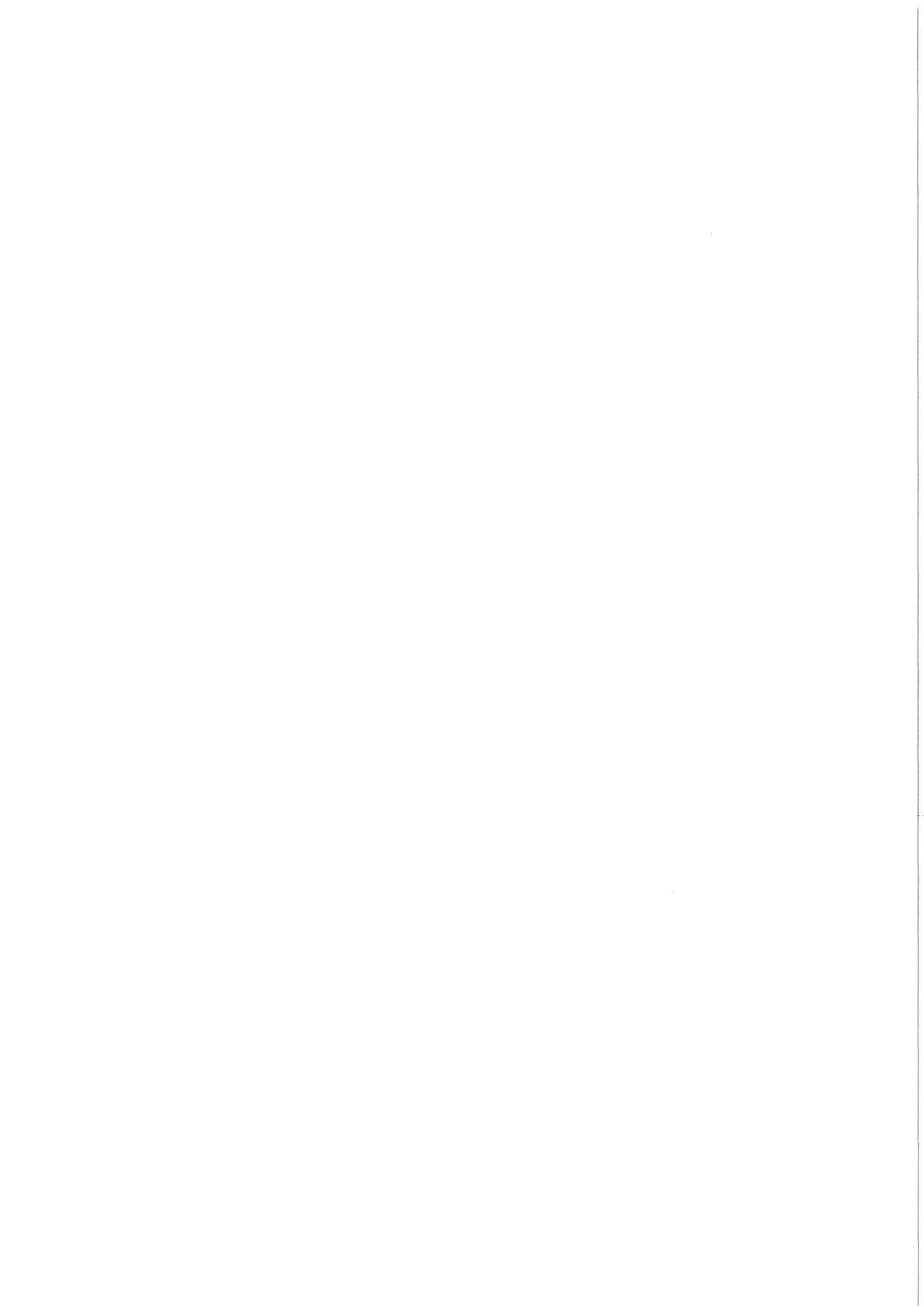


KfK 3257  
Januar 1982

# **Verzögerung des Angriffs von flüssigem Stahl auf Niob durch Aufbringen von mehrlagigen TiN/TiC-Schutzschichten**

V. Heinzl, R. Huber, I. Schub, G. Schumacher  
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Institut für Reaktorentwicklung  
Projekt Schneller Brüter

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Institut für Reaktorentwicklung

Projekt Schneller Brüter

KfK 3257

Verzögerung des Angriffs von flüssigem Stahl auf Niob durch  
Aufbringen von mehrlagigen TiN/TiC-Schutzschichten

V. Heinzel

R. Huber

I. Schub

G. Schumacher

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003



## Kurzfassung

Verzögerung des Angriffs von flüssigem Stahl auf Niob, durch Aufbringen von mehrlagigen TiN/TiC-Schutzschichten.

Der CABRI-Testkanal aus Niob muß bei den Störfallexperimenten mit versagendem Brennstab gegen den Angriff von flüssigem Stahl geschützt werden. Auf Grund von Materialuntersuchungen und Lösungstests wurde hierfür eine Innenbeschichtung der Niobkanäle mit einer Mehrfachschiicht aus NbC, TiN, TiC, TiN vorgeschlagen. In Schmelztests mit flüssigem Stahl auf derartig beschichteten Niobrohrproben konnte das Rückhaltevermögen der Mehrfachschiicht nachgewiesen werden. Der mehrstündige Kontakt mit flüssigem Natrium hatte keinen Einfluß auf die Integrität der Schicht.

## Abstract

Delay of the attack of liquid steel on niobium by TiN/TiC multilayer protection coatings

The CABRI-test channel made of niobium has to be protected against the solution attack of liquid steel occurring during transient over power experiments. Following investigations on high temperature materials and solution tests a protective multilayer coating from NbC, TiN, TiC, TiN was elaborated. Melt tests with liquid steel on coated niobium specimens demonstrated evidently the protective efficiency of the multilayer. Contact with sodium for two hours came out to be harmless concerning the integrity of the multilayer.

Zusammenfassung	Seite
1. Problemstellung	1
2. Verträglichkeit von Niob mit flüssigem Stahl	2 - 3
3. Oxidische Innenauskleidung	3 - 9
4. Karbidische und nitridische Schutzschichten	9 - 19
5. Eintauchtests mit TiN und TiN/TiC-beschichteten Probestäben aus Niob	19 - 23
6. Mehrlagige Schichten aus Karbiden und Nitriden	24 - 29
7. Schmelztests mit den mehrlagigen Schichten	29 - 34
8. Diskussion der Schmelztests mit mehrlagigen Schichten	35 - 53
9. Mehrfachschicht und Niob-Verhalten gegen Natrium	54 - 58

Literatur

Tabellen

Abbildungen

### Zusammenfassung

Das innere Einschlußrohr der Test-Section für die CABRI-Experimente wird aus Niob hergestellt. Während der "LOF driven TOP"<sup>+</sup>- Versuche schmilzt die Stahlhülle des Testbrennstabs, so daß ein Kontakt zwischen Stahlschmelze und der Niobrohrwand angenommen werden muß. Für diesen Fall muß das Niobrohr die Schmelze sicher einschließen, um die Versagensanalyse nicht zu gefährden.

Um die Lösungsgrenze der Schmelze mit dem austenitischen Hüllrohrstahl (1.4988) für Niob zu finden, wurden Experimente durchgeführt. Danach ist bei ca. 1500°C durch Auffüllen des Spaltes zwischen Brennstoff und Schutzrohr genügend Stahl vorhanden, um die Niobwand vollständig aufzulösen. Für den Lösevorgang dürften 2 bis 3 sec ausreichen.

Die Experimente ergaben ein Eutektikum mit ca. 10 At.-% Niob, das einen Schmelzpunkt bei 1280°C besitzt. Oberhalb dieser Temperatur ist deshalb ein Lösungsangriff vorhanden.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich die Forderung, das Niobrohr durch eine geeignete Schicht gegen den Stahlangriff zu schützen. Die Beschichtung muß solange gegenüber flüssigem Stahl resistent sein, bis das Testrohr soweit abgekühlt ist, daß die Stahlschmelze wieder erstarrt. Nach den bisherigen Abschätzungen ist das nach max. 20 sec. der Fall. Die erforderliche Standzeit der Schicht beträgt somit 20 sec.

<sup>+</sup> LOF = Loss Of Flow

TOP = Transient Over Power

An das Herstellungsverfahren für die Schichten und an deren Eigenschaften müssen grundsätzliche Anforderungen gestellt werden. Einmal darf beim Aufbringen keine Veränderung am Niob, dem Rohrwerkstoff, eintreten. Zum anderen sollten die Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Niob nicht stark verschieden sein, womit das System unempfindlich gegenüber Thermoschocks wird. Schließlich sollte das Herstellungsverfahren das Aufbringen der Beschichtung auf der Rohrinneenseite erlauben.

Als hochtemperaturbeständige Materialien bieten sich Oxide, Nitride und Karbide an. Eine Oberflächenoxidation scheidet aus, da der Oxidbildung eine Lösung von Sauerstoff im Niob vorausgeht. Sauerstoffhaltiges Niob ist extrem spröde und aus mechanischen Gründen nicht verwendbar. Das Aufspütern anderer Oxide kommt nicht infrage, da die Abscheidung in Niobrohren mit einem Innendurchmesser von 12 mm nicht möglich ist.

Im nächsten Schritt wurde das Lösungsvermögen von Stahl für die bekannten, hochtemperaturfesten Karbide und Nitride der IV. und V. Nebengruppe untersucht. Aus dem Lösungsvermögen wurde die Mindestschichtstärke ermittelt, bei der nach Sättigung des flüssigen Stahls, noch eine Restschicht vorhanden ist, die den Angriff auf das Niob verhindert.

Bei den Karbiden beträgt die erforderliche Schichtstärke ca.  $120\mu$ . Solche Schichtstärken können nicht hergestellt werden. Die Nitride erwiesen sich dagegen als nahezu unlöslich. Mit Schichtstärken von einigen  $\mu$  sollten sie unter den vorgegebenen Bedingungen einen ausreichenden Schutz gegen den Stahlangriff bieten. Derartige Beschichtungen mit z.B. TiN werden großtechnisch mit dem CVD-(chemical vapor deposition) Verfahren erzeugt.

Erste Testbeschichtungen mit TiN bzw. TiC/N versagten jedoch bei Eintauchtest in Stahlschmelzen. Die Schichtanalyse ergab, daß TiN kolumnar aufwächst und somit ausreichende Kanäle für den Stahlangriff schafft. Das eingetauchte TiN selbst ging nicht in Lösung. Andererseits konnte aus diesen Tests die Bedeutung der Haftfestigkeit der Schicht auf dem Basismaterial erkannt werden. Eine wirksame Schutzschicht muß zwar aus TiN bestehen, aber das kolumnare Wachstum sollte durch Zwischenschichten aus TiC unterbrochen werden. Genügende Haftfestigkeit auf Niob wird dadurch erreicht, daß eine karbidische Basisschicht aufgebracht wird. Das steht im Gegensatz zu den Beschichtungen auf Stahl, die eine nitridische Grundschicht besitzen.

Diese Erkenntnisse führten zum Vorschlag von 3 Schichttypen mit folgenden Lagen:

- 1 TiN, TiC, TiN, TiC, TiN
- 2 TiC, TiN, TiC, TiN
- 3 NbC, TiN, TiC, TiN

Mit den von LSRH (Laboratoire Suisse de Recherches Horlogeres) auf der Innenseite von Niobrohren aufbrachten Beschichtungen dieser Zusammensetzungen wurden zunächst unterschiedliche Standzeiten mit flüssigem Stahl erreicht. Eine große Anzahl von Rohrproben versagte. Fehlerhafte Oberflächen der Niobrohre bzw. zu dünn oder mangelhaft abgeschiedene Beschichtungen erwiesen sich als hauptsächliche Versagensursache.

Intakte Beschichtungen widerstanden dem Stahlangriff bei 1560 und 1660°C über 30 bzw. 20 sec. Eine Probe stand 2 Minuten, davon eine Minute bei 1540°C, im Kontakt mit flüssigem Stahl. Die Schicht zeigte danach Zersetzungerscheinungen, so daß dies die obere Grenze für die Standzeit sein dürfte. Weitere Verbesserungen müßten durch das Aufbringen weiterer Einzelschichten zu erzielen sein.

Durch die karbidischen Schichtlagen wird das kolumnare Wachstum der TiN-Schichtlagen erfolgreich unterbrochen. In den Bereichen, in denen die Einzelschichten in ausreichender Stärke vorhanden waren, konnten keine durchgehenden Einzelporen beobachtet werden.

Eindeutige Vorteile ergaben sich bei Schichttyp 3 durch die bessere Haftfähigkeit der NbC Basisschicht. Der Schichttyp mit wechselnden Lagen aus TiN und TiC sowie mit NbC als Basisschicht und TiN als Deckschicht erfüllt die Schutz Aufgabe. Deshalb wird für die Beschichtung der CABRI-Rohre Schichttyp 3 vorgeschlagen.

Um die beschriebenen Versagensmechanismen zukünftig zu vermeiden, sollten an den Niobrohren Qualitätskontrollen vorgenommen werden, bei denen die Oberfläche und Struktur des Rohrmaterials untersucht wird. Die Rohrinneninnenseite muß durch Honen soweit abgetragen werden, daß Walzriefen, die offenbar bei der Fertigung nicht auszuschließen sind, verschwinden. Die gehonte Oberfläche sollte eine Rauigkeit unterhalb der halben Schichtstärke, also kleiner als ca  $3\mu$ , besitzen.

Für die Prüfung der Qualität und Dicke der Schichten werden kleine Rohrabschnitte an beiden Enden des Originalrohres mitbeschichtet. Außerdem soll ein im Zentrum des Originalrohres eingespannter Draht nach Abschluß der Beschichtung Auskunft über die Gleichmäßigkeit der Schicht entlang der Rohrachse geben.

