

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

März 1975

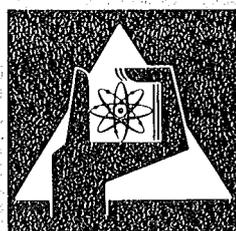
KFK 2137

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersen  
Röntgenspektrometer zur Untersuchung von  
Natriumkorrosion und Massetransport**

H.U. Borgstedt  
Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

H.-J. Huber  
Institut für Angewandte Mikroskopie, Photographie und  
Kinematographie der Fraunhofer-Gesellschaft zur  
Förderung der Angewandten Forschung e.V., Karlsruhe



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.  
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE

2137

INSTITUT FÜR MATERIAL- UND FESTKÖRPERFORSCHUNG

INSTITUT FÜR ANGEWANDTE MIKROSKOPIE, PHOTOGRAPHIE UND  
KINEMATOGRAPHIE DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG  
DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V., KARLSRUHE

ANWENDUNG DES RASTERELEKTRONENMIKROSKOPS MIT ENERGIEDISPERSEM RÖNTGEN-  
SPEKTROMETER ZUR UNTERSUCHUNG VON NATRIUMKORROSION UND MASSETRANSPORT

H. U. BORGSTEDT

H.-J. HUBER

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE



## Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersen Röntgen-Spektrometer zur Untersuchung von Natriumkorrosion und Massetransport

---

### Zusammenfassung

Das Rasterelektronenmikroskop ist das geeignete Instrument, um die morphologischen und chemischen Veränderungen an Werkstoffen durch Korrosion und Massetransport im Natrium zu ermitteln. Beispiele für die Anwendung des Mikroskops und des damit kombinierten Röntgenspektrometers werden beschrieben. Die Grenzen der Methode für die Erkennung von Korrosionsphänomenen werden diskutiert.

The Application of the Scanning Electron Microscope for the Study  
of Sodium Corrosion and Mass Transfer

---

Summary

The Scanning electron microscope is an instrument useful for the detection of morphological and chemical changes in material surfaces due to sodium corrosion and mass transfer. Some examples for the application of the scanning microscope and the X-ry spectrometer combined with it are presented. The capacity of the method to observe corrosion phenomena are discussed.

## Inhaltsverzeichnis

1. Das Rasterelektronenmikroskop
  - 1.1 Die Arbeitsweise des Rasterelektronenmikroskops
  - 1.2 Kurzbeschreibung der energiedispersen Röntgenmikroanalyse
2. Untersuchung von Effekten der Natriumkorrosion
  - 2.1 Oberflächenmorphologie der abtragenden Natriumkorrosion
    - 2.11 Austenitische Stähle
    - 2.12 Nickelbasislegierungen
  - 2.2 Untersuchungen von Querschliffen aus der Zone abtragender Korrosion
  - 2.3 Analysen mit dem Röntgenspektrometer
3. Untersuchung der Materialabscheidung
  - 3.1 Morphologische Untersuchungen im Bereich der Materialabscheidung
  - 3.2 Analysen von Abscheidungen mit dem Röntgenspektrometer
4. Quantitative Untersuchungsmöglichkeiten und Genauigkeitsfragen
5. Grenzen der Aussagefähigkeit der Röntgenmikroanalyse
6. Schlußfolgerungen

## 1. Das Rasterelektronenmikroskop

### 1.1 Die Arbeitsweise des Rasterelektronenmikroskops

Das Kernstück des Rasterelektronenmikroskops ist ein auf die Probe gerichteter fein fokussierter Elektronenstrahl, der in der Probe einen elektrischen Strom sowie die Emission von reflektierten Elektronen, von Sekundärelektronen, von Röntgenstrahlung und gegebenenfalls von sichtbarem Licht auslöst. Diese aus den kleinen angeregten Probenvolumen kommenden Signale können durch Detektoren erfaßt und zur Erzeugung von Bildern oder für analytische Zwecke verarbeitet werden. Meist werden die Sekundärelektronen und die Röntgenstrahlung genutzt. Kennzeichnend für das räumliche Auflösungsvermögen ist der Probenbereich, aus dem das Signal austritt. Dieser wiederum hängt ab vom Durchmesser des anregenden Elektronenstrahls, dessen Streuung und der Selbstabsorption des Signals in der Probe. Bei feststehendem Strahl und feststehender Probe ergibt sich die Möglichkeit einer Punktanalyse, bei Abtastung entlang einer Linie erhält man ein Intensitätsprofil. Bei zeilenförmiger Abtastung eines Objektfeldes ergibt sich ein Bild, wenn das Signal zur Hell-Dunkel-Steuerung einer Bildröhre herangezogen wird, die mit dem abtastenden Elektronenstrahl synchronisiert ist. Verschiedene Abbildungsmaßstäbe werden durch Änderung der Größe des abgetasteten Objektfeldes erzielt. Ein Bereich von etwa 20 : 1 bis etwa 50.000 : 1 ist mit Sekundärelektronen möglich. Er kann durch geräte- und präparationstechnische Verbesserungen noch überschritten werden.

Das Sekundärelektronenstrahl-Signal dient in erster Linie der Herstellung von Bildern der Oberflächenstruktur, da seine Intensität vom Einfallswinkel des Primärstrahls auf die Probenoberfläche abhängt. Der kleine Öffnungswinkel des Primärstrahls ermöglicht Bilder von hoher Tiefenschärfe.

Eine umfassende Darstellung des Rasterelektronenmikroskops geben Reimer und Pfefferkorn [1], eine gedrängte und dennoch ausführliche Übersicht gibt Grimminger [2].

Das Röntgensignal wird in einem Kristallspektrometer oder in einem energiedispersiven System zerlegt und spektralanalytisch genutzt. Aus Inten-

sitäts- und Zeitgründen werden in der Rasterlektronenmikroskopie energiedispersive Spektrometer bevorzugt.

## 1.2 Kurzbeschreibung der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse

Die in der Probe entstehende Röntgenstrahlung wird nicht wie beim Kristallspektrometer nach der Wellenlänge, sondern nach der Energie der Röntgenquanten spektral zerlegt. Bei der Spektroskopie von Gamma-Quanten werden Szintillationszähler und Halbleiter-Detektoren verwendet. Letztere haben auch in der Röntgenanalyse Eingang gefunden, hier vor allem der Lithium-gedriftete Silicium-Detektor (Si(Li)-Detektor). [3]. Die Röntgenstrahlung wird in einer hochohmigen Sperrschicht von genügender Dicke absorbiert und erzeugt dort Ladungsträger. Die entstehende Ladung ist zur Energie des Röntgenquants proportional. Durch eine angelegte Spannung entsteht ein elektrischer Impuls, der einem ladungsempfindlichen Vorverstärker zugeführt wird. Der Si(Li)-Detektor und der Feldeffekt-Transistor der Eingangsstufe werden zur Verminderung des Rauschens sowie zur Erhaltung der Funktionstüchtigkeit dauernd mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dies erfordert wiederum, daß der Detektor zur Verminderung der Kontamination von Wasser, Gasen und Restgasen dauernd unter gutem Vakuum zu halten ist und vom Probenraum durch ein Beryllium-Fenster getrennt ist.

Die verstärkten Ladungsimpulse werden einem Kondensator zugeführt. Nach jedem Impuls wird der Kondensator durch einen konstanten Strom entladen, wobei nunmehr die Entladungsdauer proportional zur Energie des Röntgenquants ist. Die einsetzende Entladung startet die Zählung der Perioden eines Frequenznormals, das Ende der Entladung beendet die Zählung. Die Anzahl der gezählten Perioden dient als Adresse für einen Kernspeicherplatz, dessen Inhalt bei jedem ankommenden Impuls um 1 erhöht wird. Die Inhalte der beim verwendeten Gerät 400 Kernspeicherplätze können ausgedruckt, auf einem Monitor als Spektrum graphisch angezeigt oder rechnerisch verarbeitet werden. Wie beim Kristallspektrometer kann auch mit dem energiedispersiven System ein bestimmter Energiebereich, z.B. die Fe-K $\alpha$ -Linie herausdiskriminiert und in Verbindung mit einem rasternden Elektronenstrahl ein Bild über die Intensitäts- bzw. Konzentrationsverteilung eines chemischen Elements entlang einer Linie oder über einen bestimmenden Bereich der Probenoberfläche aufgezeichnet werden.

## 2. Untersuchung von Effekten der Natriumkorrosion

Die Korrosion von festen Werkstoffen, vornehmlich austenitischen Stählen, aber auch Nickel- und Vanadiumlegierungen, in einer umlaufenden Natriumschmelze mit Temperaturgefälle ist gekennzeichnet durch Auflösungserscheinungen im Bereich höherer Temperaturen und Abscheidung von Stoffen im Bereich relativ niedriger Temperaturen; die Auflösung und Abscheidung ist kein gleichmäßig über die Oberfläche und den Materialbestand der Werkstoffoberfläche erfolgender Vorgang, daher resultieren Veränderungen der Oberflächenform und Zusammensetzung [4]. Die Veränderungen der Oberflächenformen lassen sich mit Lichtmikroskopen nicht mehr scharf abbilden [5]. Analysen der Konzentrationsverschiebungen sind mit Mikrosonden gemacht worden [6], doch entziehen sich die in der Oberflächenschicht selbst eingetretenen Veränderungen einer Messung mit der Mikrosonde, da sich die unebenen Oberflächen an diesem Instrument nicht fokussieren lassen [7]. Die Untersuchung von Natriumkorrosionserscheinungen wie der Abtragung von Material von den Oberflächen der dem heißen Natrium ausgesetzten Werkstoffe, der selektiven Abtragung an Korngrenzen, der Ausbildung von Diffusionszonen in der der Oberfläche folgenden Schicht, und schließlich der Bildung von abgeschiedenen Partikeln und Schichten, erfordert den Einsatz einer stark vergrößernden Optik mit hoher Schärfentiefe und einer mikroanalytischen Methode, die definierte Punkte der Oberfläche oder der Schliff-Fläche einer Probe zu analysieren gestattet. Diese Möglichkeiten bietet das Rasterelektronenmikroskop (abgek. SEM, nach der englischen Bezeichnung scanning electron microscope üblich) mit dem energiedispersiven Röntgenspektrometer.

