinsky, BNL 811 (T-313), July 1963
- [21] F. Block, W. Müller, J. Schneider, G. Stolzenberg, Arch. Eisenhüttenwes., 48, (1977), S. 359
- [22] H. U. Borgstedt, G. Frees, G. Drechsler, J. Nucl. Mat. 141-143 (1986) 561
- [23] H. U. Borgstedt, H. Glasbrenner, Z. Peric, J. Nucl. Mat. 212-215, S.1501, 1994

- [24] H. U. Borgstedt and H. Glasbrenner, *Fusion Eng. Des.*, 27 (1995) 659
- [25] G. I. Toshinsky, First Intern. White Land Chapter Conference, S. 14-21, St. Petersburg, Russia Febr. 4-7, 1996
- [26] B. F. Gromov, Yu. I. Orlov, P. N. Martynov, K. D. Ivanov, V. A. Gulevsky, "Liquid Metal Systems", ed. by H. U. Borgstedt and G. Frees, Plenum Press, New York, pp. 339, 1995
- [27] V. Markov, Seminar on the Concept of Lead-Cooled fast Reactor, Cadarache september 22-23, 1997 (unpublished)
- [28] N. P. Bhat, H. U. Borgstedt, *Fusion Technology* 21, S.52, 1992
- [29] H. U. Borgstedt, A. Marin, Z. Peric, G. Wittig, *Atomwirtschaft* 17 (1972) 361
- [30] Toshinsky, G. I., The Analysis of Operation Experience of Reactor Facilities Using Lead-Bismuth Collant and Accidents, HLMC-98, Obninsk, Oct. 5-9
- [31] Orlov, Y. I., Technolgy Problem of Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead), HLMC-98, Obninsk, Oct. 5-9
- [32] Shmatko, B. A., Corrosion Diagnostics and Technological Process Control by Activity Measurements in Lead-Bismuth Coolant, HLMC-98, Obninsk, Oct. 5-9
- [33] Markov, V., Construction Materials for Nuclear Power Facilities Using Lead and Lead-Bismuth Coolant, HLMC-98, Obninsk, Oct. 5-9
- [34] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum Press 1965
- [35] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, 1998
- [36] Rahmel, A.; Schwenk, W., *Korrosion und Korrossionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie Weinheim New York (1977)
- [37] Wood, G. C., *Corrosion Science* 2, 173 (1962)
- [38] D. P. Whittle, G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 986
- [39] Brauns, E., Rahmel, A., Christmann, H., *Arch. Eisenhüttenw.* 30, 553 (1959)
- [40] Menzies, A., Lubkiewicz, J., *J. Electrochem. Soc.* 117, 1539 (1970)
- [41] Nakayama, T., Kaneko, *Corrosion* 26, 187 (1970)
- [42] Boggs, W. E., *J. Electrochem. Soc.* 118, 908 (1971)
- [43] Saegsa, F., Lee, L., *Corrosion NACE* 22, 168-177 (1966)
- [44] P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork, *Rev. High Temp. Mater.* 4(1), 75-105 (1978)
- [45] W. W. Duley, *Laser Processing and Analysis of Materials*, Plenum Press (1983)
- [46] C. W. White, P. S. Percy, eds. (Academic Press, New York 1980)
- [47] S. A. Grigoriev, O. V. Iliasov, V. N. Tanchuk, Computer Code 'ORION-II' for Simulation of the Heat Transfer Processes at the High Energy Beams Interaction with Multilayer Targets, St. Petersburg, (1999), (unpublished)

- [48] R. Mehrabian, *Int. Met. Rev.* 4 (1982), 185-208
- [49] D. Strauss, Dissertation, FZKA 6371, (in Vorbereitung)
- [50] Birkhoff, R. D., In: Flügge, S.: *Handbuch der Physik: Bd 34, 2. Aufl.* Berlin: Springer-Verlag 1958, S. 128-131.
- [51] Christenhusz, R.; Reimer, L., *Z. angew. Phys.* 23 (1967) S. 397-404
- [52] Sommerkamp, P., *Z. angew. Phys.* 28 (1970) 4, S. 220-232
- [53] G. D. Archard, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) S. 1505-1509
- [54] W. Reichelt, *Angew. Chemie* 87 (1975) 7, S. 239-243
- [55] V. I. Engelko, et. al., *Sov. Phys. Tech. Lett.* 4 (1978), S. 845-850
- [56] J. R. Pierce, Van Nostrand, New York, (1954)
- [57] S. Humphries, *Charged Particle Beams* (J. Wiley & Sons 1990)
- [58] P. T. Kirstein, G. S. Kino, W. E. Waters, *Space Charge Flow*, Mc Graw-Hill, (1967)
- [59] R. W. Dressel, *Phys. Rev.* 144, 1962, S.332
- [60] H. Eggers; J. Ruge, *Strahltechnik* 4, *DVS-Berichte* 12. Düsseldorf: Dtsch. Verl. f. Schweißtechnik GmbH, (1970), S.51-60
- [61] H. Kanter, *Ann. Phys.* 20 (1957) 6, S. 144-166
- [62] O. Kubaschewski, E. LL. Evans, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1967)
- [63] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group IV, Vol. 5., Springer (1994)
- [64] H. Kleykamp and H. Glasbrenner, *Z. Metallkd.*, 88 (1997) 3
- [65] G. Lütjering and H. Warlimont, *Z. Metallkunde*, (1965), 56, 1.
- [66] H. Warlimont and G. Thomas, *Met. Sc. J.* (1979), Vol. 4, S. 47
- [67] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 62<sup>nd</sup> Edition 1981-1982
- [68] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, (1978), S. 59
- [69] P. A. Molian, *Scripta Metallurgica*, Vol. 16, S. 65-68, (1982)
- [70] T. R. Anthony and H. E. Cline, *J. of App. Phys.*, 49, 3, 1248, (1978)
- [71] T. R. Anthony and H. E. Cline, *J. of App. Phys.*, 48, 9, 3888, (1977)
- [72] K. Kuroda, P. A. Labun, G. Welsch and T. E. Mitchell, *Oxidation of Metals*, 19, 3/4, (1983) 117
- [73] S. K. Mitra, S.K. Roy and S. K. Bose, *Oxidation of Metals*, 34, (1990) 101