## 1. Problemstellung

Im Rahmen des CABRI-B Programms werden Testbrennstäbe Leistungsrampen nach Unterbrechung der Kühlung (LOF driven TOP) ausgesetzt. Es ist das Ziel, die Brennstäbe so hoch zu belasten, daß es zum Niederschmelzen kommt.

In Abbildung 1.1. ist der Querschnitt des Testeinsatzes skizziert. In diesem Entwurf ist als erste Rückhaltung der entstehenden Brennstoffschmelze ein Niobrohr vorgesehen. Den eigentlichen Sicherheitseinschluß bildet jedoch das darum angeordnete Zircalloyrohr, das innen mit einem Oxid /1/ (vorgeschlagen  $Zr O_2$ ) ausgekleidet ist und außen mit Natrium gekühlt wird. Das Niobrohr, das als Testbetteinschluß dient, soll jedoch soweit intakt bleiben, daß für die Experimentauswertung eine definierte Geometrie während der Niederschmelzphase besteht. Als Material wurde für dieses Rohr Niob unter den hochschmelzenden Metallen ausgewählt, da es einen kleinen thermischen Absorptionsquerschnitt besitzt.

Das Niobrohr wird vor der Leistungsrampe eine Temperatur von ca.  $1000^{\circ}C$  haben. Dieses Temperaturniveau wird nach dem Ausfall der Kühlung und dem Ausdampfen des Natriums einige Minuten, bis zur Auslösung der Leistungsrampe, gehalten. Beim Niederschmelzen des Brennstabs ist ein Kontakt der Schmelze mit dem Niobrohr zu erwarten. Die Temperaturen an der Innenseite des Niobrohrs werden dabei an den Kontaktstellen für max. 20 sec die Schmelztemperatur von Stahl überschreiten. Die Leistungserzeugung im Testpin ist dann durch Reaktorschnellabschaltung unterbrochen und die Teststrecke wird unter die Schmelztemperatur des Stahls abgekühlt. Es ist daher erforderlich, die Verträglichkeit von Niob gegenüber einer Stahlschmelze zu untersuchen, um die Standzeit des Rohrs oder zumindest die zeitliche Änderung der Geometrie nach der Leistungsrampe angeben zu können. Bei Unverträglichkeit ist ein Überzug aus einem weiteren Material, z.B. einer keramischen Masse, vorzusehen und die Standzeit gegenüber der Schmelze in gleicher Weise zu betrachten.

## 2. Verträglichkeit von Niob mit flüssigem Stahl

Die wichtigsten Komponenten des Stahls von Hüllrohren schneller Reaktoren sind Eisen, Chrom und Nickel, wie z.B. 1.4988, der im vorliegenden Fall verwendet wird und ca. 70% Fe, 15% Cr und 15% Ni enthält.

Alle drei dieser Komponenten besitzen im flüssigen Zustand ein großes Lösungsvermögen für Niob /2/. Sie bilden einzeln jeweils intermetallische Verbindungen mit Niob und weisen Eutektika auf, deren Schmelzpunkt um mehr als 100°C unter dem Schmelzpunkt des reinen Metalls liegen. Da das Mehrstoffsystem des legierten Stahls mit Niob nicht ausreichend aus den Zweistoffsystemen abgeleitet werden kann, wurde die Lösungsgrenze experimentell bestimmt.

In einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel wurden dazu Stahl und Niob mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen erschmolzen (siehe Abb. 2.1). Die Beheizung erfolgte induktiv, wobei der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel durch einen Graphitsuszeptor umschlossen wurde. Zwischen dem Graphitsuszeptor und der Induktionsspule wurde ein Schutzrohr angebracht, so daß die Tiegelanordnung während der Lösungsversuche unter Schutzgas gehalten werden konnte. In das Schmelzbad wurden drei, in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schutzrohr, übereinander angeordnete Thermolemente eingetaucht. Die Haltepunkte, die während des Aufheizens und Abkühlens mit diesen Thermolementen gemessen wurden, sind in Abbildung 2.2 über der Niob-Konzentration aufgetragen. Die Liquiduslinie verläuft danach entsprechend der Kurvenzüge A-B und B-C. Der niedrigste Schmelzpunkt wurde im Bereich 8,5 bis 10 At.-% Niob mit 1271°C gemessen. Die Strecke D-B stellt eine Soliduslinie dar. Ebenso waren beim Abkühlen bei Konzentrationen bis ca. 23 At.-% bis zum Erreichen der Haltepunkte entsprechend der Kurve B-E flüssige Phasen vorhanden. Bei höheren Konzentrationen ließen sie sich nicht eindeutig feststellen, jedoch konnten bis zum Erreichen der Linie B-E stets einzelne Körner aus dem Ingot herausgedrückt werden. In Abbildung 2.2 nicht angegeben, ist der Erstarrungspunkt bei 1486°C für 54.8 At.-% Nb. Diese Konzentration entspricht der des zweiten Eutektikums im Eisen-Niob-System.

Aus den geometrischen Daten für den CABRI Testeinsatz wurden sowohl die Massen- als auch die Molverhältnisse pro Längeneinheit (cm) des Einsatzes bestimmt (siehe Tabelle 2.1). Ohne vertikalen Materialtransport sind demnach pro cm Testeinsatz  $1,92 \cdot 10^{-2}$  Mol Stahl vorhanden



gegenüber  $11 \cdot 10^{-2}$  Mol Nb d.h. eine vollständige Auflösung des Nb Rohrs würde zu einer Lösung mit ca. 85 At.-% Nb führen.

Es ist jedoch anzunehmen, daß durch herablaufenden Stahl der Spalt zwischen Brennstofftablette und Nb-Rohr oberhalb einer Blockade vollständig mit Stahl ausgefüllt wird /3/. Dort wäre dann ebensoviel Stahl wie Nb vorhanden, so daß in einer Schmelze mit 50% Nb das Nb-Rohr vollständig aufgelöst würde. Mit den Ergebnissen der Löslichkeitsmessungen kann hinsichtlich der Integrität des Nb-Rohrs  $1486^{\circ}\text{C}$  als maximal zulässige Kontakttemperatur Niob/Stahl angegeben werden.

Mit Erreichen des Schmelzpunkts des legierten Stahls an der Kontaktstelle ist mit einem Abtrag von ca. 12% des Nb-Rohrs zu rechnen, so daß mit der Forderung nach definierten geometrischen Abmessungen während des Experimentablaufs diese Temperaturgrenze zu überprüfen ist. Tests hatten ergeben, daß Niobstäbe mit  $1,3 \times 3 \text{ mm}^2$  Querschnitt in flüssigen Stahl (1.4988) mit Schmelztemperatur eingetaucht in weniger als nur einer Sekunde aufgelöst wurden (siehe hierzu Abschnitt 5).

Die Dynamik des Lösungsangriffs und auch das Lösungsvermögen des Stahls gegenüber Niob machen somit eine Schutzschicht erforderlich, die für ca. 20 sec bei 1500 bis  $1600^{\circ}\text{C}$  den Kontakt Niobrohr/Stahl bzw. die Auflösung des Niobrohrs verhindert. Als Materialien müssen dazu die hochtemperaturbeständigen Niobverbindungen sowie die Oxide, Karbide und Nitride der Elemente der IV. und V. Nebengruppe betrachtet werden.

### 3. Oxidische Innenauskleidung

Von Niob gibt es die Oxide NbO, NbO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Existenz einer weiteren jedoch thermisch instabilen Oxidform Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist umstritten /4,5/. Die Schmelzpunkte dieser Oxide liegen bei (siehe Abb. 3.1 und 3.2)

	NbO	NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
T <sub>g</sub> /°C/	1945°C	1915°C	1495°C

so daß nur NbO und NbO<sub>2</sub> hier von Interesse sind.

#### 3.1 Reaktion der Oxide mit flüssigem Stahl

Jede Bildung von Oxiden der Stahlkomponenten würde, da kein weiterer Sauerstoff zugeführt wird, eine Reduktion von Nioboxid voraussetzen. Die Bildung von Chromoxid wird mit folgender Gleichung beschrieben



Die freie Reaktionsenthalpie beträgt  $\Delta G = + 9$  kcal über einen weiten Temperaturbereich. Damit kann die maximale Menge von gebildetem NbO bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  berechnet werden wenn angenommen wird, daß sich die Schmelze mit der gesamten  $\text{NbO}_2$  Schicht im Gleichgewicht befindet.

Bei einer ausgangs  $10\mu$  dicken  $\text{NbO}_2$ -Schicht und einem Chromanteil von 16% in der Stahlschmelze und einem vollständig durch die Schmelze aufgefüllten Spalt würde folgender Anteil der  $\text{NbO}_2$ -Schicht  $s$  abhängig von der Schmelztemperatur  $T_S$  reduziert:

$T_S$	1500°C	1600°C	1700°C
$s$	3,4%	3,9%	4,4%

### 3.2 Reduktion von $\text{NbO}_2$ durch Lösung von Sauerstoff in der Stahlschmelze

Eine weitere Reduktion von  $\text{NbO}_2$  kann durch die Lösung von Sauerstoff in der Schmelze erfolgen. Von Eisen und dem dazugehörigen Sauerstoffdruck über der Schmelze liegen folgende Angaben vor /6/:

Gew.-% $\text{O}_2$ gelöst	At-% gelöst	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
0,01	0,035	0,15	0,24	0,37	0,57
0,2	0,738	44,0	70,0	109	168

$$x = P_{\text{O}_2} \cdot 10^{10} \text{at}$$

Daraus berechnen sich folgende Lösungsenthalpien in Kcal/Mol  $\text{O}_2$  nach

$$\Delta G = RT \ln P_{\text{O}_2}$$

Gew.-% $\text{O}_2$ gelöst	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
0,01	90,3	90,9	91,7	92,4
0,2	69,6	69,9	70,0	70,2

Nach /7/ kann für den Konzentrationsbereich  $<0,01$  Gew.-% eine Funktion

$$p = kc \text{ mit } k = \text{const.}$$

angenommen werden. Dies vorausgesetzt, würden die Gleichgewichtskonzentrationen mit Lösungsenthalpien entsprechend den freien Reaktionsenthalpien von  $\text{NbO}_2$  folgende Werte annehmen:

	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
c /Gew.-%/	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
/ At.-% /	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$

Bei solch kleinen Gleichgewichtskonzentrationen wird die Reduktion der Nioboxidschicht vernachlässigbar klein und es ist außerdem anzunehmen, daß die für den Gleichgewichtszustand notwendige Sauerstoffmenge bereits im festen Stahl gelöst ist.

### 3.3 Diffusion durch die Oxidschicht

Der Abtrag der Nioboxidschicht durch Reduktion und Lösung von Sauerstoff durch die Schmelze ist nach den vorausgehenden Abschnitten von untergeordneter Bedeutung.

Eine Reaktion mit der Stahlschmelze wäre jedoch zu erwarten, wenn eine Stahlkomponente durch die Oxidschicht diffundiert und dort eine Legierung bildet. Die resultierende Volumenzunahme dürfte die Oxidschicht beschädigen und die Stahlschmelze hätte wieder freien Zutritt zum Niob. Über die Diffusion von Stahl durch  $NbO_2$  liegen jedoch keine Angaben vor. Vergleiche mit anderen Oxiden liefern widersprüchliche Aussagen, so daß eine experimentelle Untersuchung durchgeführt werden müsste.

### 3.4 Herstellung einer oxidischen Beschichtung

#### 3.4.1 Oxidation an der Oberfläche mit Luft bzw. Sauerstoff

Die Bildung einer Oxidschicht erfolgt unter Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen über  $650^\circ C$ . Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von  $Nb_2O_5$  darf die Oxidationsstufe des  $NbO_2$  nicht überschritten werden. Daher muß der Sauerstoffdruck während des Oxidationsvorgangs klein gehalten werden. Nach /8/ entsteht bei  $850^\circ C$  bis  $1200^\circ C$  und einem  $O_2$ -Druck von weniger als  $6,7 \cdot 10^{-3}$  Pa nur  $NbO$ . Weiterhin können zuvor aufgebrachte Schutzschichten aus  $Al_2O_3$  oder  $BaO-Al_2O_3$ -Silikatglas die Bildung von  $Nb_2O_5$  unterdrücken.

In jedem Fall geht der Bildung einer Oxidschicht die Lösung von Sauerstoff im Niob voraus.

Die maximale Konzentration  $c_0$  von gelöstem Sauerstoff, bis zu der keine Oxidbildung eintritt, kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\ln c_O = 3,829 - \frac{7700}{RT} \quad (750 \text{ bis } 1540^\circ\text{C})$$

c in At.-%, T in K und  $R=1,9852 \text{ cal Mol}^{-1}\text{Grad}^{-1}$  (siehe auch Abb. 3.2 und 3.3).

Da die Diffusion das Eindringen des Sauerstoffs in das Metall begrenzt, wird zuerst an der Oberfläche eine Konzentration erreicht, die zur Oxidbildung führt.

Die Diffusion wird mit steigender Temperatur beschleunigt. Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, umso stärker findet die Oxidation an der Oberfläche statt. Weiterhin wird die Bildung der Oberflächenoxidation durch höhere Sauerstoffaufnahme bevorzugt. Diese Aufnahmerate wird bei Unterdruck durch die Adsorption kontrolliert und ist damit druckabhängig /9/. Der Druck wird nach oben hin jedoch begrenzt, da ab ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg die Bildung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu erwarten ist.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte müßte eine Oxid-Beschichtung im Temperaturbereich von 850 bis  $1000^\circ\text{C}$  erfolgen, bei einem Sauerstoffdruck von  $6,7 \cdot 10^{-2}$  bis  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Pa. Die Sauerstoffaufnahme wird dann entsprechend Abbildung 3.4 und 3.5 erfolgen /8/.