### 2.1 Oberflächenmorphologie der abtragenden Natriumkorrosion

Zur Nachuntersuchung standen Blech- und Hüllrohrproben aus verschiedenen Kreisläufen des Kernforschungszentrums Karlsruhe und des Reaktorzentrums Seibersdorf [8] zur Verfügung. Die in den Hochtemperaturteststrecken der verschiedenen Prüfstände exponierten Proben waren aus unterschiedlichen Werkstoffen, überwiegend aus austenitischen Stählen, aber auch aus Nickellegierungen, gefertigt.

### 2.1.1 Austenitische Stähle

Die eingesetzten austenitischen Stähle sind die hochwarmfesten Werkstoffe X8 CrNiMoNb 1616, X10 CrNiMoTi 1515 und X8 CrNiMoVNB 1613, alle stabilisiert. Alle diese Stähle wurden in Form von Hüllrohren mit 6 mm Außendurchmesser und 0,34 mm Wandstärke oder in Form von 1 mm starken Blechproben in Natrium exponiert. Die Natriumtemperatur betrug bei den bis zu 5000 h ausgedehnten Versuchen 700 und 600°C, die Strömungsgeschwindigkeit war in der Mehrzahl der Versuche bei 5 m/s, aber auch eine Versuchsreihe bei 0,5 m/s wurde ausgeführt. Über die weiter zurückliegenden Natriumkorrosionsversuche ist schon berichtet worden [9,10,11], der neue Hochtemperaturprüfstand, in dem eine derzeit laufende Versuchsserie ausgeführt wird, wird an anderer Stelle beschrieben [12].

Die Oberflächen der Proben im anfänglichen Zustand haben, soweit sie nicht durch eine polierende Behandlung besonders präpariert sind, eine charakteristische Gestalt. Die gezogenen Hüllrohre weisen an der Oberfläche sehr deutliche Spuren der Ziehwerkzeuge auf (s. Abb. 1a). Blechproben (s. weiter unten) sind weniger von so tiefen Bearbeitungsspuren gekennzeichnet, anodisch polierte Oberflächen zeichnen sich durch einen hohen Grad von Ebenheit und freigelegte Korngrenzen und Ausscheidungen aus.

Die abtragende Natriumkorrosion bei 700°C verändert das Erscheinungsbild der Stahloberfläche von Hüllrohren und Blechen in charakteristischer Weise (s. Abb. 1, b-d). Die Bearbeitungsspuren verlieren sich bis auf Reste, das Korngefüge des Materials wird an der Oberfläche sichtbar, Korngrenzen werden deutlich vertieft und gelegentlich Löcher erzeugt, deren Tiefe von der Oberfläche her nicht mehr festzustellen ist. Je nach der Art des Stahls werden auch feinere Ausscheidungen freigelegt.

In einem Vorversuch waren Proben aus den drei hochwarmfesten Stählen nur ungefähr 300 h im Natriumkreislauf eingesetzt. Bereits nach dieser kurzen Zeit war die Bearbeitungsstruktur der Hüllrohroberflächen zerstört, die Oberfläche erschien aber viel feinkörniger als nach 5000 h dauernden Einsatz im Natrium (s. Abb. 2), wie ein Vergleich der jeweils ~ 1000-fach vergrößerten Aufnahmen in den Abb. 1 und 2 zeigt.

Nach längeren Expositionszeiten, etwa ab 1000 Stunden, gleicht das Ausse-

hen der Oberflächen weitgehend dem in Abb. 1, b-d, dargestellten Befund.

In Korrosionsversuchen bei 600°C treten die Änderungen langsamer auf. Zum Teil sind, zumindest nach kürzeren Versuchszeiten, die Erscheinungen bei niedrigerer Temperatur, grundlegend anders. Eine nach 2500 h Exposition bei 600°C, 5 m/s und 7 ppm O im Natriumkreislauf des Kernforschungszentrums Karlsruhe entnommene Probe war noch von einer Schicht bedeckt, die jedoch nicht mehr dicht die Oberfläche bedeckte und unter der eine ähnliche Oberflächenform wie oben beschrieben gebildet wurde. Das ist an den Aufnahmen der Abb. 3 zu erkennen.

### 2.1.2 Nickelbasislegierungen

Die Nickelbasislegierungen Inconel 718® (Zusammensetzung\*: 0,035% C, 0,2% Mn, 18,6% Fe, 52,5% Ni, 18,8% Cr, 2,96% Mo, 1,0% Ti, 2,96% Nb) und Nimonic 90® (Zusammensetzung\*: 0,048% C, <0,05% Mn, <0,2% Fe, 57,8% Ni, 18,1% Cr, 2,5% Ti, 1,7% Al) sind mehrere tausend Stunden in der heißen Teststrecke eines Natriumkreislaufs bei 600°C, 1 m/s und  $\leq 10$  ppm Sauerstoff exponiert worden. In beiden Werkstoffen hat sich die Oberflächenform mit zunehmender Expositionsdauer wachsend verändert. Die Veränderungen sind in den Abb. 5 und 6 nach 1500 und 3000 h Reaktionszeit gegenüber dem Ausgangszustand dargestellt. Sie sind für die Werkstoffe spezifisch und mit den Befunden an Stählen nicht zu verwechseln.

Für Inconel 718 sind die hellen Erhebungen auf der Oberfläche typisch, für Nimonic 90 die terrassenförmige Auflösungsstruktur.

## 2.2 Untersuchung von Querschliffen von Proben aus der Zone abtragender Korrosion

Metallographische Präparate - Querschliffe der Korrosionsproben - lassen sich mit dem SEM besser als mit dem Lichtmikroskop untersuchen, da die Tiefenschärfe des SEM ausreichend groß ist, von den meist unebenen Schlifflflächen der Randzonen selbst bei über 5000-facher Vergrößerung

\* Für die Ausführung dieser und anderer Analysen zu dieser Arbeit bedanken wir uns bei Frau Dr. H. Schneider, IMF des Kernforschungszentrums.

noch alle Details scharf abzubilden. Die Präparate können jetzt ungeätzt oder mit verschiedenen Ätzmitteln behandelt sein.

Auch bei der Schliiffuntersuchung von Proben aus austenitischen Stählen findet man, daß die Korngrenzen angegriffen sind und die Kornflächen abgerundet. Ferner beobachtet man vereinzelt Kanäle, die von der Oberfläche ausgehend in die Tiefe des Werkstoffs führen, in dem Beispiel der Abb. 7 ist ein solcher Kanal in einer Tiefe von 33  $\mu\text{m}$  angeschliffen. Auch an anderen Korngrenzen deuten sich solche Erscheinungen an.

Je nach der Auswahl des Ätzmittels kann man verschiedene Effekte erzielen. Abb. 8 zeigt den mit Oxalsäure geätzten Querschliff einer Probe aus dem Stahl X8 CrNiMoNb 1616, der 2500 h bei 700<sup>0</sup>C in strömendem Natrium eingesetzt war. Das Ätzmittel hat die 3-6  $\mu\text{m}$  starke Randzone und die Korngrenzen in einer etwa 35  $\mu\text{m}$  starken Zone erhaben stehen lassen, in der Matrix aber um Korngrenzen eine große Zahl von Löchern, an den Stellen von karbidischen und/oder  $\sigma$ -Phasen-Ausscheidungen, gebildet. Mit Hilfe analytischer und metallographischer Verfahren konnten die erhaben erscheinenden Anteile als ferritische Phase identifiziert werden. In der Zone der ferritischen Korngrenzen sind kaum noch Ausscheidungen feststellbar. Die an den Körnern vereinzelt gefundenen Löcher können von freigelegten Ausscheidungen herrühren, die auch an der Oberfläche dieses Materials noch vereinzelt auftreten. Die Bildung der ferritischen Anteile wurde an einem im gleichen Versuch, jedoch an der nur auf 600<sup>0</sup>C geheizten Teststrecke, nicht beobachtet. Ebenso war das Ausscheidungsverhalten in den Korngrenzen der randnahen Zone völlig von dem in Abb. 8 dargestellten verschieden. Die Bildung der ferritischen Randschichten und Korngrenzen verläuft also bei 600<sup>0</sup>C so viel langsamer, daß sie nach 2500 h selbst bei starker Vergrößerung des Schliiffbildes noch nicht erkannt werden kann.

### 2.3 Analysen mit dem Röntgenspektrometer

Setzt man zur SEM-Untersuchung der Oberflächen neben der korrodierten Probe eine Probe im Ausgangszustand oder eine abgeätzte Korrosionsprobe als Vergleich mit ein, so kann man mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers Informationen über die eingetretenen Konzentrationsverschiebungen infolge der abtragenden Natriumkorrosion erhalten. Unter

gewissen Einschränkungen kann man die Intensitätsverschiebungen in den  $K_{\alpha}$ -Linien der Hauptelemente der Stähle (s. Abb. 9) dazu benutzen, die Intensitätsverschiebungen innerhalb der ca. 1  $\mu\text{m}$  dicken Oberflächenschicht zu berechnen. Tab. 1 gibt das Resultat solcher Rechnungen für die drei Stähle. Wir konstatieren einen beachtlichen Verlust an Cr und Ni, und das erklärt die Entstehung einer ferritischen Schicht an der Oberfläche der Proben.

Die Methode kann ferner angewandt werden, einzelne Partikel gesondert qualitativ zu analysieren. Die ferritischen Anteile des Querschliffs der Abb. 8 wurden mit dem energiedispersiven Röntgenspektrometer untersucht. Während ein von der erhabenen Phase eingeschlossenes Oberflächenkorn nach der Intensitätsverteilung des Spektrums die gleiche Zusammensetzung hat wie ein Korn in 100  $\mu\text{m}$  Tiefe, ist in der erhabenen Phase Cr und Ni in der Konzentration um die Hälfte niedriger als in der Matrix, während neben dem Fe auch Mo stärker hervortritt. Tab. 2 vergleicht die Konzentrationen von Ni, Cr und Fe an den drei Stählen des Schliffs der Abb. 8.

Die Analysen mit dem Röntgenspektrometer deuteten auch für die Nickelbasislegierungen Inconel 718 und Nimonic 90 (s.2.12 ) schwache Konzentrationsverschiebungen in der Oberflächenschicht an. Cr und Ni gehören auch hier zu den Elementen, die herausgelöst wurden, während Co und Fe sich leicht anreichern. Die Effekte in den Versuchen bei 600°C und 1 m/s waren schwach, für diese Werkstoffe, die wegen ihrer tribologischen Eigenschaften interessant sind, deuten sich aus dem Versuchsergebnis die Versuchsbedingungen als Einsatzbereich an, in dem sie durch Natrium nur wenig verändert werden.