Der Oxidationsprozess beginnt in dem genannten Bereich stets mit einem Lösungsprozess bis zur Sättigung. Danach bildet sich NbO an den Korngrenzen im oberflächennahen Bereich, also nicht nur an der Oberfläche selbst. Aus der Oberfläche wachsen bei fortschreitender Oxidation NbO Inseln. Erst die sich darüber bildende  $\text{NbO}_2$ -Schicht ist geschlossen und zeigt ein parabolisches Wachstum. Um eine mehrere  $\mu$  starke  $\text{NbO}_2$ -Schicht zu erzielen, ist bei den zuvor genannten Parametern eine Reaktionszeit von 10 bis 20 Stunden erforderlich.

Während des Prozesses steht die unterste Oxidschicht aus NbO im Gleichgewicht mit dem Lösungsprozess im angrenzenden Metall, in den durch Diffusion Sauerstoff eindringt. Die Materialeigenschaften von Niob sind jedoch vom Sauerstoffgehalt bereits im ppm-Bereich abhängig. Dies zeigt Abbildung 3.6 bis 3.8 für die mechanischen Eigenschaften und Abbildung 3.9 für die Gitterparameter /4,10/.

Bei diesen Eigenschaftsänderungen durch gelösten Sauerstoff ist es daher wichtig, die Konzentration des Sauerstoffs in der Niobwand zu kennen. Dazu wird angenommen, daß bei den zuvor genannten Oxidationsbedingungen nach wenigen Minuten die Sättigung für gelösten Sauerstoff an der mit Sauerstoff beaufschlagten Seite des Niob-Rohrs erreicht wird. Da dann das sich bildende NbO mit der Lösung im Gleichgewicht steht, wird der Sauerstoff aus dem Bereich mit der Sättigungskonzentration

in das Niob diffundieren. Die ortsabhängige Endkonzentration kann dann mit der folgenden Formel /11/

$$c(x) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{2v+1} \sin \frac{(2v+1)\pi x}{h} \exp \left[ - \left( \frac{(2v+1)\pi}{h} \right)^2 Dt \right] \right\}$$

$c$  = Konzentration /At.-%/

$\bar{c}$  = mittlere Konzentration

$c_0$  = Konzentration an der Oberfläche

$c(x)$  = Konzentration im Abstand  $x$  von der Oberfläche

$v$  = 0, 1, 2, ...

$0 < x < h$

$h/2$  = Dicke des beaufschlagten Metallteils

$D$  = Diffusionskoeffizient

=  $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei  $1000^\circ\text{C}$  /4/

=  $5,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei  $850^\circ\text{C}$

berechnet werden.

Damit ergeben sich die in Abbildung 3.10 gezeigten Konzentrationen nach 10 bzw. 20 Stunden Reaktionszeit bei  $850^\circ\text{C}$  und nach 10 Stunden bei  $1000^\circ\text{C}$ . Die mittleren Konzentrationen  $\bar{c}$  ergeben sich aus /11/

$$\bar{c} = \left\{ c_0 \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{(2v+1)^2} \exp \left[ - \left( \frac{(2v+1)\pi}{h} \right)^2 Dt \right] \right] \right\}$$

und die entsprechenden Sättigungskonzentrationen  $c_0$  und Schichtdicken  $s$  folgen dann aus der eingangs genannten Gleichung.

Fall	$c_0$ [At.-%]	$\bar{c}$	$c_0$	$\bar{c}$ [At.-%]	$w^*$ (gelöst) [mg/cm <sup>2</sup> ]	$w^{**}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	$s$ [μ]
850°C, 10h	1,46	0,198	0,29	0,29	0,75	1,6	5,6
850°C, 20h	1,46	0,28	0,41	0,41	1,07	3,2	14
1000°C, 10h	2,19	0,38	0,83	0,83	2,16	5,6	23

$w^*$  = Gewichtszunahme durch den gelösten Sauerstoff

$w^{**}$  = Gewichtszunahme entsprechend Abbildung 3,5 bei  $p = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$

Aus der Lösungskonzentration ergibt sich die Gewichtszunahme  $w^*$  pro Wandfläche, die verglichen mit der Gesamtaufnahme  $w^{**}$  nach Abbildung 3.5 für  $p = 0,04$  Pa diejenige Sauerstoffmenge liefert, die zur Oxidbildung beiträgt. Die resultierende Schichtdicke  $s$  (siehe Tabelle) wurde unter der Annahme bestimmt, daß die Oxidbildung ausschließlich zu  $NbO_2$  führt und eine gleichmäßige Oxidschicht mit der theoretischen Dichte für  $NbO_2$  ( $s=5,9g/cm^3$ ) gebildet wird. Da jedoch ein Teil des Sauerstoffs zur Bildung von  $NbO$  an den Korngrenzen und im Metall verwendet wird, dürfte die geschlossene  $NbO_2$ -Schicht kleiner als  $s$  in der Tabelle sein. Der Umfang der  $NbO$ -Bildung ist aus der zitierten Literatur nicht exakt zu entnehmen. Kristallographische Aufnahmen und das in den Abbildungen 3.5 wiedergegebene Zeitverhalten deuten jedoch an, daß mehr als die Hälfte des Oxids  $NbO_2$  sein dürfte. Die Bildung der in den drei Fällen erzielten Oxidschichten ist gemäß Abbildung 3.6 bis 3.9 mit beträchtlichen Änderungen der Materialeigenschaften verbunden. Im kalten Zustand beträgt die Bruchdehnung des bei  $1000^\circ C$  behandelten Rohrs noch 50% des ursprünglichen Werts und bei der bei  $850^\circ C$  durchgeführten Oxidation trifft dies auf etwa den halben Wandquerschnitt zu. Gleichzeitig wird die Bruchspannung im kalten und warmen Zustand erhöht. Aus Abbildung 3.8 und 3.9 sind die Werte für die Vickershärte und die Änderung der Gitterparameter an der Reaktionsseite durch eine Sauerstoffkonzentration von  $c_0$  zu ersehen. Infolge der geänderten Gitterparameter ergeben sich Längenänderungen  $\Delta l/l$

Fall	$\Delta l/l$	$H_V$
$850^\circ C, 10h, c_0=1,216$ At.-%	$1,2 \cdot 10^{-3}$	240
$1000^\circ C, 10h, c_0=2,19$ At.-%	$1,8 \cdot 10^{-3}$	320

auf der Rohrinneenseite. Sie werden zu inneren Spannungen führen, die beim Abkühlen die Bruchspannungen überschreiten oder bei ungleichmäßiger Oxidation zu Verbiegungen des Niobrohrs führen. Andererseits dürften die Ausscheidungen von  $NbO$  an den Korngrenzen durch Übersättigung beim Abkühlen das Material soweit geschwächt haben, daß ein Nachrichten im kalten Zustand nicht mehr möglich ist. Spannungsrisse oder Verbiegungen würden außerdem eine Zerstörung der  $NbO_2$ -Schicht bewirken.

Nach diesen Betrachtungen ist die Aufbringung einer  $NbO_2$ -Schicht durch Oberflächenoxidation nicht anwendbar.

### 3.4.2 Anodische Oxidation

Nach /12,13/ ist die anodische Oxidation von Niob mit einer Vielzahl von Elektrolyten möglich. Die dabei gebildeten Oxidfilme bestehen aus einer amorphen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schicht. Ihre Stärke erreicht bei den meisten Elektrolyten kaum  $1\mu$ .

Da es somit nicht möglich ist, einen festhaftenden und geschlossenen  $\text{NbO}_2$  Überzug in einem Innenrohr aufzubringen, unter Vermeidung der Oxidation der gesamten Niobwand, kann die Anwendung einer oxidischen Schutzschicht im vorliegenden Fall keine geeignete Lösung bieten.

### 3.4.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen mittels CVD

$\text{Al}_2\text{O}_3$  kann in einigen  $\mu$  starken Schichten auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden. Aus Gründen der Haftfestigkeit wird zwischen der Metall- und Oxidschicht eine nitridische oder karbidische Schicht aufgebracht. Beschichtungen dieser Art werden jedoch in einem späteren Abschnitt behandelt.

## 4. Karbidische und nitridische Schutzschichten

Einen Überblick über die bei hohen Temperaturen beständigen Karbide und Nitride gibt Tabelle 4.1. Dabei weisen vor allem die Verbindungen der IV. und V. Nebengruppe hohe Bildungswärmen auf. Unter diesen besitzen Titankarbid und -nitrid die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die demjenigen von Niob am nächsten liegen. Große Unterschiede des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schutzschicht und Basismaterial dürften Anlaß zu thermischen Spannungen liefern.

Im weiteren wird jedoch zunächst auf die Verträglichkeit dieser Materialien mit Stahl eingegangen, wobei die abschließende Beurteilung an Hand von experimentellen Untersuchungen getroffen wird.

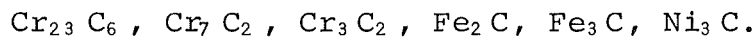
### 4.1.1 Karbide der IV. und V. Nebengruppe

Die Zustandschaubilder der Karbide der Elemente der vierten und fünften Nebengruppe sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Während in der vierten Gruppe nur die monokarbidische Phase auftritt, gibt es von den Metallen der fünften daneben noch das  $\text{Me}_2\text{C}$ . Alle Phasen besitzen einen ausgedehnten Homogenitätsbereich. Beim Vanadium und Tantal existiert außerdem noch eine dritte Hochtemperaturphase mit jedoch sehr kleinem Homo-

genitätsbereich. Weitere Daten sind in der folgenden Tabelle 4.2 enthalten.

#### 4.1.1 Chemische Stabilität der hochtemperaturbeständigen Karbide gegenüber flüssigem Stahl

Von den Stahlkomponenten Fe, Cr und Ni sind folgende Karbide bekannt:



Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die Kohlenstoffpotentiale dieser Karbide sind zusammen mit denen der hochtemperaturfesten Karbide in Abb. 4.2 aufgetragen. Vanadinkarbid scheidet danach aus der weiteren Betrachtung aus, da es gegenüber Chrom nicht stabil ist. Stabiler sind dagegen in der gleichen Gruppe die Niob- und Tantalkarbide sowie diejenigen der IV. Gruppe. Daneben ist die Bildung von Mischkarbiden möglich. Obgleich z.B.  $\text{Ni}_3\text{C}$  allein nicht stabil ist, sind jedoch Mischkarbide vom Typ  $\text{Me}_6\text{C}$  und  $\text{Me}_{12}\text{C}$  mit Nickel bekannt /18,19,20/.

Bei unterstöchiometrischen Karbiden führen außerdem freie Metallaktivitäten zur Bildung von Metall/Metall-Verbindungen wie z.B.  $\text{NbNi}_3$  (siehe Abschnitt 2). Für TaC wird dazu in /19,20/ mit  $\text{TaC}_{0,82}$  bis zum stöchiometrischen Karbid ein Bereich angegeben, in dem ein Angriff durch Ni bzw. Co an  $\text{TaC}_{0,927}$  erfolgt.

Eigene Versuche mit stöchiometrischem Tantalkarbid konnten zeigen, daß bis über  $2000^\circ\text{C}$  keine Reaktion mit Stahl auftrat. Bei Temperaturen über  $2400^\circ\text{C}$  setzte jedoch eine schnelle Reaktion ein, die zur Zerstörung des TaC-Tiegels und zur vollständigen Umsetzung der ursprünglich im Tiegel enthaltenen Stahlmenge führte (siehe Abb. 4.3 TaC-Tiegel) /21/.

Für NbC wird eine ähnliche Abhängigkeit des Kohlenstoffpotentials vom Kohlenstoffgehalt in der Literatur angegeben. Da außerdem die gleichen Phasen wie beim TaC auftreten, ist ein entsprechendes Verhalten zu erwarten /4,14/.

HfC tritt nur in der monokarbidischen Phase auf /15,17/. Die Kohlenstoffpotentiale sind kleiner und variieren stärker mit dem Kohlenstoffgehalt. Dies trifft ebenso für TiC zu. Für Hafniumkarbid wird jedoch in /19,20/ angegeben, daß unabhängig von der Stöchiometrie, Reaktionen mit Ni und Co auftreten und intermetallische Verbindungen in geglühten Proben zu finden sind. Klärende Versuche müßten hier zeigen, ob



ähnliche Temperaturgrenzen für die Reaktion wie beim TaC vorhanden sind, wodurch sie für den Anwendungsfall nicht geeignet wären.

Vom chemischen Angriff unabhängig ist jedoch mit einem Lösungsangriff zu rechnen, der nicht an die zuvor genannten Temperaturgrenzen gebunden ist.

#### 4.1.3 Löslichkeit

Untersuchungen über die Löslichkeit von Karbiden der Metalle der Gruppen IVb und Vb in Eisen-, Nickel- und Kobaltschmelzen wurden in /22/ beschrieben. Danach besitzen die Metallschmelzen ein mit der Temperatur ansteigendes Lösungsvermögen bei einem Lösungsbereich von einigen Atom-% Karbid in der Nähe der Schmelztemperatur der Metalle. Eutektika mit einigen At.-% Karbid haben Schmelzpunkte unter denen der reinen Metalle (Abb. 4.4). Diese Ergebnisse wurden mit Pulvermischungen erzielt. Die Pulver aus Metall und stöchiometrischem Karbid wurden für die Experimente gemischt und vor den eigentlichen Messungen 3 Minuten bei 1300°C und 18 MPa heißgepreßt.

Das vorliegende Problem geht jedoch von geschlossenen karbidischen Oberflächen aus, an denen die Stahlschmelzen anstehen. Außerdem handelt es sich um hochlegierte Stähle. Um die Kinetik des Lösungsprozesses mitzuerfassen, wurden daher NbC-Sinterkörper in flüssigen Stahl eingetaucht.

#### 4.1.4 Schmelzexperimente mit Niobkarbid und Stahl

Die NbC-Sinterteile wurden aus handelsüblichen NbC-Pulvern durch Heißpressen mit einem in INR/KfK entwickelten Verfahren /29/ hergestellt. Die Sinterteile hatten eine Enddichte von ca. 83% der theoretischen Dichte. Durch Aufbrechen der Sinterteile konnte das innere Gefüge mit einer offenen Restporosität gezeigt werden.

Ein Bruchstück des gesinterten NbC wurde in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel mit einem für Hüllrohre typischen Stahl 1.4988 erschmolzen. Nach Erreichen des Schmelzpunktes wurde die Temperatur noch bis 1650°C erhöht und 5 Minuten konstant gehalten. Danach wurde die Schmelze innerhalb von 2 Minuten bis zum Schmelzpunkt abgekühlt.

Der vollständig abgekühlte Ingot wurde aufgesägt und angeschliffen (Abb.4.5). In dieser Abbildung entspricht das hellere Band im Inneren dem Nb-Bruchstück, das auf beiden Seiten mit Stahl umgeben ist. Der

Riß im NbC war bereits beim Zerschneiden des Sinterteils entstanden. Die restliche Oberfläche wurde dagegen nicht zerstört (Abb.4.6). Untersuchungen mit dem Raster -Elektronen-Mikroskop (REM) ergaben jedoch, daß der Stahl in die offene Porosität des NbC eingedrungen war (Abb.4.7 und 4.8). Die Eisenverteilung entsprach der ursprünglichen Porosität und erklärt, warum das NbC-Teil trotz der hohen Eisenaufnahme nicht deformiert wurde. In der NbC-Probe bei ca. 0,1 mm Abstand von der Oberfläche wurden 24 At.-% Fe festgestellt und in 0,5 mm ca. 17 At.-%. Die übrigen Stahlkomponenten waren entsprechend ihrer Konzentration in der verwendeten Legierung ebenfalls vorhanden.

Die Nb-Konzentration im Schmelzbereich des Stahls betrug unabhängig vom Abstand zur NbC-Oberfläche ca. 2,6 At.-% Nb. Im Schlifffbild waren jedoch einige kreuzförmige Ausscheidungen zu erkennen (Abb.4.6). Abbildung 4.9 gibt eine dieser Ausscheidungen vergrößert wieder und Abbildung 4.10 zeigt einen Nb Scan von dem gleichen Bildausschnitt. Im letzteren ist zu erkennen, daß die Ausscheidung eine Nb-reiche Phase enthält. Die Punktanalyse ergab einen Anteil von ca. 67 At.-% Nb während in unmittelbarer Nachbarschaft der sichtbaren Ausscheidung wieder ca. 2,6 At.-% Nb, also die mittlere Konzentration der Schmelze gemessen wurde. Der Kohlenstoffgehalt der Ausscheidung wurde nicht nachgeprüft. Aufgrund des Lösungsverhaltens von Nb im Eisen konnte von einer karbidischen Ausscheidung ausgegangen werden.

Die Schmelze hatte demnach eine entsprechend der Temperatur von 1550°C mögliche Konzentration von NbC aufgenommen. Infolge des langsamen Abkühlvorgangs wurde zunächst eine NbC-reiche Phase ausgeschieden bis schließlich die Restschmelze mit ca. 2,6 At.-% erstarrte. Unter der Annahme, daß das Verhalten der Schmelze im wesentlichen vom Eisen bestimmt wird, stimmen die Ergebnisse dieser Versuche sehr gut mit den Angaben von Frey und Holleck /22/ überein, die ein Eutektikum mit 2,5 bis 3 At.-% NbC in Eisen gefunden hatten (siehe Abb.4.4).

Für das vorliegende Problem bedeutet dieses Ergebnis, daß nach dem Kontakt der Hüllrohrschmelze mit dem umschließenden, mit NbC beschichteten Rohr innerhalb kurzer Zeit die Schmelze mit NbC gesättigt ist. Bei der Schmelztemperatur von Stahl (ca. 1450°C) beträgt die Lösungsgrenze ca. 3 At.-% NbC. Wird die Mengenbetrachtung wieder auf 1 cm Länge des CABRI-Testeinsatzes bezogen, dann können  $1,92 \cdot 10^{-2}$  Mol

Stahl von der Hülle  $5,76 \cdot 10^{-4}$  Mol NbC entsprechend  $8,06 \cdot 10^{-2}$  g aufnehmen. Da jedoch wieder davon auszugehen ist, daß der Spalt zwischen UO<sub>2</sub>-Tablette und Schutzrohr ganz mit Stahl aufgefüllt ist, können 0,35g NbC in den 0,11 Mol Stahl gelöst werden. Somit ist eine NbC-Schicht von mindestens 120µ erforderlich, damit nach Sättigung der Lösung noch eine karbidische Schutzschicht vorhanden ist ( $\rho_{\text{NbC}} = 7,6\text{g/cm}^3$ ,  $\text{Mol}_{\text{NbC}} = 104,9\text{g-Mol}$ ).

#### 4.1.4 Hafniumkarbid

Aus den Phasenuntersuchungen in /22/ geht hervor, daß die Löslichkeit der Karbide mit steigender Ordnungszahl des Karbidbildners abnimmt (siehe Abb.4.4). Daher wurden die Untersuchungen mit HfC fortgesetzt. Es wurde mit der gleichen Sintertechnik ein HfC-Pellet mit 95% th.D. hergestellt. Ein Bruchstück davon mit geschliffenen Oberflächen wurde auf eine Stahlscheibe aus 1.4988 aufgelegt und letztere in einem Aluminiumoxid-Tiegel erschmolzen. Die Schmelze wurde 10 Minuten lang auf 1500°C gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Das HfC-Bruchstück war teilweise in die Testschmelze eingetaucht (Abb.4.11). Wie die Schliffbildvergrößerungen zeigten, war die Trennlinie zwischen Stahlschmelze und HfC klar zu erkennen (Abb.4.12). Die Eisen- und Hafniumanalysen bestätigten diesen Verlauf (Abb.4.13 und 4.14). Die 1400-fache Vergrößerung zeigte jedoch das Ablösen von HfC-Körnern mit einem Eindringen der Stahlschmelze entlang der Korngrenzen in das Karbid (Abb.4,15).

Im Stahlbereich außerhalb der Karbidpartikel war eine Konzentration von 0,3% HfC festzustellen. Im Karbidteil waren 4.4 At.-% der Stahlphase nachzuweisen. Es war jedoch zu erkennen, daß der Stahl in Rissen und ursprünglich offenen Poren konzentriert war.

HfC ist demnach wesentlich beständiger als NbC. Jedoch würde auch eine Konzentration von 0,3% noch Schutzschichtdicken an der Grenze der Herstellbarkeit erfordern.

#### 4.1.5 Diffusion von Stahlkomponenten bzw. Niob durch eine NbC-Schicht

Neben dem chemischen Lösungsangriff kann die Diffusion von Metallkomponenten durch eine NbC-Schicht zu deren Zerstörung führen. Da keine Diffusionsangaben für Stahl und dessen Komponenten in NbC vorliegen, wird eine Abschätzung mit den Werten für die Selbstdiffusion von Niob

in NbC vorgenommen. Nach /11/ ist  $D_{Nb}$  in NbC<sub>998</sub> =  $5,5 \cdot 10^{-6} \exp(-55500/RT)$  bei  $1800^{\circ}\text{C} < T < 2200^{\circ}\text{C}$ . Damit würde bei  $1800^{\circ}\text{C}$  ein Massenstrom durch eine  $10\mu$  starke NbC-Schicht von  $\dot{m} = 6 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2 \text{ sec}$  entstehen. Im Zeitbereich von 20 sec, in dem flüssiger Stahl im vorliegenden Experiment in Kontakt mit der mit NbC beschichteten Wand kommt, dürfte die Diffusion durch geschlossene Schichten somit keine Rolle spielen.

#### 4.1.6 Herstellung von NbC-Schutzschichten

Drei Verfahren werden in /4/ zitiert. Im ersten Fall wird Nb in Kontakt mit Fe<sub>3</sub>C Pulver auf Temperaturen um 500 bis  $1100^{\circ}\text{C}$  gehalten. Das Eisenkarbid wird dabei zersetzt und Kohlenstoff diffundiert zum Niob. So bildet sich bei  $1100^{\circ}\text{C}$  nach 48h eine  $90\mu$  dicke NbC-Schicht auf der dem Fe<sub>3</sub>C benachbarten Niob-Oberfläche.

Das zweite Verfahren sieht die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Toluol) in einem strömenden Gemisch mit Wasserstoff bei 1000 bis  $1300^{\circ}\text{C}$  und 0,1 MPa vor.

Ein weiteres Verfahren sieht die Abscheidung aus einem Gasgemisch von NbCl<sub>5</sub> und einem Kohlenwasserstoff vor. Dabei wird das Karbid vollständig aus der Gasphase abgeschieden, so daß nach diesem Verfahren auch Karbide mit einem anderen karbidbildenden Metall abgeschieden werden können.

Aus Abb.4.4 ist dazu zu entnehmen, daß das Lösungsvermögen von Eisen und Nickel für Karbide mit zunehmender Periodenzahl abnimmt. Bei der Anwendung des dritten Verfahrens wäre daher die Aufbringung einer HfC oder TaC-Schicht vorzuziehen, mit etwa den halben Mindestschutzschichtdicken.

Für keines der genannten Verfahren werden jedoch Schichtdicken der nötigen Stärke angegeben. Karbidische Überzüge allein können somit nicht für den vorliegenden Anwendungsfall vorgeschlagen werden.

#### 4.2 Nitridische Auskleidung

Die Nitride der Metalle Ti, Zr, Hf und Ta besitzen ebenfalls ausreichend hohe Schmelzpunkte (siehe Tab.4.4). Der durch Dissoziation freigesetzte Stickstoff schränkt ihre Verwendung erst über ca.  $2000^{\circ}\text{C}$  ein (siehe Tab. 4.5)

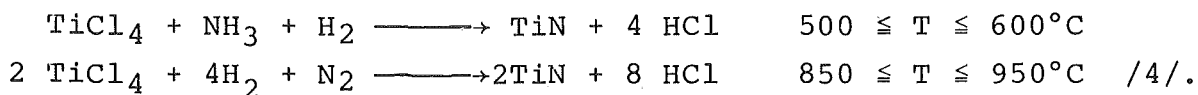
Der Schmelzpunkt von  $\text{NbN}_{1,0}$  liegt bei  $2030^\circ\text{C}$ . Jedoch beginnt bereits bei  $1370^\circ\text{C}$  die Zersetzung zu einer stickstoffärmeren Phase bei 1 atm unter  $\text{N}_2$ -Abgabe. Festes Niobmetall nimmt außerdem schnell Stickstoff in gelöster Form auf und versprödet dadurch. Eine Beschichtung im vorliegenden Fall mit NbN scheidet daher aus.

Stickstoff ist in den Nitriden von Ta und vor allem in Ti, Zr und Hf wesentlich stärker gebunden als bei den Legierungsbestandteilen von Stahl (siehe Abb. 4.16). Deshalb ist nicht mit einem chemischen Angriff durch die Stahlschmelze zu rechnen, solange der Stickstoffpartialdruck klein genug bleibt und keine Legierungsbildung einsetzt.

TiN wird als geeignet für Tiegel zur Aufnahme von Stahlschmelzen beschrieben /15,16/. In der Literatur waren jedoch keine weiteren Angaben zu finden über das Verhalten weiterer Nitride gegenüber Stahlschmelzen bzw. deren Lösungseigenschaften. Um außerdem den Angriff an massiven Nitridkörpern zu erfassen, wurden Experimente mit flüssigem Stahl in TiN-Tiegeln, bzw. mit TiN-Stücken in Stahlschmelzen durchgeführt.

#### 4.2.1 Beschichtungstechnik

TiN-Schichten können aus der Gasphase abgeschieden werden. Dabei wird folgende Reaktion genutzt:



Nach Reaktionszeiten von ca. 2 Stunden können mit diesen Prozessen TiN-Schichten von  $4\text{-}5\mu$  Stärke erzeugt werden. Die Schichtdicke wächst danach nur noch langsam, so daß die maximal erreichbaren Schichten mit  $5\mu$  angegeben werden.

Industriell gefertigt werden im allgemeinen nur TiN-Beschichtungen, da die Ausgangsverbindung  $\text{TiCl}_4$  bei Raumtemperatur flüssig ist und außerdem ein breites Anwendungsspektrum vorhanden ist, z.B. Beschichtung von Hartmetall-Schneidwerkzeugen.

Nach dem gleichen Verfahren kann auch HfN aufgebracht werden, mit  $\text{HfCl}_4$  als Ausgangsmaterial. Zur Aufbereitung des Reaktionsgases muß das  $\text{HfCl}_4$  jedoch auf über  $300^\circ\text{C}$  gehalten werden, auch die Bildung der Nitridschicht erfolgt bei einer höheren Temperatur als beim TiN. Die

erzielbaren Schichtdicken werden ebenfalls mit ca.  $5\mu$  angegeben. Mit HfN-Schichten sind jedoch weniger Erfahrungen vorhanden. HfN besitzt eine geringere Härte als TiN.