### 3. Untersuchung der Materialabscheidung

In den Abkühlstrecken eines Natriumkreislaufs tritt in gewissen Bereichen eine Umkehrung des Auflösungs- und Abtragungsvorganges ein. Mit abnehmender Temperatur wird die Sättigungskonzentration aller im Natrium gelösten Stoffe kleiner und damit ihre chemische Aktivität größer. Ferner werden Komplexoxide vom Typ  $\text{Na}_x\text{Me}_y\text{O}_z$  bei der Abkühlung beständiger [13]. Daher treten in diesen Bereichen besonders dort, wo die Strömungs-

bedingungen dies begünstigen, Abscheidungen auf. Auch die Abscheidungen sind unerwünschte Konzentrationserscheinungen, die folgende Nachteile verursachen können:

- Aktivierung von Kreislaufkomponenten durch langlebige radioaktive Isotopen metallischer Elemente
- Verschlechterung des Wärmeübergangs durch nicht dichte Schichten
- Behinderung der Strömung.

Auch die Abscheidung verläuft dreidimensional und ungleichmäßig und ist in Lichtmikroskopen nur schwer zu beobachten. SEM und das Röntgenspektrometer haben sich auch bei der Untersuchung von Abscheidungen bewährt.

### 3.1 Morphologische Untersuchungen im Bereich der Materialabscheidung

Umbauarbeiten an einem zwischen 1966 und 1972 28 000 h betriebenen Natriumkreislauf gaben Gelegenheit, das Rohrmaterial im Bereich der Abkühlungsstrecken auf Veränderungen zu untersuchen [14]. Die untersuchten Proben stammten aus unterschiedlichen Positionen, nämlich dem Testteil-Wärmetauscher mit Temperaturen von 570 bis 430°C und den Ein- und Austritt zum Hauptkühler mit Temperaturen von etwa 410 und 380°C.

Auf der Oberfläche des Wärmetauscherrohres hatte sich eine dichte Schicht von Ablagerungen gebildet, die eigentliche Oberfläche war nicht mehr sichtbar. Das abgeschiedene Material war offensichtlich nicht einheitlich in seiner Zusammensetzung (s. weiter unten). Im Kühleraustrittsrohr waren zusätzlich zu den schon beobachteten Schichten noch relativ große Büschel feiner Nadeln zu finden. Eine typische Ansammlung von Ablagerungen aus dem Kühleraustrittsrohr, mit Ausnahme der Kaltfalle die kälteste Position des Kreislaufs mit einer Temperatur von 380°C, ist in Abb. 10 zu sehen.

### 3.2 Analysen von Abscheidungen mit dem Röntgenspektrometer

Die Abscheidungen auf den Rohrinneflächen sind der Analyse nur schwierig zugänglich. Die SEM-Untersuchungen deuteten auch an, daß Partikel verschiedener Natur vorliegen dürften. Das Röntgenspektrometer läßt nun gerade die Analyse diskreter Partikel zu, da die Röntgenstrahlung von Flächen von 1 x 1 µm zur Analyse verwendet werden kann. Analysen der von Abscheidungen bedeckten Oberflächen wurden stets mit der der Matrix des Rohrwerkstoffs verglichen. Dazu wurde ein benachbartes Stück der Probe anodisch etwa 50 µm abpoliert. Die

polierte Oberfläche der Innenseite des Rohres diene dann als Nullprobe.

In Abb. 11 sind die Spektren des Austrittsrohres aus dem Wärmetauscher (s.3.1) von der Oberfläche und der Matrix miteinander verglichen. Die Intensitäten der Fe- $K_{\alpha}$ -Linie sind jeweils auf 1000 Impulse normiert. An der Oberfläche ist Cr gegenüber der Matrix angereichert. Ferner finden sich zusätzlich Al, Mo und Ca. Dabei hat sich gezeigt, daß Ca in etwa 5-10  $\mu\text{m}$  großen Körnern auftritt, in denen mit dem Röntgenspektrometer kein weiteres Element nachgewiesen werden kann.

Auch die in Abb. 10 wiedergegebenen Rohrinnenfläche wurde so analysiert. Abb. 12 zeigt die Spektren von Matrix und Oberfläche. Auch auf dieser Oberfläche ist Cr stark angereichert, möglicherweise auch Mangan. Außerdem treten neben den Linien des Spektrums der Matrix noch die Linien des Na, Al, Mo, Ca, Ti und V auf. Die Nadelbüschel sind so groß, daß man sie für sich analysieren kann. Sie emittieren nur die  $K_{\alpha}$ -Linien des Na, Fe und Cr. Doch scheint es sich nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht um ein in der Literatur beschriebenes  $\text{Na}_2(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$  zu handeln [15].

#### 4. Quantitative Untersuchungsmöglichkeiten und Genauigkeitsfragen

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit einem Kristallspektrometer werden folgende Forderungen gestellt:

- a) Die geometrische Lage sowie die Fokusbedingungen des Elektronenstrahls des Spektrometers und der zu untersuchenden Probenstelle sind genau einzuhalten.
- b) Der Elektronenstrahl muß die Probenoberfläche senkrecht treffen.
- c) Die Probenoberfläche muß geebnet sein.

Es soll hier gezeigt werden, daß bei der Verwendung eines enegiedispersen Systems auf diese Forderungen innerhalb gewisser Grenzen verzichtet werden kann. Die Methode eignet sich also besonders gut für die Untersuchung rauher korrodierter Oberflächen.

Wir gehen dabei aus von der sog. "ersten Näherung" der Elektronenstrahlmikroanalyse und lassen die Korrekturen für Selbstabsorption, Atomnummer und Fluoreszenz zunächst unberücksichtigt.

Es sei

$J_A$  die Zahl der pro Sekunde und Ampere Strahlstrom vom Detektorsystem registrierten Röntgenquanten einer Spektralanalyse des chemischen Elementes A.

$n_A$  die Konzentration des Elementes A in der bestrahlten Probenstelle in Atomen pro  $\text{cm}^3$

$n_A^*$  die mittlere Konzentration der angeregten Atome des Elementes A in Atomen pro  $\text{cm}^3$

$V$  das angeregte Probenvolumen. Hierbei gilt  $n_A^* V = \int n_A^*(x,y,z) dx dy dz$  (1)

Für die Röntgenintensität gilt nun

$$J_A = f_A \cdot g \cdot n_A^* V \quad \text{oder} \quad (2)$$

$$J_A = f_A \cdot g \cdot h \cdot n_A \cdot V \quad (3)$$

$f_A$ ,  $g$  und  $h$  sind Proportionalitätsfaktoren und bedeuten im einzelnen

$f_A$  Spektrale Empfindlichkeit des Detektorsystems

$g$  Raumwinkelfaktor des Detektorsystems

$h = \frac{n_A^*}{n_A}$  Zahl der angeregten Atome durch Gesamtzahl der Atome des Elementes A (pro  $\text{cm}^3$ ).

Dieser Faktor hängt ab von den Streuquerschnitten und den Konzentrationen aller vorhandenen chemischen Elemente sowie von Energieverlusten durch reflektierte Elektronen. Dieser Einfluß wird jedoch in der sog. Atomnummerkorrektur berücksichtigt. Der Faktor  $h$  wird daher in der "ersten Näherung" als elementunabhängig angenommen.

Der Raumwinkelfaktor  $g$  ist beim energiedispersiven System infolge seiner starren Geometrie elementunabhängig, nicht jedoch beim Kristallspektrometer, da der Kristall auf dem Rowland-Kreis bewegt wird. Wir wollen nun zeigen, daß der Raumwinkelfaktor beim energiedispersiven Spektrometer von

der Probenrauigkeit, der Probenneigung und der Auslenkung des Elektronenstrahls aus der optischen Achse nur geringfügig abhängt, vor allem bei den hier untersuchten Proben und der bei ca. 1000-facher Vergrößerung abgebildeten kleinen Objektfelder von ca.  $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$  sowie einer Proben-Neigung von ca.  $45^\circ$ .

Der Detektor hat einen aktiven Durchmesser von 4 mm. Sein Abstand R von dem in der optischen Achse des Elektronenstrahls befindlichen Brennpunkt auf der Probe beträgt 95 mm. Bei Abweichungen des Brennpunktes um 1 mm ergeben sich hieraus folgende relative Änderungen der Größe  $\frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{1}{R^2}$  und somit der Röntgenintensität

a) in Richtung der Verbindungslinie Brennpunkt - Detektor:  
maximal -2,07 bis +2,14%.

b) in der Ebene senkrecht zu dieser Verbindungslinie: 0,0055%.

Hierbei wurde die perspektivische Verkürzung der Detektoroberfläche berücksichtigt. Auslenkungen und Unebenheiten von  $\pm 1 \text{ mm}$  entsprechen einer vollen Bildbreite bei 50-facher Vergrößerung. Bei höheren Vergrößerungen, z.B. 1000 : 1, liegen die Verhältnisse entsprechend günstiger.

Da bei den vorliegenden Untersuchungen keine Standardproben benutzt, sondern allenfalls die Zusammensetzung der Nullproben als bekannt angenommen wurden, soll im folgenden abgeleitet werden, welche relativen quantitativen Beziehungen sich dennoch ergeben. Wir gehen hierbei aus von der Gleichung (3) und wenden diese auf zwei chemische Elemente A und B sowie auf zwei verschiedene Proben bzw. Probenstellen 1 und 2 an:

$$J_{A1} = f_A \cdot g_1 \cdot h \cdot n_{A1} \cdot V_1 \quad (4)$$

$$J_{B1} = f_B \cdot g_1 \cdot h \cdot n_{B1} \cdot V_1 \quad (5)$$

$$J_{A2} = f_A \cdot g_2 \cdot h \cdot n_{A2} \cdot V_2 \quad (6)$$

$$J_{B2} = f_B \cdot g_2 \cdot h \cdot n_{B2} \cdot V_2 \quad (7)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich durch zweimaliges Dividieren:

$$\frac{J_{A1}}{J_{B1}} : \frac{J_{A2}}{J_{B2}} = \frac{n_{A1}}{n_{B1}} : \frac{n_{A2}}{n_{B2}} \quad (8)$$

D.h. die Intensitätsverhältnisse verhalten sich wie die Konzentrationsverhältnisse.