#### 4.2.2 Schmelzexperimente mit HfN und Stahlschmelze im $Al_2O_3$ -Tiegel

Aus handelsüblichen HfN-Pulvern wurden durch Heißpressen massive Tabletten hergestellt. Die Tabletten wurden aufgebrochen und ein Bruchstück keilförmig geschliffen. Die Kontaktflächen zur Pressmatrize aus Graphit wurden dabei abgetragen, um Graphit-Verunreinigungen zu entfernen. Der Keil wurde dann zusammen mit Stahl (1.4988) in einem Aluminiumoxidtiegel induktiv bis  $1650^{\circ}C$  aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 10 min wurde die Schmelze langsam abgekühlt. Das HfN-Bruchstück war trotz der höheren Dichte nicht in der Schmelze untergetaucht (Abb.4.17). Anschließend hergestellte Anschliffe der Trennflächen der Materialien wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb. 4.18)

Der eingesetzten HfN-Keil besaß eine Dichte von 92% d.th.D. Eine Aufnahme von einer angeschliffenen Oberfläche vor dem Experiment zeigte, daß noch offene Porosität vorhanden war (Abb.4.19). Für das Experiment wurde das HfN-Stück auf den zu erschmelzenden Stahl aufgelegt. Vergrößerungen des Übergangsbereichs in den benetzten Zonen zeigten, daß Stahl entlang den Korngrenzen in das HfN eingedrungen war und dort die Poren auffüllte (Abb.4.20). Letzteres wird durch ein Eisen-scan im trennflächennahen Bereich im HfN hervorgehoben (Abb.4.21 Abb.4.22).

#### 4.2.3 HfN-Tiegel

Bei den Versuchen mit HfC wurde festgestellt, daß oxidische Ausscheidungen die Korngrenzen aufgelockert hatten und das Eindringen von Stahl förderten. Daher wurde der  $Al_2O_3$ -Tiegel in einem folgenden Experiment durch einen heißgepressten HfN-Tiegel (92% d.th.D.) ersetzt. In den Tiegel wurde ein HfN-Keil (92% d.th.D.) wieder auf einem Stahlstück eingelegt und letzteres erschmolzen. Nach Erreichen des Schmelzpunktes bildete der flüssige Stahl eine Tropfenform, und der Tiegelboden blieb nur teilweise benetzt. Der aufgelegte HfN-Keil kippte seitlich von der Schmelze ab, blieb jedoch während der gesamten Stand-

zeit (10 min 1650°C) mit ihr in Kontakt.

Nach dem Erkalten ließ sich der Stahlingot vom Tiegelboden abheben. Der Nitridkeil war teilweise vom Stahl umschlossen und konnte daher nicht getrennt werden (Abb.4.23 und Abb.4.24).

In einer Aufnahme mit Rückstreuielektronen von einem Anschliff der Berührungsfläche von Stahl und HfN ließ sich deutlich die scharfe Trennungslinie zwischen den beiden Materialien zeigen (Abb.4.25). Die größeren Risse in der HfN-Zone mußten beim Erstarren entstanden sein. Es konnte dort kein Stahl nachgewiesen werden.

Dagegen zeigten Aufnahmen vom grenznahen Bereich, daß dort zahlreiche Poren vorhanden waren und dort, ebenso wie entlang der Korngrenzen, Stahl eingedrungen war. Einzelne Körner des HfN waren herausgelöst worden und befanden sich im grenznahen Stahlbereich. In der unmittelbaren Umgebung der Körner konnte dagegen kein Hf festgestellt werden (Abb.4.26, Abb.4.27, Abb.4.28).

Die Ergebnisse zeigten somit für HfN keine mit der energiedispersiven Röntgenanalyse nachweisbare Lösungskonzentration im Stahl. Der Korngrenzenangriff verdeutlichte jedoch, daß bei der Verwendung von HfN als Schutzschicht auf eine hochdichte Auftragung geachtet werden muß.

#### 4.2.4 TiN-Keil mit Stahl im $Al_2O_3$ -Tiegel

Der verwendete TiN-Keil wurde durch Heißpressen in gleicher Weise wie das HfN hergestellt und unter den gleichen Bedingungen getestet (10 min bei 1650°C). Die Sinterdichte des Nitrids betrug 93% d.th.D. Wie Abb.4.29 und Abb.4.30 zeigen, tauchte der Nitridkeil während des Experiments nur teilweise in den flüssigen Stahl ein. Der Anschliff der Trennfläche zeigt deutlich zwei Materialbereiche. Die Röntgen-scan-Aufnahme läßt diese Trennfläche erkennen und macht deutlich, daß keine Vermischung auftrat (Abb.4.31, Abb.4.32, Abb.4.33).

Einige Unregelmäßigkeiten der Trennlinie wurden weiter vergrößert. Die in der Abb.4.31 erkennbaren Ausbrüche konnten als Lunker identifiziert werden. Auch für diese Stelle konnte mit örtlichen Analysen gezeigt werden, daß die Ti-Konzentration im Schmelzbereich unter der Nachweisgrenze von 0,2 At.-% lag.

Es konnte weder ein Vordringen von Stahl entlang der Korngrenzen im

Nitrid nachgewiesen werden, noch waren abgelöste Körner in der Stahlschmelze zu finden. Die Sinterdichte war jedoch besser als beim HfN und nur wenige offene Poren waren vorhanden (Abb.4.34). Somit gilt die gleiche Anforderung an eine TiN-Schutzschicht hinsichtlich einer hochdichten Aufbringung.

#### 4.2.5 TiN-Tiegel

Für ein weiteres Experiment wurde ein Tiegel aus TiN durch Heißpressen mit 93% d.th.Dichte hergestellt. Der Tiegel wurde für Abschmelztests von Prüfkörpern (siehe Abschnitt 5.3) aus Niob in flüssigem Stahl verwendet. Der Stahl wurde dazu unter Schutzgas ca. 15 min auf 1500°C gehalten. Im Anschluß an den Abschmelztest wurde der Tiegel mit der Stahlschmelze auf 1700°C aufgeheizt. Danach floß der Stahl jedoch aus dem Tiegel und legierte mit dem Tiegelhalter aus Molybdän (Abb.4.35). Nach dem Erkalten wurde festgestellt, daß die Oberfläche der Tiegelinnenseite aufgeraut war. Die Struktur der Innenseite war jedoch erhalten bis zum oberen Rand. Dagegen war der äußere Rand am oberen Wandabschluß aufgewölbt. Auf der Außenseite war vom Mo-Halter der ursprüngliche Zentrierrand meniskusförmig hochgezogen. Im Anschliff zeigte der Tiegel innere Risse, die jedoch kein Metall enthielten und somit beim Abkühlen entstanden sind. In die Außenseite der Wand und am Boden war Metall bis zu einer Tiefe von ca. 0,5mm eingedrungen.

#### 4.2.6 Ergebnis der Schmelztests

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen an Sinterteilen aus NbC, HfC, die sich jeweils 10 Minuten in Kontakt mit flüssigem Stahl 1.4988 bei 1500°C befanden konnten zeigen, daß der Stahl diese Materialien über einen Lösungsprozeß angreift. Die maximal festgestellten Lösungskonzentrationen in dem hochlegierten Chrom/Nickel-Stahl entsprachen dabei in etwa denen, die für reines Eisen bestimmt wurden /22/. Daraus konnte für eine Schutzschicht für das Niobrohr des CABRI-Einsatzes eine Mindestschichtdicke abgeleitet werden. Erst mit Schichtstärken darüber kann ohne einen völligen Abtrag der Schutzschicht das Lösungsvermögen des Stahls abgedeckt werden. Im Fall des NbC sind dazu 120µ erforderlich. Die Hersteller solcher Schichten geben jedoch



an, daß maximal 5 bis  $10\mu$  starke Überzüge möglich sind. Mit HfC müßten Schichten von ca.  $12\mu$  aufgebracht werden, so daß Schutzschichten aus Karbiden alleine nicht anwendbar sind.

Rasch ablaufende chemische Umsetzungen wie sie für TaC über  $2000^{\circ}\text{C}$  früher festgestellt wurden, traten in dem durch den Anwendungsfall vorgegebenen Temperatur- und Zeitbereich nicht auf.

Gegenüber den Karbiden wiesen die Nitride weit geringere Lösungskonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 At.-%-in Stahl auf, so daß Schutzschichtdicken mit den machbaren Stärken um  $5\mu$  ausreichen. Voraussetzung ist jedoch, daß die Beschichtung dicht aufgebracht wird, da der flüssige Stahl durch offene Porosität eindringen kann.

Bei den Karbiden und in geringerem Ausmaß auch beim HfN wurde außerdem ein Vordringen des Stahls entlang der Korngrenzen beobachtet. Beim TiN konnte nur im Fall des Tiegels, der 15 Minuten bei  $1500^{\circ}\text{C}$  gehalten und danach kurzzeitig auf  $1700^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt wurde, Stahl in einer Tiefe von 0,5 mm nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß auch nitridische Schichten keinen langzeitigen Schutz gegen den Angriff von Stahlschmelzen bieten können, jedoch im hier geforderten Zeitbereich den Angriff ausreichend verzögern dürften.

#### 5. Eintauchtests mit TiN und TiN/TiC beschichteten Probestäben aus Niob

Nach den zuvor beschriebenen Schmelztests wurden in der Industrie Probestäbe aus Niob bestellt, die mit industriell gefertigten Beschichtungen aus TiN bzw. mit einer TiN-Grund- und einer TiC-Deckschicht überzogen wurden. Die fertigen Probestäbe hatten die Abmessung  $1,3 \times 3,5 \times 50 \text{ mm}^2$ . Die Überzüge zeigten die goldgelbe Farbe des TiN und besaßen eine Stärke von ca.  $4\mu$ . Diejenigen mit der TiC-Deckschicht hatten eine metallisch-grau aussehende Oberfläche, wobei die Schichtdicke für beide Schichten zusammen ebenfalls  $4\mu$  betrug.

Für die Tests wurde im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel Stahl induktiv erschmolzen und auf  $1500^{\circ}\text{C}$  gehalten (siehe Abb.5.1). Die Temperatur wurde während der Tests mit einem Thermoelement am Tiegelhalter kontrolliert.

Mittels einer Halterung wurden die Probestäbe von oben in die Stahlschmelze eingetaucht. Über der Schmelze wurden sie jedoch mit einer Heizspule bzw. induktiv auf ca.  $900^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt, um den Temperatur-

schock beim Eintauchen zu verringern. Die gesamte Anordnung wurde von einem Schutzrohr umgeben, das eine Argonatmosphäre enthielt. Unter dem Tiegel wurde außerdem ein Sauerstoffgetter eingebaut.

#### 5.1 Versuchsergebnisse der ersten Testserie

In einer ersten Serie wurden 5 Stäbe getestet. Die Proben wurden einzeln in die Schmelze eingetaucht und 3 davon nach 5 sec zurückgezogen. Die beiden weiteren Stäbe waren nur jeweils 1 sec in Kontakt mit der Stahlschmelze.

Das Aussehen der Stäbe nach den Tests wird in Abb.5.2 gezeigt. Den geringsten Angriff zeigte der erste Stab mit einer TiN/TiC-Beschichtung. Seine Oberfläche hatte im Kontaktbereich mit der Stahlschmelze eine graugelbe Farbe angenommen und war deformiert (Abb.5.3). In der Mitte befand sich eine längliche Auflage aus Stahl (Abb.5.4, 5.5, 5.6), die dort die Ti-haltige Schicht überdeckte. Reste der Ti-haltigen Schicht ließen sich im Schliffbild mit lokalen Analysen nachweisen. Die Stahlaufgabe enthielt daneben bereits Nb mit einer bei zunehmendem Abstand vom Nb-Kern abnehmenden Konzentration. Im Nb-Kern konnte dagegen kein Stahl gefunden werden (Abb.5.7, 5.8, 5.9).

Der zweite Stab der ersten Serie besaß eine TiN-Beschichtung. Während des Tests wurde diese Schicht auf der gesamten Eintauchlänge entfernt und der Niobkern teilweise aufgelöst.

Aus den Aufnahmen von einem Schliff durch den verbliebenen Restbereich war zu entnehmen, daß der zentrale Bereich noch aus stahlfreiem Niob bestand (Abb.5.10, 5.11, 5.12). Eine unregelmäßig geformte Überlagerung enthielt sowohl Stahl als auch Niob. Ti-haltige Bereiche konnten nicht mehr festgestellt werden.

Der dritte Stab mit einer TiN/TiC-Schicht war nach 5 sec auf der Eintauchlänge aufgelöst (siehe Abb.5.2). Daher wurde bei den folgenden Tests die Eintauchzeit reduziert und nochmals je ein Stab mit TiN und TiN/TiC-Beschichtung getestet.

Trotz der kürzeren Eintauchzeit hatte bei beiden Stäben ein Lösungsabtrag begonnen. Der TiN/TiC-Stab (Nr4) hatte dabei eine noch einigermaßen geschlossene Oberfläche. Es konnten noch Ti-haltige Inseln auf der Oberfläche gefunden werden. Im wesentlichen befanden sich jedoch Niob und Stahl an der Oberfläche. Dagegen war die Oberfläche des TiN-

Stabs stärker angelöst und lokale, tiefer eingedrungene Auswaschungen waren aufgetreten. Titan war nur noch am Rande der Eintauchzone nachzuweisen.

#### 5.2. Ergebnisse der zweiten Testserie

Der erste Stab der vorherigen Serie wurde mit der Heizdrahtwendel vorgeheizt, alle weiteren Prüfstäbe jedoch induktiv. Da der erste Stab eine bessere Beständigkeit zeigte, wurde eine 2. Serie von Stäben mit Vorheizung in der Heizdrahtwendel durchgeführt. Die Tests zeigten dabei den gleichen Angriff nach 5 sec. wie die Stäbe 2 bis 5 aus der ersten Serie (Abb. 5.13). Das abweichende Lösungsverhalten des ersten Stabs aus der ersten Serie war somit nicht durch die Vorheizmethode beeinflusst worden.