Benutzt man die Beziehung

$$\rho_A = \frac{n_A^A}{L} \quad \rho_B = \frac{n_B^B}{L}$$

( $\rho$  = Dichte des Elementes A bzw. B in der Probe, und B Atomgewichte,  
L = Loschmidtsche Zahl)

so ergibt sich

$$\frac{J_{A1}}{J_{B1}} : \frac{J_{A2}}{J_{B2}} = \frac{\rho_{A1}}{\rho_{B1}} : \frac{\rho_{A2}}{\rho_{B2}} \quad (9)$$

D.h. Gleichung (8) gilt für die Gewichtskonzentrationen ebenso wie für die Atomkonzentrationen.

Als weitere Bestimmungsgleichungen für die Konzentrationen können die Beziehungen

$$\frac{\rho_{A1}}{\rho} + \frac{\rho_{B1}}{\rho} = 1 \quad (10)$$

$$\frac{\rho_{A2}}{\rho} + \frac{\rho_{B2}}{\rho} = 1 \quad (11)$$

herangezogen werden, wobei  $\rho$  die Gesamtdichte der Probe ist.  $\rho_A/\rho$  und  $\rho_B/\rho$  sind die Gewichtsanteile (Gewichtsprozente).

Als weiteres Ergebnis dieser Rechnung kann festgestellt werden, daß die Beziehungen (8) und (9) unabhängig sind von den Proportionalitätsfaktoren der Gleichungen (4) bis (7), d.h. unabhängig von der spektralen Empfindlichkeitskurve und von Geometriefaktoren. Gleichung (8) und (9) sind ebenso unabhängig von den Anregungsvolumen  $V_1$  und  $V_2$ , die also infolge verschiedener Probenrauigkeit und verschiedener Probenneigung durchaus unterschiedliche Werte haben dürfen.

Probenneigung und Probenrauigkeit sind jedoch wesentlich, wenn die "erste Näherung" nicht genügt, d.h. wenn die Selbstabsorption der Röntgenstrahlung in der Probe, Atomnummer-Effekte oder Fluoreszenz als Korrekturen nicht ver-

nachlässigt werden können. In allen Korrekturrechnungen stecken implizit die räumliche Verteilung der Anregung sowie die Wege der Röntgenstrahlung vom Entstehungsort zur Probenoberfläche als wesentliche Einflußgrößen.

Es ist also im Einzelfall zu prüfen, ob und welche Korrekturrechnung vernachlässigbar ist.

Bei Stählen liegen die Ordnungszahlen der Hauptkomponenten direkt beisammen, so daß der Korrekturfaktor für die Atomnummer für alle Komponenten gleich ist und sich deshalb herauskürzt.

Die Auswirkung der Selbstabsorption der Röntgenstrahlung in der Probe kann anhand von tabellierten Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$ , z.B. nach Heinrich [16] abgeschätzt werden (Tab. 3):

Tab. 3: Massenabsorptionskoeffizienten für die  $K_{\alpha}$ -Linien nach Heinrich

Strahler	Cr	Fe	Ni
Cr	90,454	463,494	307,076
Fe	114,090	72,538	374,185
Ni	141,446	89,931	59,207

Diese Absorptionskoeffizienten gelten für Reinelemente. Für eine Legierung mit gegebener Zusammensetzung ist der Massenabsorptionskoeffizient z.B. für die Cr-Strahlung durch Mittelwertbildung mit Hilfe der Konzentrationen zu bilden:

$$\mu/\rho^{Cr} = \mu/\rho_{Cr} \cdot C_{Cr} + \mu/\rho_{Fe} \cdot C_{Fe} + \mu/\rho_{Ni} \cdot C_{Ni}$$

Analoges gilt für die Fe- und Ni-Strahlung. Wir rechnen nun als realistisches Beispiel einen Cr-Ni-Stahl mit der Ausgangszusammensetzung 15% Cr, 70% Fe, 15% Ni an, wobei der Mn-Gehalt aufgrund der Lage seiner Absorptionskanten und seiner  $\mu/\rho$ -Werte dem Fe zugeschlagen werden kann: Wir simulieren nun der Reihe nach eine Cr-Verarmung von 15 auf 10 und 5%, eine Fe-Verarmung von 70 auf 60 und 50% sowie eine Ni-Verarmung von 15 auf 10 und 5%. Hierbei soll das Konzentrationsverhältnis der übrigen beiden Komponenten

dem des Ausgangszustandes entsprechen. Die so errechneten Massenabsorptionskoeffizienten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4

Strahler Absorber	Ausgangszustand			Cr-Verarmung					
	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
% Cr		15			10			5	
% Fe		70			74,12			78,24	
% Ni		15			15,88			16,76	
$\mu/\rho$	114,648	133,790	316,872	116,071	114,396	317,488	117,494	95,001	318,024

Strahler Absorber	Fe-Verarmung					
	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
% Cr		20			25	
% Fe		60			50	
% Ni		20			25	
$\mu/\rho$	114,834	154,208	297,768	115,020	174,625	278,663

Strahler Absorber	Ni-Verarmung					
	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
% Cr		15,88			16,76	
% Fe		74,12			78,24	
% Ni		10			5	
$\mu/\rho$	113,072	136,370	332,029	111,495	138,950	347,185

Bei der Cr-Verarmung erkennt man, daß sich die  $\mu/\rho$ -Werte der Cr-Strahlung nicht wesentlich ändern. Die  $\mu/\rho$ -Werte der Fe-Strahlung nehmen jedoch ab, d.h. deren Intensität nimmt zu. D.h. die Absorption wirkt auf die Änderung der Strahlenintensitäten infolge Konzentrationsänderung gleichsinnig als zusätzliche Verstärkung. Es liegt also eine überproportionale Änderung der Röntgenintensitätsverhältnisse vor.

Ähnlich ergibt sich bei der Fe-Verarmung infolge der Absorption eine verstärkende Wirkung auf die Abnahme des Intensitätsverhältnisses Fe : Cr. In gleicher Richtung wirkt die Absorption auch bei der Ni-Verarmung.

In allen drei Fällen bewirkt die Absorption in gleicher Richtung wie die Konzentrationsänderung eine überproportionale Änderung der Verhältnisse der Röntgenintensitäten.

Fluoreszenzeffekte wirken in gleicher Richtung wie Absorptionseffekte, wie aus der folgenden Überlegung zu erkennen ist: Die Strahlung des schwereren Elementes A wird vom leichten Element B infolge seiner Absorptionskante stärker absorbiert als umgekehrt. Die Absorption bewirkt also eine Änderung des Intensitätsverhältnisses zugunsten des Elementes B. Die von B absorbierte Strahlung wird teilweise in Fluoreszenzstrahlung B umgewandelt. Dies bewirkt wiederum eine Intensitätsänderung zugunsten von B.

#### 5. Grenzen der Aussagefähigkeit der Röntgenmikroanalyse

Die Anwendung der SEM zur Untersuchung morphologischer Erscheinungen hat ihre Grenze dort, wo die Effekte die Größenordnung der elektronenoptischen Auflösung nicht mehr erreichen, oder das Präparat selbst Störungen durch Aufladung verursacht. Diese Grenze scheint aber mehr für eine mechanistische Deutung der Vorgänge von Wichtigkeit zu sein, als für die Lösung praktischer Probleme. Bei einer Vergrößerung 1 : 50 000 kann man noch etwa 0,02  $\mu\text{m}$  auflösen und damit sehr feine morphologische Veränderungen feststellen.

Die Röntgenmikroaufnahmen haben mehrfach Grenzen, wie sie zum Teil schon im Abschnitt 4 gezeigt worden ist. Die kleinste Fläche, die diskret analysiert werden kann, ist 0,1 x 0,1  $\mu\text{m}$ . Die Tiefe der analysierten Schicht beträgt 0,5 - 1  $\mu\text{m}$ . Damit ist die Abmessung des kleinsten zu analysierenden Teilchens definiert. Auch hinsichtlich der zu ermittelnden chemischen Elemente bestehen Einschränkungen. So kann man mit dem energiedispersiven Spektrometer die Elemente leichter als Natrium, unter ihnen die wichtigen Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, nicht messen, Hydride, Carbide und Oxide werden also auf diesem Wege nicht erkannt. Ebenso werden die in einigen Stählen zulegierten Nichtmetalle Bor und Stickstoff nicht angezeigt. Auch die Empfindlichkeit der Methode reicht für die interstitiell gelösten Elemente allgemein nicht aus.

Weitere Probleme bei den Untersuchungen von Massetransporterscheinungen entstehen dadurch, daß sich unter ungünstigen Bedingungen benachbarte Elemente nicht trennen lassen. Für den Massetransport durch Natrium ist wichtig, daß neben viel Cr (10-20%) wenig Mn (0,2-1,5%) nicht nachweisbar ist, da die Mn-K<sub>α</sub>-Linie mit der Cr-K<sub>β</sub>-Linie zusammenfällt. Ebenso ist es, wenn viel Ni neben wenig Co vorliegt. Dagegen kann man Ni und Co deutlich nachweisen, wenn, wie im Stellite, viel Co neben weniger Nickel im Material vorhanden ist.

Es zeigt sich also, daß die Röntgenanalyse des SEM nicht alle mikroanalytischen Probleme, die mit der Natriumkorrosion zusammenhängen, zu lösen vermag. In Kombination mit anderen Verfahren jedoch erhält man eine alle bisherigen Beobachtungsmöglichkeiten übertreffendes Bild der Korrosions- und Ablagerungserscheinungen.

## 6. Schlußfolgerungen

Mit Hilfe des <sup>mit</sup> energiedispersiven Röntgenspektrometers kombinierten Rasterelektronenmikroskops wurden eine Reihe von Korrosionserscheinungen aufgefunden und untersucht, die mit älteren, weniger hoch auflösenden Methoden wie Lichtmikroskopie an Oberflächen und Schliffen, Mikrosonden und mikroanalytische Verfahren, nicht der Beobachtung zugänglich waren. Folgende Erscheinungen sind damit gefunden oder mit Erfolg untersucht worden:

- Bildung von Korngrenzenvertiefungen der Oberfläche
- Entstehung von Löchern in der Oberfläche
- Beobachtung der Ferritbildung in Oberflächenschichten und Korngrenzen
- Nachweis der ferritischen Zusammensetzung
- Kontamination von Oberflächen mit Ca
- Nachweis von Na auf korrodierten Oberflächen
- Bildung von Schichten auf korrodierten Oberflächen
- Morphologie der Abscheidungen
- Analyse der Abscheidungen (in den Grenzen, die in Abschnitt 5 beschrieben sind).