Die Vorheizung erfolgt bis  $900^{\circ}\text{C}$ . Thermoschocks infolge des Eintauchens in den flüssigen Stahl treten bei den CABRI-Experimenten in gleichem Ausmaß auf. Die Beschichtung muß derartige Thermoschocks somit überstehen.

#### 5.3 Ergebnisse der dritten Testserie

Beim Test Nr. 1 der ersten Serie wurden oxidische Ausscheidungen mit Al und Si im angelösten Teststab gefunden. Um einen möglichen zusätzlichen Angriff auf die Deckschicht durch ein Oxid auszuschließen, wurde für eine weitere Testserie ein TiN-Tiegel verwendet. In diesem wurde ebenfalls Stahl geschmolzen und nach Erreichen von  $1500^{\circ}\text{C}$  je ein vorgeheizter TiN und TiN/TiC-beschichteter Niobstab fünf Sekunden lang eingetaucht. Das Ergebnis entsprach im wesentlichen dem der vorangegangenen Serien. Beide Stäbe wurden auf der gesamten Eintauchlänge abgetragen. Dabei war der Abtrag des TiN/TiC-beschichteten Stabs langsamer erfolgt, so daß noch ein Rest des Niobkerns vorhanden war (siehe Abb. 5.14).

#### 5.4 Untersuchungen der TiN und TiN/TiC-Beschichtungen

Da das massive TiN im Schmelzexperiment (siehe Abschnitt 5.3.3) nach 10 Minuten bei  $1500^{\circ}\text{C}$  weder angelöst noch Stahl im TiN-Gefüge gefunden wurde, konnte das Versagen der Beschichtungen auf den Niob-Prüflingen

nur auf die ungenügende Dichte oder Haftfestigkeit zurückgeführt werden.

Eine erste Untersuchung dazu bezog sich auf die Haftfestigkeit. Je ein Prüfling der beiden Beschichtungsarten im Anlieferungszustand wurde gebogen. Wie Abb.4.15 zeigt, splitterte dabei die TiN-Schicht schuppenartig ab. Die TiN/TiC-Schicht blieb dagegen auf dem Niobuntergrund haften und wies nur im Bereich starker Druckbelastung Risse auf. Weitere Untersuchungen ergaben, daß bereits geringe Belastungen zum Abplatzen oder zu Beschädigungen der TiN-Schichten führen.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen an diesen und anderen Prüflingen gaben Aufschluß über die Feinstruktur der Schutzschichten. Beim TiN ließ sich erkennen, daß die Schicht kolumnar auf dem Niob aufgewachsen war (siehe Abb.5.16). Die einzelnen Kristallite waren auf der Oberfläche teilweise gut untereinander getrennt zu erkennen. Zwischen ihnen verblieben nach oben offene Kanäle, die die Schicht bis zur Niobbasis durchdrangen. Eine Unterstruktur in der Nachbarschaft zum Niob war nicht festzustellen.

Damit ließ sich das Versagen dieser Schicht eindeutig erklären. Durch die Kanäle der kolumnaren Schichten drang flüssiger Stahl bis zum Niob vor. Im Kontakt mit dem Niob bildete sich eine Niob-Stahl-Legierung, die durch ihre Volumenzunahme die TiN-Schicht abhob, so daß dann praktisch keine Schutzwirkung mehr bestand.

Den gleichen Schichtaufbau zeigten auch die TiN/TiC-Schichten, jedoch mit zwei Ausnahmen. Der erste Fall war der Stab, der dem Biegeversuch unterzogen wurde. Dessen Beschichtung wies (Abb.5.17) Schichtungen parallel zur Oberfläche auf. Der zweite Fall war ein TiN/TiC-Stab der ersten Schmelztestserie, der sich durch den geringen Abtrag nach 5 sec auszeichnete. Die nähere (Abb.5.18) Untersuchung ergab, daß eine zweischichtige Auflage vorhanden war. Es gab keine Kanäle, die beide Schichten durchdrangen, was die lange Standzeit erklärte.

#### 5.5 Schlußfolgerungen aus den Eintauchtests

Keine der beiden gelieferten Beschichtungstypen überstand das Eintauchen in flüssigen Stahl bei 1500°C über 1 bzw. 5 Sekunden befriedigend. Vor allem die TiN-Schutzschichten versagten sofort nach dem Eintauchen, auch dann, wenn Vorheizung den Temperatursprung auf den im CABRI

zu erwartenden Bereich reduzierte. Dieses Ergebnis läßt sich mit dem kolumnaren Aufbau der TiN-Schicht begründen. Sie weist bis zur Niobbasis durchgehende Kanäle auf, so daß der flüssige Stahl bis dorthin vordringen kann. Der kolumnare Aufbau ergibt sich bei allen Standardherstellungsverfahren für TiN-Schichten. Die TiN-Schicht besitzt, außerdem eine ungenügende Haftfestigkeit, so daß Beschädigungen während der Montage der CABRI-Einsätze nicht auszuschließen sind. TiN-Schichten sind für den vorliegenden Anwendungsfall nicht geeignet. Die TiN/TiC-Zwischenschichten wiesen geringfügig günstigere und in einem Fall auch deutlich bessere Beständigkeit gegenüber der Stahlschmelze auf. Sie wurden in allen Fällen auch vom Stahl durchdrungen. Jedoch wirken sie diffusionshemmend, so daß der Lösungsangriff verzögert wird.

Da die Grundsicht aus TiN besteht, ist der kolumnare Aufbau mit den freibleibenden Kanälen vorgegeben. Die karbidische Deckschicht kann jedoch diese Kanäle teilweise auffüllen und verschließen. Bei einem Lösungsvermögen für das Karbid von nur wenigen Prozent bedarf es daher mehr Zeit bis der Stahl durch die Kanäle zum Niob vordringen kann. Die Doppelbeschichtung haftet außerdem wesentlich besser, so daß damit der Lösungsangriff verzögert wird.

Die Ergebnisse mit den TiN/TiC-beschichteten Prüfstäben sind jedoch sehr unterschiedlich. Wie die Untersuchungen der TiN/TiC-Schichten ergaben, variiert ihr Aufbau sehr stark, so daß die Abweichungen bei den Eintauchtests damit erklärt werden können. Da alle TiN/TiC-Prüflinge aus der gleichen Charge des Herstellers stammen, also bei dem angewandten Herstellungsverfahren zufällig entstanden sind, können routinemäßig keine Schichten mit entsprechenden Eigenschaften geliefert werden.

Das Auffüllen der Kanäle mit einem schlecht löslichen Karbid scheint jedoch eine wirksame Behinderung des Lösungsangriffs darzustellen. Andererseits würde eine karbidische Überdeckung der kolumnaren Grundsicht eine Störung dieses Aufbaus ergeben, so daß eine weitere Auftragung von TiN mit einer geänderten Struktur aufwachsen könnte. Durchgehende Kanäle zum Niobgrundwerkstoff sollten damit vermieden werden. Sollte diese Schicht ebenfalls kolumnar aufwachsen, müßte eine vierte Schicht aus TiC zum Auffüllen der Zwischenkanäle wiederum abgeschieden werden.

## 6. Mehrlagige Schichten aus Karbiden und Nitriden

Die Experimente mit einlagigen Schichten aus TiN und TiN/TiC zeigten, daß TiN zwar für die geforderte Zeit von 20 sec beständig gegen flüssigen Stahl ist, daß jedoch seine geringe Haftfestigkeit und sein kolumnares Wachstum eine ungenügende Schutzwirkung zur Folge hat. TiC haftet gut auf der metallischen Nioboberfläche, löst sich jedoch im flüssigen Stahl zu stark, um eine wirksame Schutzschicht zu bilden. Es wurde deshalb vorgeschlagen, eine mehrlagige Schicht aufzubringen, in der NbC bzw. TiC für die stabile Bindung an die Niob-Oberfläche und die Bindung der Schichten untereinander sorgen und die TiN-Lagen als stabile Barrieren für die Stahlschmelze dienen sollten. Durch wechselseitiges Aufbringen von karbidischen und nitridischen Schichten sollte das kolumnare Wachstum der nitridischen Lage unterbrochen werden. Flüssiger Stahl, der durch die Kanäle entlang den Säulenkristallen die TiN-Schicht durchdringt, sättigt sich mit TiC aus der darunter liegenden Schicht und wird so im weiteren Eindringen verzögert, da der Austausch mit der anstehenden Stahlschmelze durch die dünnen Kanäle nur langsam erfolgt.

Erfolgversprechend erschien ein Konzept, das zwei TiN-Barrieren vorsieht, die untereinander und mit der Niob-Oberfläche durch karbidische Zwischenlagen verbunden sind. Diesem Konzept folgend wurden drei mehrlagige Schichttypen beim LSRH Neuchatel in Auftrag gegeben.

Tab.6.1: Zusammensetzung der vorgeschlagenen Mehrfachschichten

Typ 1: TiC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (1 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Typ 2: TiC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (2 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Typ 3: NbC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (1 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Die Abscheidung der Karbide erfolgt bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°C, die der Nitride bei 850 - 950°C /23/. Um ein zu starkes Abwandern der Metalloxidkomponenten N und C in das Niob zu verhindern, wurde vor der Abscheidung der Karbidschicht eine dünne nitridische Sperrschicht aus TiN (<1 $\mu$ m) auf die Nioboberfläche aufgebracht. Kohlenstoff diffundiert um eine Größenordnung schneller in TiC als Stickstoff in TiN, wie der Vergleich der beiden Diffusionskoeffizienten bei 900°C in TiC bzw. TiN zeigt:

$$C \text{ in TiC: } D = 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad /24/$$

$$N \text{ in TiN: } D = 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad /25/$$

Die Diffusion von C bzw. N in Niob bei 900°C ist dagegen relativ schnell mit:

$$D = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad /26/$$

Um die realen Bedingungen für das CABRI Testbett zu erhalten, wurde die Beschichtung auf der Innenseite von 20 cm langen Abschnitten eines Niob-Rohrs mit 12mm Innendurchmesser abgeschlossen. Das Niob-Rohr wurde in den Plansee-Werken Reutte durch Rundhämmern hergestellt. Die Oberfläche wurde bei diesen Proben nicht nachgearbeitet. Eine Oberflächenuntersuchung konnte vor dem Beschichten nicht durchgeführt werden, da die Rohre direkt an LSRH geliefert wurden.

Eine wichtige Frage bei der Beschichtung war, ob sich das durch das Rohrinnere tretende Gas gleichmäßig abscheidet oder ob durch eine Verarmung des Gases entlang der Rohrachse eine Abnahme der Schichtdicke eintritt. Für die Schichttypen 2 und 3 wurde eine detaillierte mikroskopische Untersuchung im LSRH durchgeführt. Beim Schichttyp 1 wurde nur die Gesamtdicke gemessen. In Tabelle 6.2 ist das Ergebnis dargestellt.

Tab.6.2 Dicken der einzelnen Lagen und der gesamten Schicht in den Niob-Rohren (Zahlen in  $\mu\text{m}$ ).

Typ	NbC	TiN	TiC	TiN	TiC	TiN	total	Farbe
1	Eingang						4	gelb
	Mitte						4	gelb
	Ausgang						2	gelb
2	Eingang	<1	<1	2	<1	<2	6	gelb
	Mitte	<1	1	2	1	3	7	gelb
	Ausgang	<1	<1	1	1	1	4	grau
3	Eingang			2	3	3	8	gelb
	Mitte			<1	2	2	4	gelb
	Ausgang						2	gelb

Es ist zu erkennen, daß die Schichtdicke vom Rohrende, an dem das Gas eingetreten ist, zum anderen Ende des Rohres hin abnimmt. Am deut-

lichsten ist dieser Effekt beim Typ 3. Diese Tendenz ist im Prinzip auch für die einzelnen Lagen zu beobachten. Die Oberflächenfarbe der Schicht hatte durchweg die typische gelbe Nitridfarbe bis auf das Ausgangsende des Rohrs mit dem Schichttyp 2. Dort ist die nitridische Deckschicht sehr dünn und läßt die graue Karbidfarbe durchscheinen. Die Eingangsseite des Rohrs mit Typ 3 hat eine sehr starke Schicht. Dieser Typ wurde ohne die dünne TiN-Sperrschicht abgeschieden. Für die Untersuchung der Schichten wurden hier 2 Verfahren angewandt:

1. Biegen der Niobproben bis zum Bruch der Schicht und Untersuchung der Kornstruktur mit dem REM.
2. Einbetten von Proben in Metall, Schleifen und Polieren der Querschnitte durch Probe und Schicht, Betrachtung mit Lichtmikroskop und REM. Die Proben wurden so eingebettet, daß ein schräger Anschliff der Schicht entstand. Die Schicht wirkt deshalb auf den Bildern breiter, als sie in Wirklichkeit ist.

Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden eingegangen.