Andere Probleme ließen sich nicht lösen, die für die Natriumkorrosion von Interesse sind:

- Massetransport von Mn
- Bildung von Komplexoxiden
- Bildung von Carbiden (in Abscheidungen)
- Entkohlungs- und Aufkohlungsprozesse.

Das Rasterelektronenmikroskop hat sich als sehr nützlich erwiesen bei der Untersuchung der abtragenden Korrosion durch Natrium an austenitischen Stählen, mit Einschränkungen auch an Nickellegierungen. Weiterhin sind morphologische und mikroanalytische Untersuchungen an Abscheidungen möglich geworden. Hier müssen jedoch ergänzende Methoden angewandt werden, um Informationen über nicht-metallische Bestandteile und Verbindungsbildung zu erhalten. Die Korrosionszonen der Nickellegierungen, die äußerst dünn sind, sind der mikroanalytischen Untersuchung nur eingeschränkt zugänglich.

## Literaturverzeichnis

- [1] L. Reimer, G. Pfefferkorn:  
"Raster-Elektronenmikroskopie", Springer-Verlag, Heidelberg, New York 1973
- [2] H. Grimminger:  
GIT, Fachzeitschrift für das Laboratorium 18, Okt.1974, S. 977
- [3] R. Plesch:  
Siemens-Analysentechnische Mitteilungen Nr. 15, Juli 1972
- [4] E. Berkey, G.A. Withlow:  
"Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium",  
New York 1972, p. 65-99
- [5] R.Groß, H.U. Borgstedt:  
Werkstoffe und Korrosion 18 (1967) 777-782
- [6] A.W. Thorley, C. Tyzack:  
"Alkali Metal Coolants", Wien 1967, p. 97-118
- [7] H.U. Borgstedt, W. Hein:  
Werkstoffe und Korrosion 18 (1967) 311-316
- [8] E. Matyas, G. Rajakovics, N. Schwarz:  
"Alkali Metal Coolants", Wien 1967, p- 367-377
- [9] H.U. Borgstedt, W. Dietz, N. Schwarz:  
Reaktortagung 1973, Tagungsbericht
- [10] H.U. Borgstedt, G. Frees, G. Drechsler:  
KFK-Bericht 991 (1969)
- [11] H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, A. Marin, H. Schneider:  
KFK-Bericht 1574 (1972)
- [12] G. Frees, G. Drechsler, H.U. Borgstedt:  
wird publiziert
- [13] S.A. Jansson, E. Berkey:  
"Corrosion by Liquid Metals", New York 1970, 497-514
- [14] H.U. Borgstedt, G.Frees, Helga Schneider:  
"Liquid Alkali Metals", BNES, London 1973, 239-244
- [15] P. Roy, D. Dutina, F. Comprelli:  
"Corrosion by Liquid Metals", New York 1970, p. 1-20
- [16] T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich. D.B. Wittry (Hrsg.)  
"The Electron Microprobe", John Wiley & Sons, New York 1966

## Liste der Abbildungen

- Abb. 1      Veränderungen der Oberflächen von austenitischen Stählen durch 5000 h Na bei 700<sup>0</sup>C
- 2            Veränderungen durch Einwirkung von Na von 700<sup>0</sup>C während 300 h
- 3            Erscheinungsbild der Oberflächen eines austenitischen Stahles nach 2500 h bei 600<sup>0</sup>C
- 4            Typische Veränderungen in ruhendem und strömendem Natrium an austenitischem Stahl
- 5            Veränderungen an Inconel 718<sup>®</sup> durch Na-Einwirkung (300h,600<sup>0</sup>C)
- 6            Veränderungen an Nimonic 90<sup>®</sup> durch Na-Einwirkung (3000h,600<sup>0</sup>C)
- 7            Querschliff einer Probe aus austenitischem Stahl, geätzt; 2300-fach
- 8            Querschliff einer Probe aus austenitischem Stahl, mit Oxalsäure geätzt; ca. 5000-fach
- 9            Röntgenspektren der Oberflächen eines austenitischen Stahls vor und nach Na-Korrosion
- 10          Ablagerungen in einem Rohr des Natriumkreislaufs aus dem Bereich der niedrigsten Temperatur
- 11          Röntgenspektren einer Oberfläche im Bereich von Abscheidungen (Wärmetauscheraustritt)
- 12          Röntgenspektrum der in Abb. 10 wiedergegebenen Oberfläche

Tabelle 1: Konzentrationsänderungen in der Hüllrohroberfläche nach röntgenspektrometrischen Messungen im SEM

Werkstoff:	E l e m e n t (Gew.-%)					
	Cr		Fe		Ni	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
1.4970	15	10,4	66,5	74	15	12,4
1.4981	16,6	10,1	62,6	73	16,8	12,8
1.4988	16	11,3	66,5	77	13	8,5

Tabelle 2: Konzentrationen an Fe, Cr und Ni in dem Oberflächenkorn der Abb. 8, der ferritischen Zone und in einem Matrixkorn ( $\sim 100 \mu\text{m}$  tief). (SEM-Analyse) W.-Nr.: 1.4981

Analysierte Stelle	Konzentrationen (Gew.-%)		
	Fe	Cr	Ni
Matrix-Korn	64,3	16,7	16,7
Korn Abb. 8	64,2	17,1	16,3
Ferrit.Zone	72,7	11,1	11,8

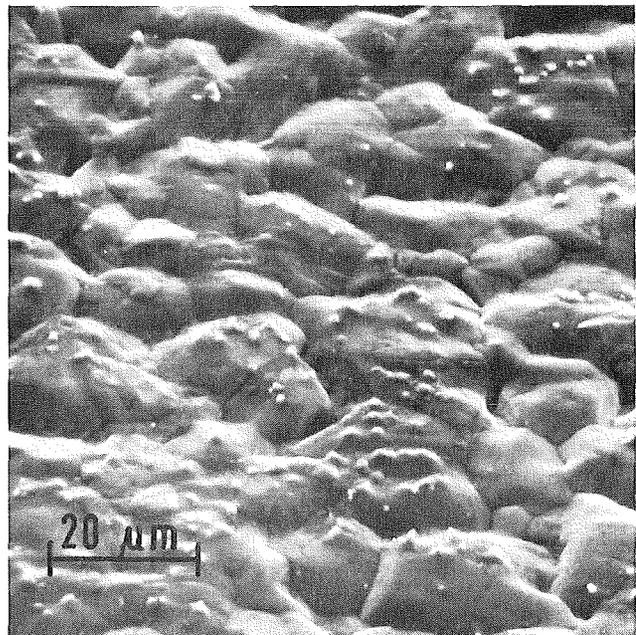
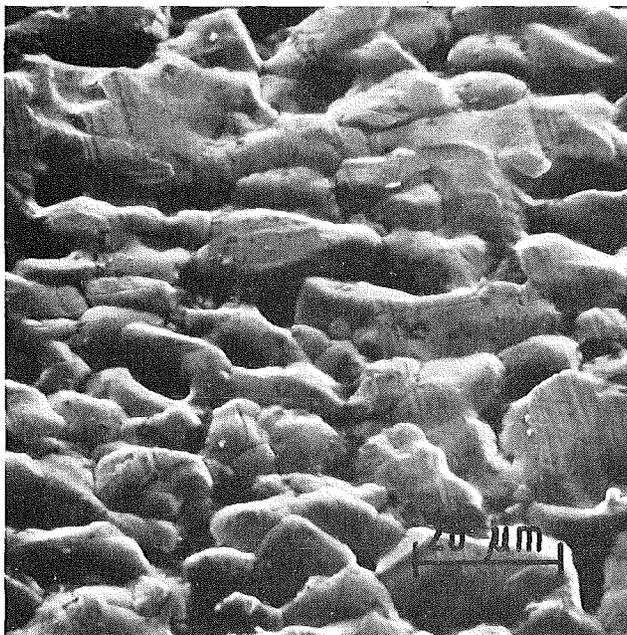
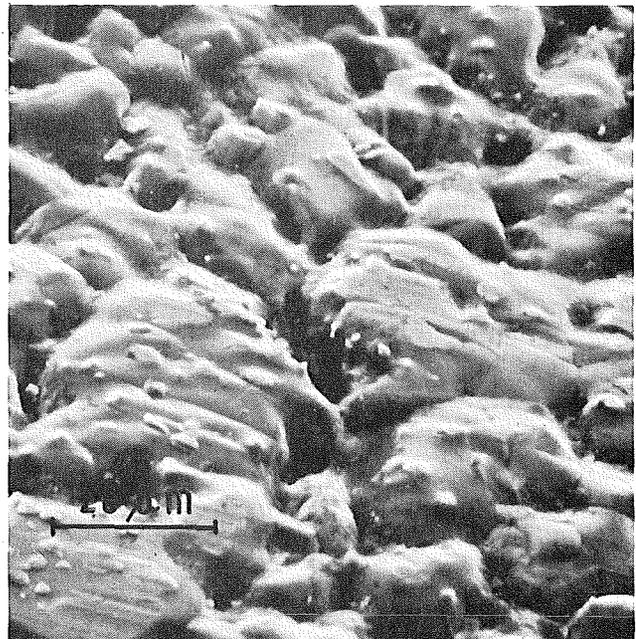
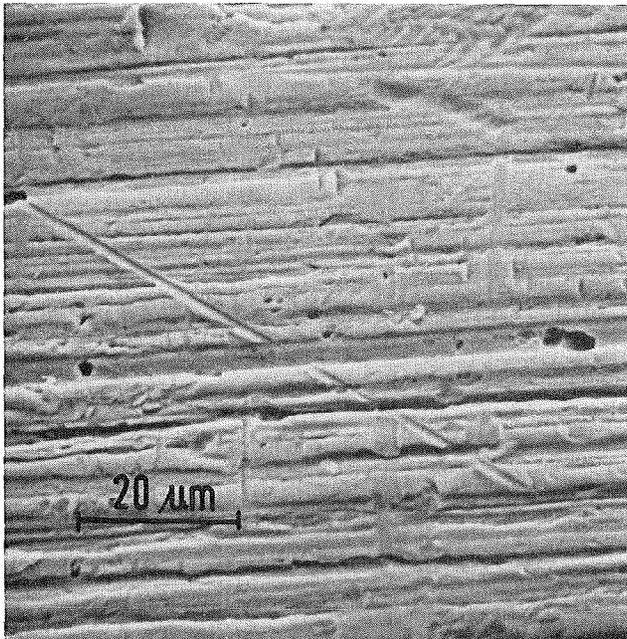


Abb. 1: Veränderungen der angelieferten Oberflächenform von Rohrproben aus austenitischem Stahl (l.o.) durch 5000 h Einsatzzeit in strömendem Na von 700°C W.-Nr. 1.4988 (r.o.) 1.4970 (.u.) 1.4981 (r.u.)

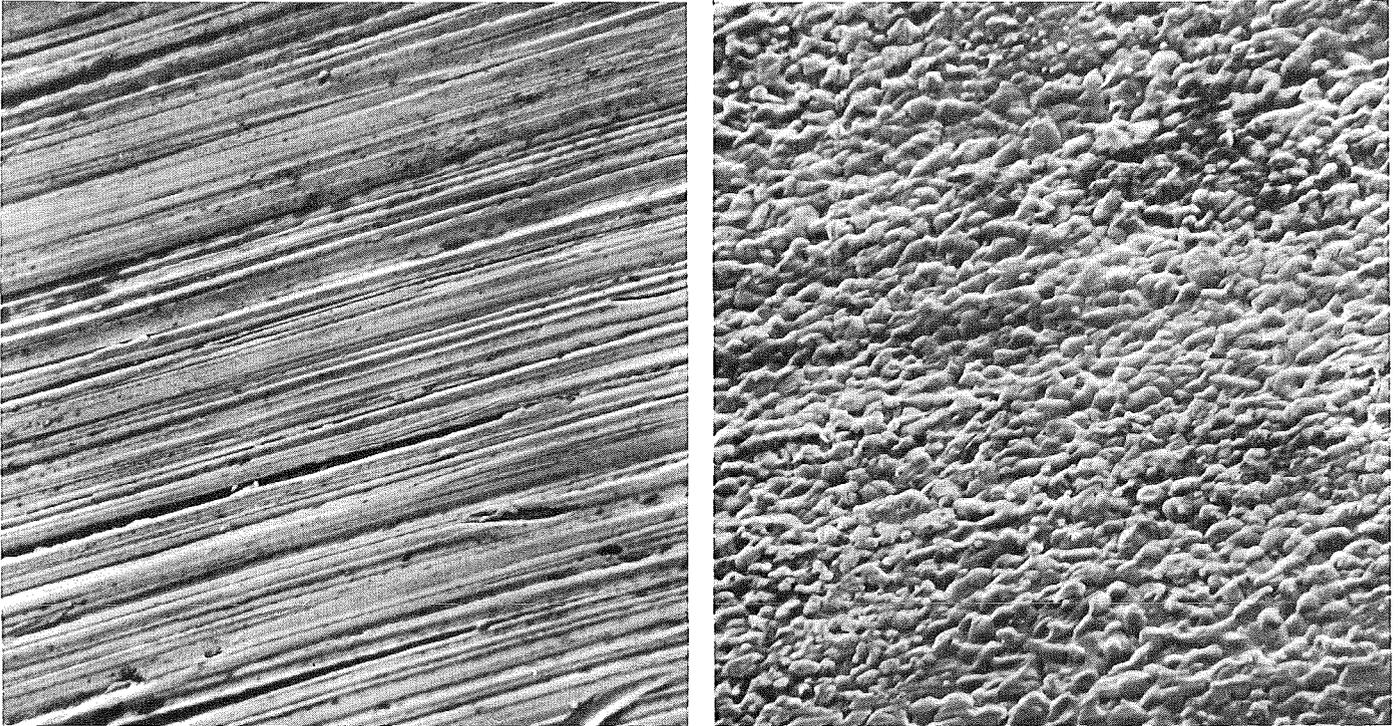


Abb. 2: Veränderungen der angelieferten Oberflächenform von Rohrproben aus austenitischem Stahl (1.4988) (links) durch 300 h Einsatz in strömendem Na von 700<sup>0</sup>C (rechts)

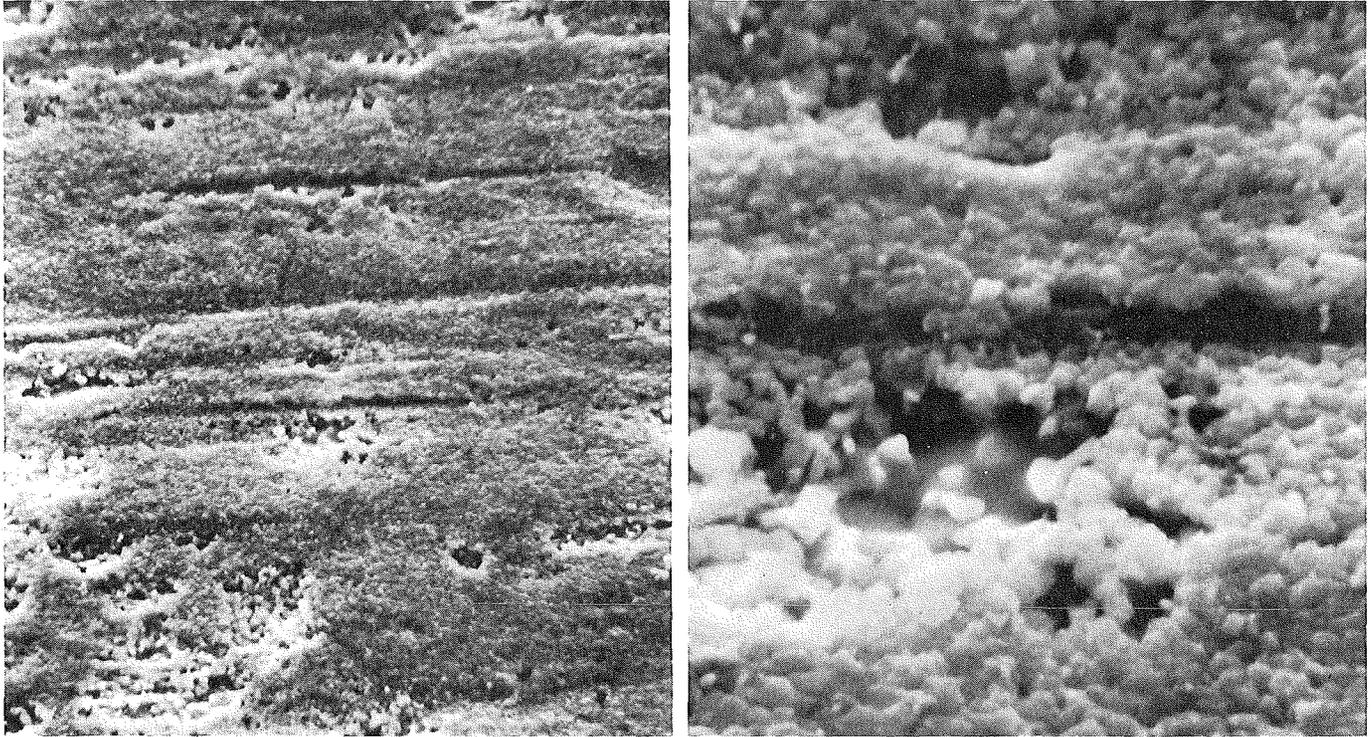


Abb. 3: Veränderung der Oberfläche von Rohrproben aus austenitischem Stahl (1.4981) bei 600°C. links Übersicht über die Bedeckung mit einer Schicht (1200:1), rechts Detail daraus (6000:1) mit einer Stelle, an der die Metalloberfläche freigelegt ist.

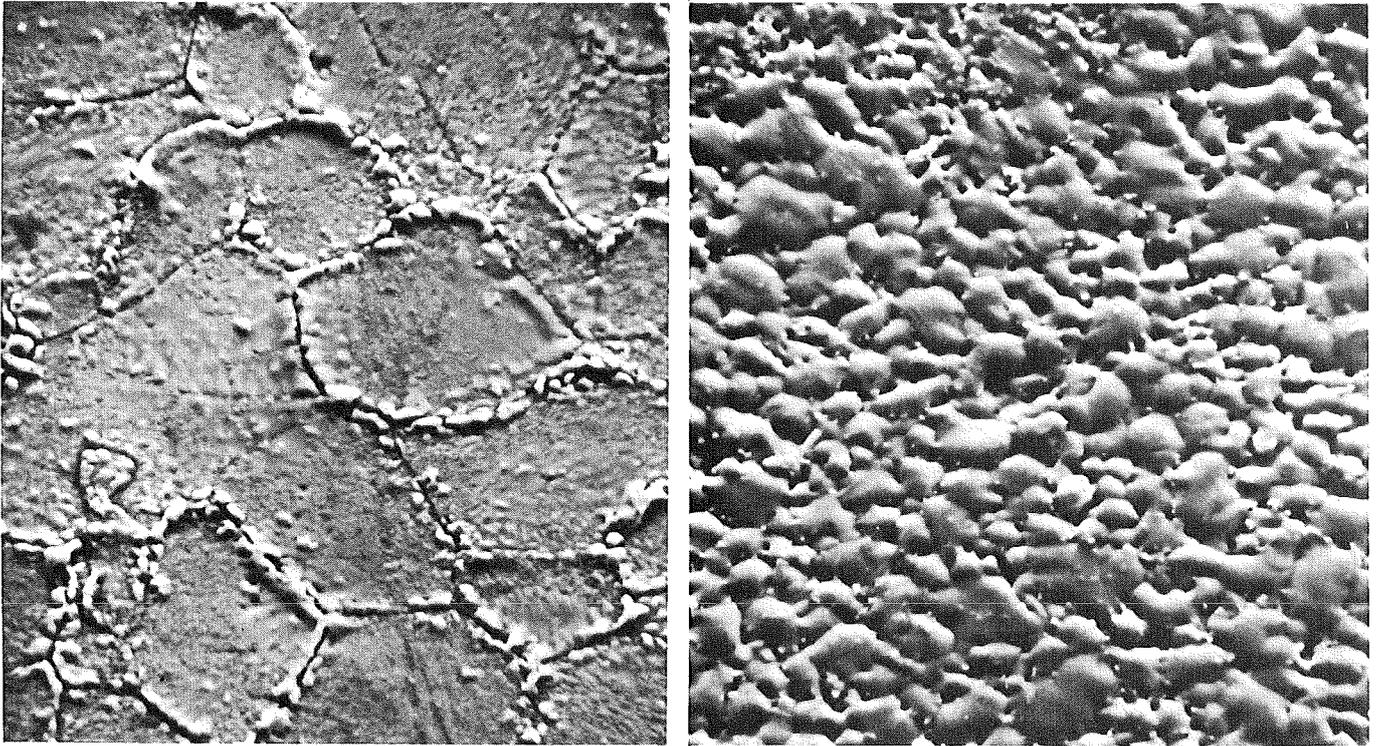


Abb. 4: Unterschiede der Wirkung ruhenden Natriums (links) und langsam strömenden Natriums (rechts) bei 600°C (ca. 1500:1)