### Schichttyp 1

Dieser Typ hatte die geringste Dicke mit nur  $4\mu$  an der Gaseintrittsseite und  $2\mu$  an der Austrittsseite. In Abb.6.1-6.3 sind Schliffe des Querschnitts durch die Schicht dargestellt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb.6.1 lassen nur in den Originalen Schichtdicke und Struktur eindeutig erkennen. Auf der ungestörten Oberfläche wuchs eine gleichmäßige 4-lagige Schicht, während auf der durch eine Schuppe gestörten Oberfläche die Schicht teilweise unterbrochen war. Bei der stärkeren Vergrößerung der REM-Aufnahme lassen sich die Unterschiede besser erkennen. In Abb.6.2 ist die ungestörte dichte Schicht und in Abb.6.3 die poröse unterbrochene Schicht auf einer Schuppe dargestellt. Es ergibt sich, daß kleine Risse und Oberflächenrauigkeiten keinen wesentlichen Einfluß auf die Schichtgüte haben, wohingegen Schuppen und große Risse den Schichtaufbau erheblich stören. Das kann dazu führen, daß kleine Stellen unbeschichtet bleiben, wie das in Abb.6.4 zu sehen ist. An solchen Stellen kann die Reaktion mit der Schmelze sofort beginnen. In den Abb.6.5 und 6.6 ist die wesentlich stärkere Schichtbildung auf der Gaseintrittsseite des Rohrs zu sehen. Die Schicht dringt tief in den Riß ein (Abb.6.6).



### Schichttyp 2

Diese Schicht ist wesentlich stärker als Typ 1. Sie hat an der Eintrittseite eine Stärke von  $6\mu$  und auf der Austrittseite von  $4\mu$ . In der Rohrmitte wird eine Dicke von  $7\mu$  erreicht. Die größte Schwankung macht dabei die obere Lage  $\text{austin}$  mit, nämlich zwischen 1 und  $3\mu$ . Abb.6.7 zeigt den Querschnitt der Schicht unter dem Lichtmikroskop. Dabei sind nur die beiden oberen Schichten deutlich zu erkennen. Die darunterliegenden zwei Schichten sind nur wenig dünner und gehen fast nahtlos in das Substrat Niob über. Das rechte Bild zeigt die Schicht in der Umgebung eines starken Risses. Man sieht, daß die Schicht weit in den Riß hineinreicht, aber an der Oberfläche erheblich gestört ist. In den Abb.6.8 und 6.9 werden die REM-Aufnahmen von Querschnitten an einer gestörten und ungestörten Oberfläche gezeigt. In beiden Fällen macht die Schicht einen dichten Eindruck und verschließt Oberfläche und Riß vollständig.

Die Abb.6.10 zeigt eine REM-Aufnahme des Schichttyps 2 mit 3280-facher Vergrößerung. Die Schicht, deren Oberfläche am unteren Bildrand zu sehen ist, wird durch die dunkle Zone repräsentiert. An den drei bezeichneten Punkten wurde eine Analyse der Ti- und Nb-Konzentration durchgeführt. Wie Tab.6.3 zeigt, ist die Nb-Konzentration in der Nähe der Grenzfläche zum Nb-Rohr sehr hoch, während in der Schichtmitte und in der Nähe der Schichtoberfläche nur geringe Nb-Konzentrationen vorhanden sind. Diese Analyse zeigt,

Tab.6.3 Niob-Konzentration in der Schicht Typ 2

Element	Position der Analyse			At%
	1	2	3	
Nb	70	4	0,1	
Ti	30	96	99,9	

daß während der Beschichtung bei  $900-1000^{\circ}\text{C}$ , die etwa einen Tag dauert, eine beträchtliche Nb-Diffusion in die Schicht in der Nähe des Substrats stattfindet.

### Schichttyp 3

Diese Schicht ist an der Gaseintrittseite sehr stark, nämlich  $8\mu$ , und nimmt zur Austrittseite hin bis auf  $2\mu$  ab. Dies ist die stärkste Dickenänderung unter den beschichteten Rohrproben. Für die Beschichtung der längeren Originalrohre ist das für die Proberohre angewandte einfache Verfahren, bei dem das Gas durch ein Rohr mit konstanter Temperatur geleitet wird, offenbar nicht praktikabel. An der Gaseintrittseite entspricht die Schicht den Vorstellungen über einen widerstandsfähigen Aufbau (Abb.6.11 links). Es sind deutlich 4 dichte Schichtlagen zu erkennen, von denen nur die obere einige Poren enthält. Diese  $2-3\mu$  dicke Lage aus TiN bildet die erste starke Barriere gegen den Angriff der Stahlschmelze. Darunter folgen Lagen aus TiC, TiN, TiC von etwa  $1\mu$  Stärke und als unterste Lage NbC, das für eine gute Haftung auf dem Niob sorgt. Im rechten Bild wird eine Unregelmäßigkeit gezeigt, die von einem Nest an der Niob-Oberfläche ausgeht, das eine aufgelockerte Struktur hat und wahrscheinlich Verunreinigungen enthält.

In den Abb.6.12 bis 6.14 werden REM Aufnahmen von gestörten und ungestörten Teilen der Schicht gezeigt. Abb.6.13 stellt eine unvollständige Schicht in der Nähe eines lockeren Partikels an der Oberfläche dar und Abb.6.14 eine überdeckte Schuppe. Obwohl die Schuppe an der Schnittstelle dicht verschlossen ist, können am Rand, der an der Schichtoberfläche deutlich abgezeichnet ist, offene Stellen vorhanden sein. Abb.6.15 veranschaulicht die Struktur der Schicht an einer künstlichen Bruchstelle. Man erkennt, daß die Säulenstruktur der nitridischen Schichtlagen etwa in der Mitte durch die karbidische Zwischenlage unterbrochen ist. Damit ist das eine Ziel der Schutzschichtentwicklung erreicht, das die Unterbrechung des ungehinderten Zugangs der Schmelze entlang durchgehender Kanäle an den Korngrenzen der Säulenkristalle des TiN beinhaltet. Des weiteren wird deutlich, daß eine feste Haftung der Schicht auf dem Niobrohr erreicht wurde, da sich die Schicht bei diesem Bruch, der sich bis weit in die Rohrwand hinein fortsetzt, nicht von der Oberfläche ablöste. Damit ist das 2. Ziel der Entwicklung ebenfalls erreicht.

Am Schichttyp 3 wurde eine detaillierte Untersuchung der Kohlenstoff- und Stickstoffverteilung in der Schicht durchgeführt. Es ergab sich,

daß die oberste Lage von ca.  $2\mu$  Dicke sehr wenig Kohlenstoff enthält und damit rein nitridischen Charakter hat. Die Lagen darunter bestehen aus TiC/N mit wechselndem Anteil von C und N. Direkt unter der obersten Lage befindet sich eine Schicht mit sehr hohem Kohlenstoffanteil, gefolgt von einer Schicht mit höherem Stickstoffanteil. In der Nähe der Rohroberfläche befindet sich eine Titan-Niob-Karbonitridlage mit schwankenden Konzentrationen von Ti, Nb, C und N.

## 7. Schmelztests mit den mehrlagigen Schichten

### 7.1 Versuchsaufbau

Entsprechend dem Ablauf der CABRI Experimente sollten die Schichten im Inneren der Niobrohre für etwa 20 sec bei  $1600^{\circ}\text{C}$  den Angriff von flüssigem Stahl auf das Niob verhindern. Zur Prüfung der Eignung der Schichten für diese Aufgabe wurde eine Testanordnung aufgebaut, in der unter Schutzgas Edelstahl im Inneren eines beschichteten Niobrohrs zum Schmelzen gebracht und bei Temperaturen zwischen  $1400$  und  $1800^{\circ}\text{C}$  gehalten werden kann (Abb.7.1).

Ein Abschnitt des beschichteten Rohrs von 40-50 mm Länge wird in der Mitte eines Quarzrohrs mit 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ringen fixiert. Das Quarzrohr ist an der Stelle, an der die Probe sitzt, von einer Hochfrequenz-Induktionsspule umgeben, mit der das Niobrohr, das in der Mitte einen Stahlstab von 6mm  $\varnothing$  und 10mm Länge enthält, aufgeheizt werden kann. An der Außenseite des Nb-Rohrs ist unterhalb der Probe ein Pt-Rh 18 Thermoelement angepunktet, das die Registrierung der Temperatur gestattet. In der Nähe der Enden des Quarzrohrs sind Nippel angeschmolzen, durch die das Rohr an einen Schutzgaskreislauf angeschlossen wird. Die Enden des Quarzrohrs sind mit planparallelen Gläsern verschlossen, durch die die Veränderungen im Rohrinnern beobachtet werden können. Da im Rohr bei hoher Temperatur alles gleichmäßig hell erscheint, ist eine direkte Beobachtung der Veränderungen nicht möglich. Deshalb wird ein paralleler Laserstrahl eines He-Ne-Lasers durch das Niob-Rohr geleitet. Er entwirft nach seinem Wiederaustritt auf einem hinter dem Quarzrohrende stehenden Schirm ein Schattenbild des Stahlabschnitts im Niob-Rohr, das fotografiert wird. Die Glühstrahlung wird durch ein Filter abgeschirmt. Über dem Quarzrohr be-

findet sich ein Einfarben-Pyrometer, mit dem die Temperatur im Glühbereich bestimmt und registriert werden kann.

## 7.2 Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden anfangs mit Rohrabschnitten (Exp.3-9) und später mit aufgetrennten Rohrabschnitten durchgeführt. Die Halbschalen haben den Vorteil, daß der Stahlstababschnitt stärker erhitzt wird, da er besser an die Hf-Induktionsspule ankoppelt. Das kommt den Verhältnissen bei den CABRI-Experimenten näher als der andere Fall, in dem das volle Niob-Rohr geheizt wird und zunächst eine höhere Temperatur als der Stahl hat.

Im Fall der vollen Rohrabschnitte sind die Temperaturverhältnisse in der Anordnung klar. Das Rohr wird gleichmäßig hochgeheizt, wobei das Thermoelement die Temperatur des gesamten Rohrumfangs repräsentiert. Wenn das Niobrohr die Schmelztemperatur des Stahls erreicht hat, steht die Schicht in Kontakt mit der Stahlschmelze.

Unübersichtlich sind die Temperaturverhältnisse bei den Experimenten mit Stahl in den Halbschalen der Rohre. Deshalb wurde vor dem Test die Temperatur an 2 Stellen im Inneren der Halbschale mit der Temperaturanzeige des außen am Boden angepunkteten Thermoelements verglichen. Eines der Vergleichsthermoelemente wurde in halber Höhe an der Wand im Inneren der Halbschale angebracht, das andere in einer Bohrung innerhalb des Stahlabschnitts in der Nähe der Kontaktstelle mit der Halbschale (siehe Abb.7.2). Das Testrohr wurde in der beschriebenen Versuchsanordnung erhitzt bis über den Schmelzpunkt des Stahls und schließlich bis eine Reaktion des Stahls mit dem Niob-Rohr eintrat. Die Temperaturdifferenz zwischen den Thermoelementen im Inneren und dem Referenzthermoelement außen am Boden während des Tests ist im Diagramm 7.2 aufgezeichnet. Wie zu erwarten war, ist die Temperaturdifferenz vor Schmelzbeginn hoch, nämlich 150-170°C. Durch den Kontakt mit dem flüssigen Stahl verringert sie sich auf 37°C, um dann nach der Reaktion zwischen Stahl und Niob wieder leicht anzusteigen. Sie beträgt nach der Reaktion 48°C gegenüber der Schmelze am inneren Boden der Halbschale und 28°C an der Wand über der Schmelze.

Für die Experimente wurde in die Mitte der Niob-Rohre bzw. Halbschalen ein Stahlstababschnitt des Materials 1.4981 von 6mm Durchmesser mit

einem Gewicht von 2,5g eingesetzt. Bei den vollen Rohren wurde das Pyrometer auf die obere Rohraußenwand, bei den Halbschalen auf die Oberfläche des Stahlstücks gerichtet. Die Temperaturen, angezeigt vom Thermoelement und vom Pyrometer, wurden mit einem Mehrkanalschreiber registriert. Die Aufheizzeit von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt betrug 2 Min. Mit Erreichen des Schmelzpunkts begann die Aufzeichnung der Schattenbilder des Stahlstücks im Laserstrahl. Vom Schmelzpunkt an wurde die Anordnung möglichst schnell auf die Solltemperatur zwischen 1500 und 1800°C gebracht. Typische Zeiten hierfür sind 8-14 sec.

Im nachfolgenden sollen 4 typische Versuchsablaufdiagramme diskutiert werden. In Abb.7.3 ist die Aufzeichnung der Thermoelement- und Pyrometeranzeige in dem Bereich von der 80. bis zur 160. Sekunde wiedergegeben. Nach 120 Sekunden ist der Schmelzpunkt erreicht und nach 133 Sekunden die Solltemperatur von 1660°C, die für 18 Sekunden gehalten wird. Für die Anzeige des Thermoelements ist zu beachten, daß  $\Delta T_3$  aus Abb.7.2 zu addieren ist. Beim Vergleich der Pyrometernaufzeichnung mit der Thermoelementaufzeichnung ist zu berücksichtigen, daß bei dem verwendeten Mehrfachschreiber der Kanal des Pyrometers um 3mm = 2,4 sec vorläuft. Das Signal des Pyrometers ist also in der Zeitskala um 2,4 sec zurückzusetzen. Die Anzeige des Pyrometers hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls ab und dient lediglich zur Indikation von Veränderungen an der Oberfläche. Diese Größe schwankt deshalb auch erheblich während des Niederschmelzens des Stahlstücks und steigt dann mit zunehmender Temperatur wieder an. Es ist auch zu erkennen, daß der Emissionskoeffizient des flüssigen Stahls niedriger ist als der des festen Materials. Schwankungen treten auf, wenn oxidische oder Partikel mit anderen Verunreinigungen durch das Gesichtsfeld des Pyrometers schwimmen. Die Anzeige des Thermoelements macht bei Schmelzbeginn einen Sprung zur höheren Temperatur wegen Verbesserung des Wärmeübergangs zum Niob-Rohr.