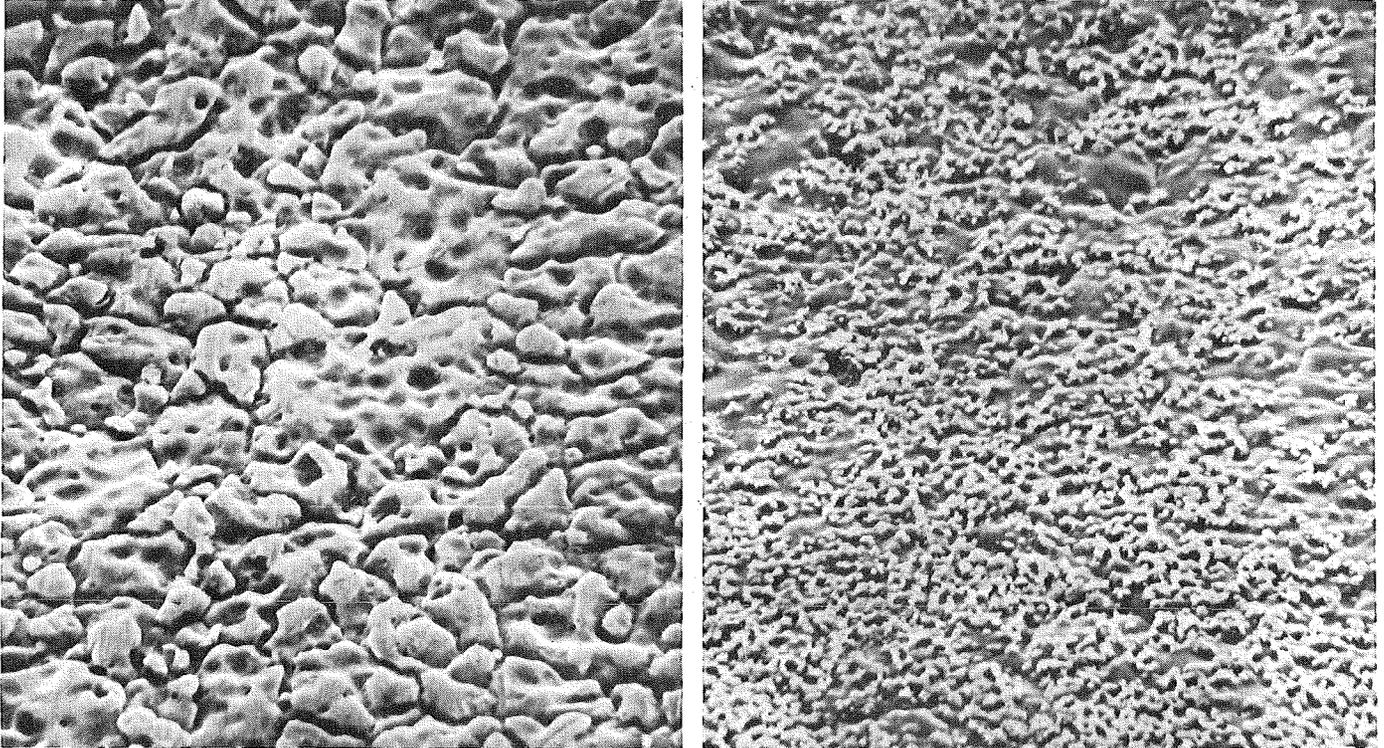


Abb. 5: Veränderung der angelieferten Oberfläche der Ni-Basislegierung Inconel 718® (links) durch 3000 h Angriff des Natriums bei 600°C in einer Strömung von ca. 1 m/s (ca. 1000:1)

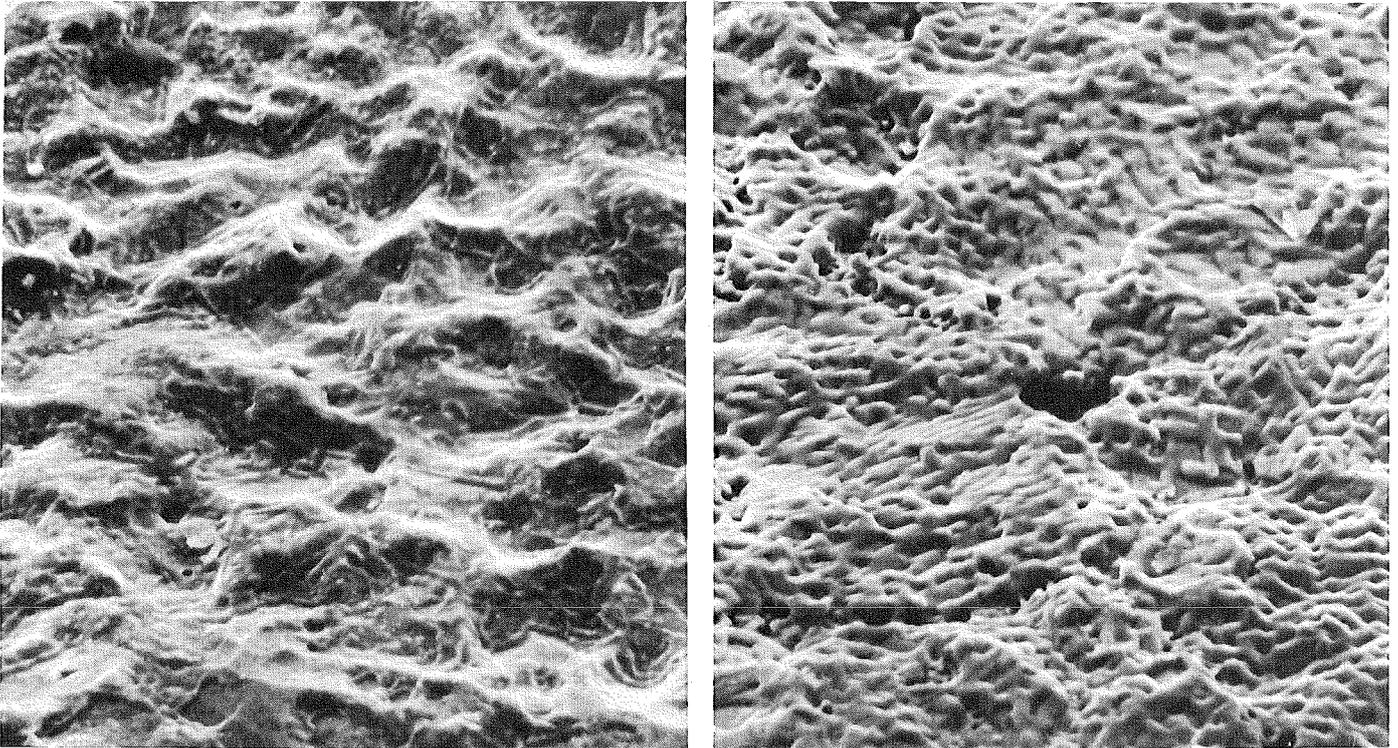


Abb. 6: Veränderung der angelieferten Oberfläche der Nickelbasislegierung Nimonic 90® (links) nach 3000 h Einsatz in einem Natriumkreislauf bei 600°C (rechts) (ca. 1000:1).

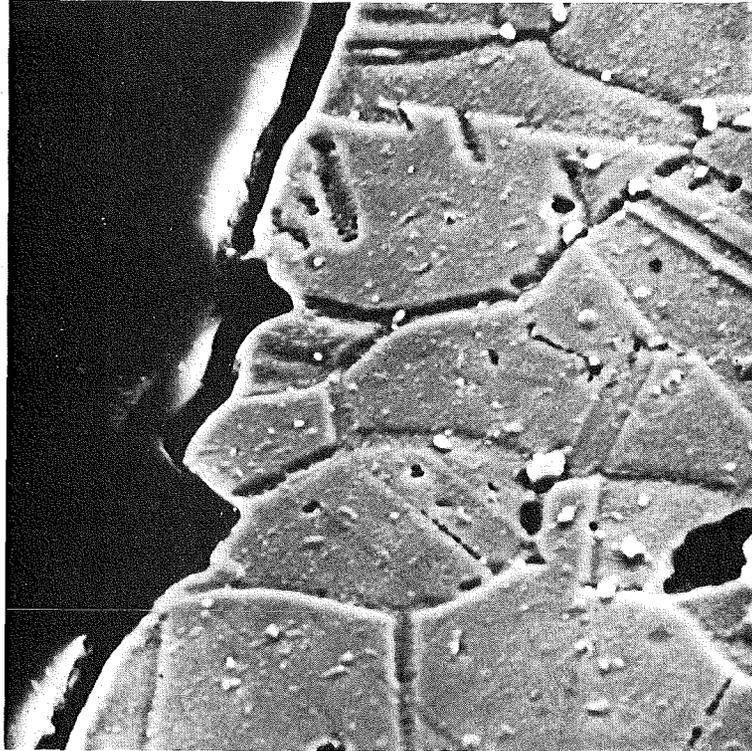


Abb. 7: SEM-Bild eines mit V2A-Beize geätzten Schliffes einer Probe aus dem austenitischen Stahl 1.4988 nach 2500 h Einsatz in Na von 700°C. Korngrenzenangriff und Lochbildung werden deutlich.(2300:1)

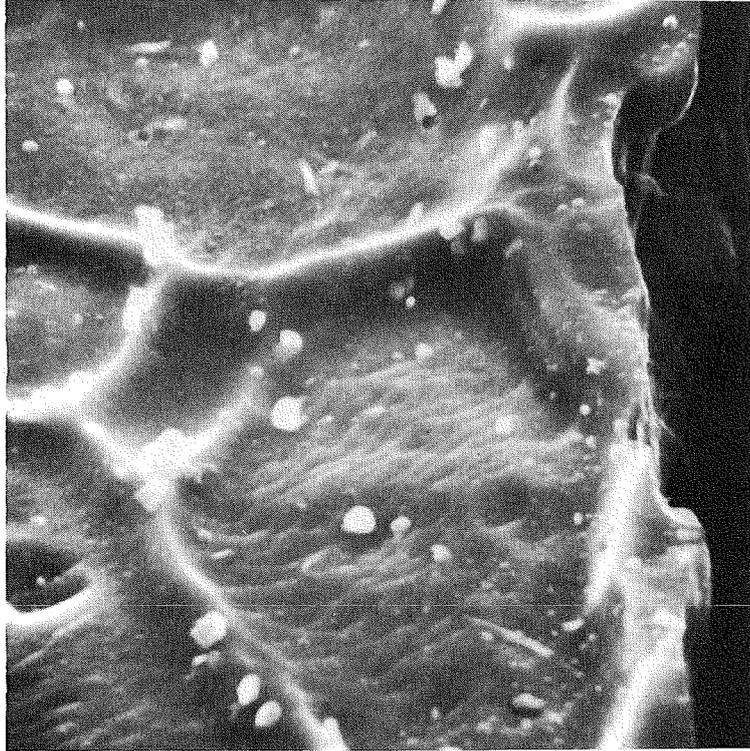
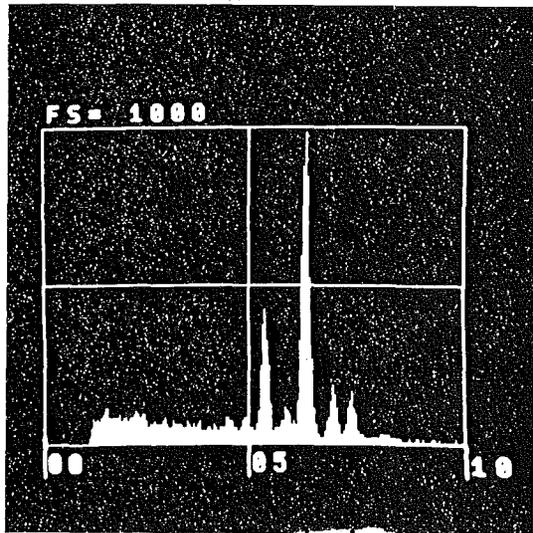
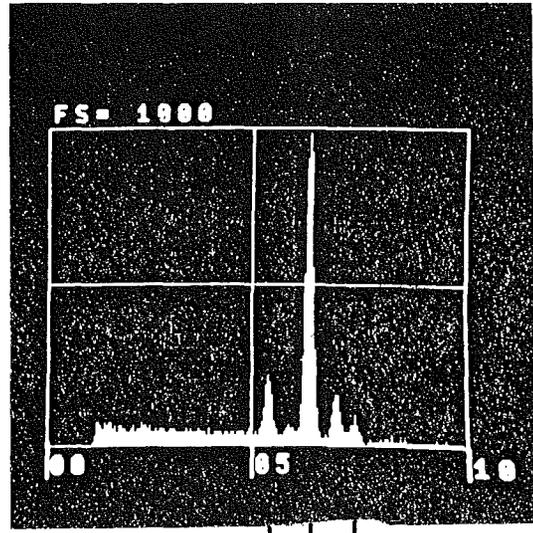


Abb. 8: SEM-Bild eines Schliffes (mit Oxalsäure geätzt) des austenitischen Stahls 1.4981 nach 2500 h Einsatz in Na von 700<sup>0</sup>C. Ferritisierte Anteile erscheinen erhaben. (6000:1).



1.4988 Cr Fe Ni



Cr Fe Ni  $K_{\alpha}$ -Linien

Abb. 9: REM-Röntgenspektren vor und nach Na-Exposition, Oberflächen normiert auf  $I_{Fe} = 100$

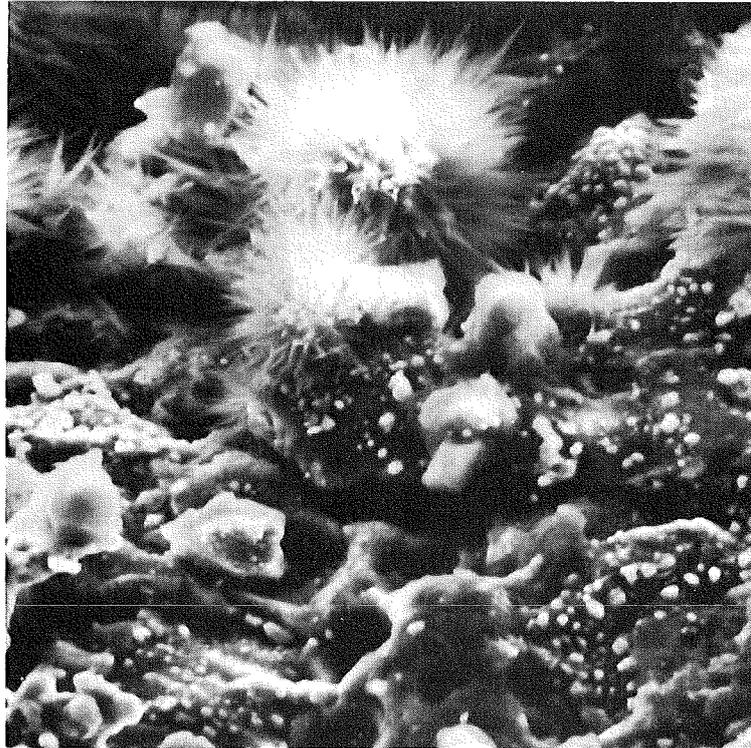
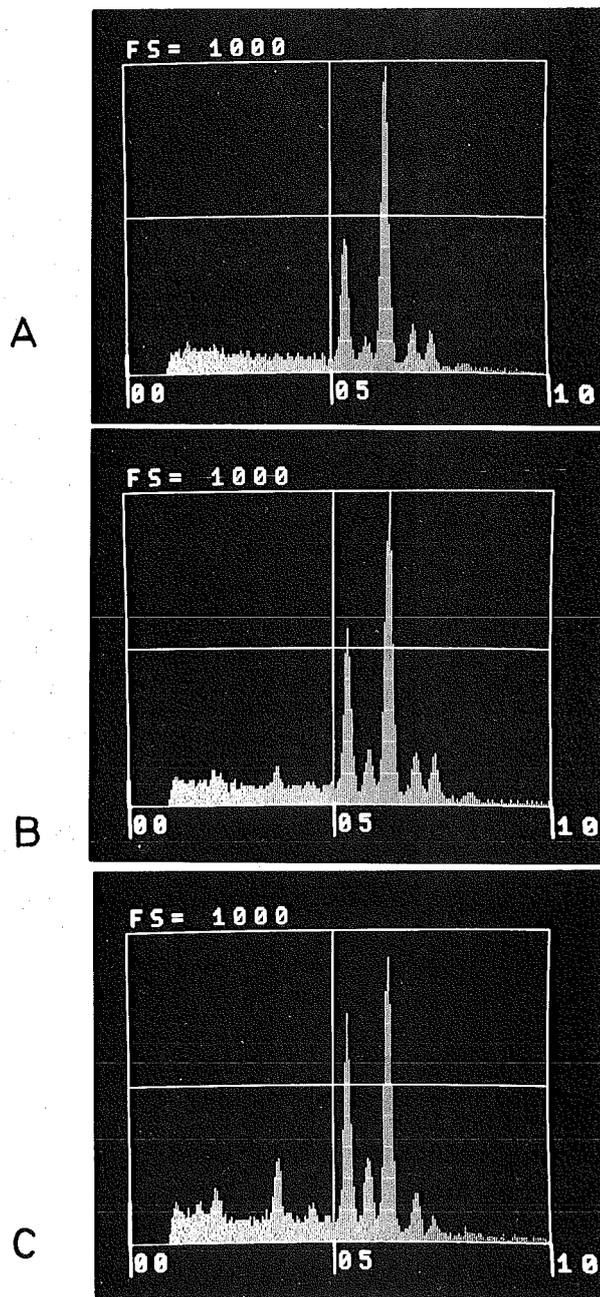


Abb. 10: SEM-Bild der Innenfläche eines Rohres aus der kalten Zone des Kreislaufs (Austritt aus dem Hauptkühler, 380<sup>o</sup>C) nach 28000 h Betriebsstunden (2000:1).



A Matrix B wenig Ablagerungen  
C viel Ablagerungen

Abb. 11: Röntgenspektren einer Probe vom Austritt aus einem Wärmetauscher (430°C) nach 28 000 h Betriebsstunden

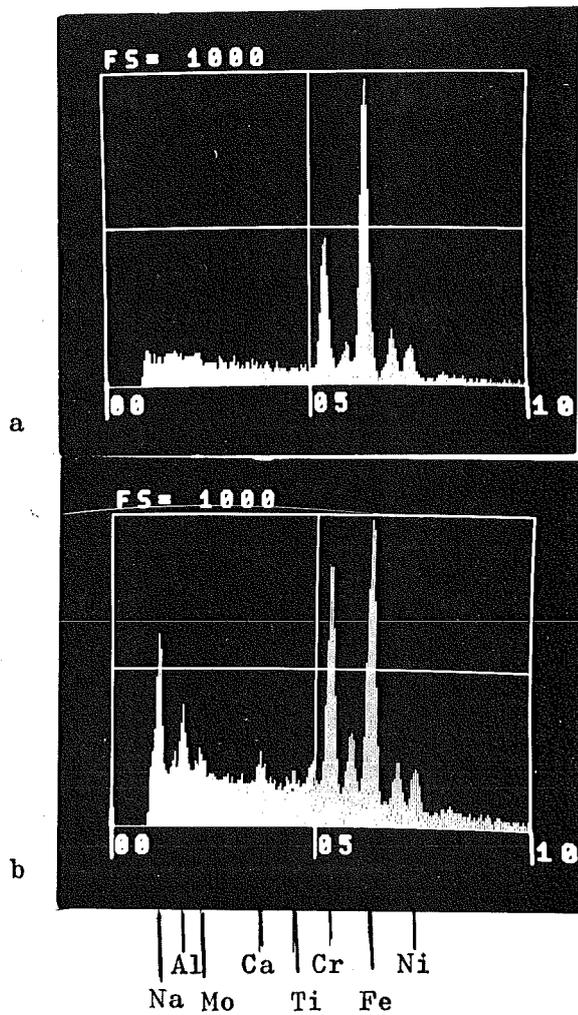


Abb. 12: Röntgenspektren des Rohres der Abb. 10, a) vom Matrix-Material, b) von der bedeckten Oberfläche