Der dritte Kanal des Mehrfachschreibers markiert die Zeitpunkte, bei denen die Schattenbilder des Stahlstücks und der beschichteten Niobrohr-Halbschale aufgenommen wurden. Die Zahlen an den Markierungen im oberen Teil des Diagramms entsprechen den Bildnummern in Abb.7.4. Bei der Zuordnung des Zeitpunkts zur Bild-Nr. muß beachtet werden,

daß der Markierungskanal gegenüber dem Thermoelementkanal einen Vorlauf von 2 mm hat. Das bedeutet, der Markierungskanal muß um 2mm (1,2 sec) zurückversetzt werden. Das erste Bild wurde also 2,4 sec nach Schmelzbeginn aufgenommen. Aus der Bildfolge geht hervor, daß die Schmelze nach 6 sec abgesackt ist und mit dem unteren Teil der Halbschale in Kontakt steht. Von da ab findet keine wesentliche Veränderung des Bildes mehr statt. Insbesondere ist auch am Winkel zwischen Niobrohr und der Oberfläche der Stahlschmelze (untere Spitzen) keine Verrundung, d.h. ein Aufsteigen der Schmelze an der Wand zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, daß keine Benetzung und damit keine großflächige Reaktion zwischen Schmelze und Rohr stattgefunden hat. Das wurde auch durch die Nachuntersuchung der Probe bestätigt. Die erstarrte Stahlschmelze ließ sich leicht aus der Halbschale herausnehmen.

Die Abb.7.5 zeigt den Versuchsverlauf bei einem Experiment, in dem während der Haltezeit bei Solltemperatur eine Reaktion zwischen Stahl und Niobrohr eingetreten ist. Die Benetzung des Rohrs durch die Stahlschmelze beginnt, erkennbar am Schattenbild 6, zunächst einseitig rechts nach 18 sec bei Solltemperatur, 54 sec nach Schmelzbeginn, Abb. 7.6. Die Pyrometeranzeige steigt danach an, wegen Vergrößerung des Abstrahlungsvermögens der Oberfläche durch einzelne aufschwimmende Schichtteile. Bei starker Zerstörung der Schicht tritt eine entsprechend große Änderung im Pyrometersignal ein, wie das Diagramm eines Experiments bei 1800°C zeigt, das in Abb.7.7 wiedergegeben ist. Der Beginn der Benetzung ist an den zugehörigen Schattenbildern allerdings nicht so eindeutig wie bei Abb.7.6.

Ein Beispiel für ein Experiment mit einer unbeschichteten Niobrohrprobe wird in Abb.7.9 und 7.10 gegeben. An den Bildern sichtbares Aufsteigen der Schmelze am Rand erfolgt hier erst ca. 18 sec nach Schmelzbeginn, bei einer Temperatur von 1650°C. Das liegt an der schnellen Sättigung der Schmelze mit Niob auf der ganzen Front und dem dadurch bedingten Erstarren der Schmelze. Das System wird erst wieder zwischen 1600 und 1650°C flüssig (vgl. Abb.2:2).

Beim Vergleich der Pyrometersignale der einzelnen Abbildungen untereinander ist zu beachten, daß bei den in Abb.7.7 und Abb.7.9 gezeigten Signalen niedrigere  $\epsilon$ -Werte eingestellt wurden. Damit ergeben sich größere Pyrometersignale.

### 7.3 Ergebnisse der Schmelztests

Es wurden insgesamt 33 Tests mit beschichteten Niobrohren vom Typ 1-3 und unbeschichteten Niobrohren durchgeführt. Die Zeitdauer vom Beginn des Schmelzens betrug dabei bis zu 120 sec, die Solltemperatur variierte zwischen 1450 und 1800°C. Die Daten der Experimente sind in Tab.7.1 zusammengestellt. Die Proben sind gekennzeichnet durch den Schichttyp in Spalte 2 entsprechend der Ordnung in Tab. 6.1, wobei unbeschichtete Niobrohre mit "u" bezeichnet sind und die Form, durch "H" für Halbschale und "R" für volle Rohre angegeben ist. Es folgt die Temperaturanzeige des Thermoelements  $T_1$  am Rohrboden zum Zeitpunkt, an dem der Beginn des Stahlschmelzens beobachtet wurde und die Solltemperatur. Erstere stimmt vor allem bei den Halbschalen nicht mit der Schmelztemperatur des Stahls überein, da, wie in Abb.7.2 gezeigt, eine erhebliche Temperaturdifferenz zwischen Stahlprobe und Niobrohr besteht. Nach den Temperaturwerten folgen die Zeitabschnitte zwischen Schmelzbeginn und dem Erreichen der Solltemperatur, sowie zwischen Schmelzbeginn und Abschalten der induktiven Heizung. Die nächsten beiden Spalten geben ein Bild der Konzentrationsverteilung des Nb in der Stahlschmelze. Die Konzentrationswerte wurden im Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) durch eine Energiedispersive Röntgenanalyse (ERA) mit dem quantitativen Auswertungsprogramm von EDAX gewonnen. Die mit "unten" bezeichneten Werte stammen aus Analysen am unteren Rand der Schmelze, also an der Kontaktstelle zwischen Schmelze und Schicht, bzw. in der Nähe der Grenzfläche zwischen Niob-Stahl-Schmelze und unlegiertem Niob bei Proben, die unbeschichtet waren, oder bei denen die Schicht versagte. Der mit "oben" gekennzeichnete Wert wurde am oberen Rand der Schmelze gemessen, also an der am weitesten von der Reaktionszone bzw. Kontaktzone entfernten Stelle. In den beiden nächsten Spalten finden sich die mittlere und maximale Eindringtiefe der Reaktionszone in das Niobrohr. Ein Vergleich der beiden Werte erlaubt eine Aussage darüber, ob der Angriff auf das Niobrohr lokal verstärkt, oder gleichmäßig stattgefunden hat. Bei Experimenten ohne Reaktion erscheint dort "0". Für Experiment 2 ist an der Kontaktstelle mit der Schicht eine relativ hohe Niob-Konzentration gefunden worden, obwohl kein Versagen der Schicht festgestellt wurde (Eindringtiefe 0). Hierzu ist zu be-

merken, daß diese Konzentration direkt auf der Oberfläche der Kontaktstelle des geschmolzenen Stahls gemessen wurde. Der Stahl konnte nach dem Experiment aus der Niob-Schale herausgenommen werden. Die Nb-Konzentration zeigt an, daß die Schicht durchlässig geworden ist und kurz vor dem Versagen gestanden hat.

Zum Experiment 16 ist zu bemerken, daß die Induktionsheizung 3,3 sec nach Schmelzbeginn ohne weitere Temperatursteigerung abgeschaltet wurde. Deshalb trat trotz des unbeschichteten Niob-Rohrs keine starke Reaktion auf. Die Schmelze muß nach Überschreiten der eutektischen Zusammensetzung (ca. 9% Nb) wieder erstarrt sein. Sie haftete fest auf dem Nb-Rohr.

Die Schmelztests geben insgesamt ein uneinheitliches Bild. Während die Schichttypen 1 und 2 mit einer Ausnahme völlig versagten, überstanden 6 der 11 Rohre mit Schichttyp 3 die Experimente unbeschadet. Berücksichtigt man noch, daß der Versager vom Typ 3 bei der extremen Temperatur von 1800°C der Schmelze ausgesetzt wurde, ist das Ergebnis in diesem Fall als befriedigend zu bezeichnen. Trotzdem muß das Versagen der beiden übrigen Rohre näher untersucht werden.

Eine Übersicht über die Reaktionen der Stahlschmelze mit beschichteten und unbeschichteten Nb-Rohrabschnitten wird in den Abb.7.11 - 7.13 gegeben. Die Nummern unter den Bildern beziehen sich auf das Experiment. Die Bilder zeigen einen angeschliffenen Querschnitt durch das Niob-Rohr, bzw. -Halbschale mit der Schmelze. Bei einigen Proben ist die sehr harte Schmelzlegierung zwischen Niob und Stahl beim Trennen des Rohrs herausgebrochen (2, 10, 27, 31). Diese Rohre hatten bis auf Nr.2 mehr oder weniger stark reagiert. Die Proben 15, 16, 20, 25, 28 waren unbeschichtet.



## 8. Diskussion der Schmelztests mit mehrlagigen Schichten

Die in Abschnitt 7.3 beschriebenen Schmelztests liefern ein zunächst verwirrendes Bild, hinsichtlich Standzeit und Schutzfunktion der mehrlagigen Schutzschichten gegen den Angriff des flüssigen Stahls (siehe Abb. 7.11 und 7.12 und Tab. 7.1).

Schichttyp 2 (siehe Tab. 6.2) erwies sich bei den Schichtuntersuchungen in Abschnitt 7 als besonders dick, jedoch versagten alle 3 Prüflinge mit diesem Beschichtungstyp. Bei Test Nr. 6 benetzte der Stahl das Niobrohr sofort. Bei den beiden anderen (Nr. 5 und 7) setzte die Legierungsbildung innerhalb von 3 sec. ein. Dabei handelte es sich aber um geschlossene Rohrproben, bei denen das Niob stärker als bei den Halbschalen aufgeheizt wurde.

Die Probe Nr. 2 mit dem ersten Schichttyp zeigte die beste Standzeit mit ca. 2 Min. bei 1540°C, während bei zehn weiteren Proben mit der gleichen Beschichtung innerhalb ca. 10 sec. die Benetzung d.h. ein Durchdringen der Schichten eintrat. Das Versagen setzte noch vor Erreichen der Solltemperaturen ein. Soweit die Zeit der Benetzung festgestellt werden konnte, ist sie in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Vom Schichttyp 3 widerstanden in 6 Fällen die Beschichtungen dem flüssigen Stahl, wohingegen bei 5 Proben das Niob angegriffen wurde. Hiervon wurde eine Probe bis 1800°C aufgeheizt, wobei der Zeitpunkt der Benetzung jedoch nicht genau festgestellt werden konnte. Nur mit Probe 31 setzte das Versagen der Schicht vor Erreichen der Solltemperatur von 1660°C ein, während in den übrigen Versagensfällen die Schichten nach 8 bis 32 sec. durchdrungen wurden. Somit haben die Beschichtungstypen, aber auch die Beschaffenheit oder Qualität einer Beschichtung innerhalb einer Serie, einen Einfluß auf die Standzeit.

Bei den Schichttypen 1 und 2 erfolgt ein Angriff entlang der gesamten Kontaktfläche. Demgegenüber sind bei einigen Tests mit Schichttyp 3 lokale Abtragszonen im Niob ausgebildet, so daß Ausdehnung und Verlauf der Angriffsfronten in den Versagensfällen auf unterschiedliche Versagensarten hinweisen. Dabei ist darauf zu achten, daß bei langen Zeiten (mehrere Sekunden) zwischen dem völligen Versagen der Schicht und Abschalten der HF-Heizung u.U. eine Angriffsfront ähnlich den unbeschichteten Proben ausgebildet wird. Es werden daher zunächst diese Tests näher betrachtet.

Außerdem ist ein Vergleich mit den unbeschichteten Proben und den Versagensfällen erforderlich, denn bei den Tests Nr. 17, 20, 22, 25 und 28 mit unbeschichtetem Niob (siehe Abb. 7.11 und 7.12) blieben Außenbereiche der ursprünglichen Niobrohrwand stehen, sodaß kein Wanddurchbruch auftrat. Auch bei Probe 15 blieben unter der Stahlschmelze noch Reste aus reinem Niob erhalten.

## 8.1 Vergleichstests mit unbeschichtetem Niob

Zur Beurteilung der Schmelztests mit unbeschichteten Niobproben ist es zweckdienlich, die Niobkonzentration der Schmelzzone und im Bereich der Kontaktfläche näher zu betrachten. Diese sind in Abbildung 8.1 über dem Abstand von der Oberkante der Stahlschmelze zum Nb-Rohr hin für Probe 28 aufgetragen. Daraus zeigt sich, daß im Schmelzenbereich ein weitgehender Konzentrationsausgleich stattgefunden hat. Bei etwa 3,3 mm erfolgt innerhalb weniger als 100  $\mu$  ein Anstieg um ca. 20 At.-% Nb.

Der Anstieg erfolgt nicht stetig und verläuft azimutal unterschiedlich. Es bildet sich eine Übergangszone aus mit einer Niobkonzentration von 70 bis 80 At.-%, mit der jedoch die Liquiduslinie unterschritten ist. Der Übergang zum reinen Niob ist (siehe Abb. 8.2) dann deutlich erkennbar und die Niobkonzentration steigt unmittelbar an dieser Grenze von ca. 85% auf 100% an. Einen ähnlichen Befund zeigen auch die weiteren Proben mit unbeschichtetem Niob, wobei die Übergangszone mit steigender Temperatur und Standzeit bei den verschiedenen Proben breiter wird.

Dies besagt, daß der Stahl nach Überschreiten des Schmelzpunktes aufgrund der großen Kontaktfläche schnell Niob aufnehmen kann. Die Zeit, in der die Sättigung der Schmelze erreicht wird, wird deutlich durch Probe 16, auf die schon in Abschnitt 7.3 hingewiesen wurde. Bei dieser Probe wurde 3,3 sec nach Erreichen der Schmelztemperatur bei 1450<sup>o</sup>C die Heizung wieder abgeschaltet, um die Geschwindigkeit des Lösungsangriffs zu zeigen. Trotz der im Vergleich zu den anderen Tests niederen Temperatur war mit 9,6 At.-% Niob die Sättigungskonzentration der Schmelze bereits gebildet.

Eine Niobaufnahme über die Sättigungskonzentration hinaus an der Kontaktfläche zum Niob, führt dort zum Erstarren. Weiteres Niob kann dann an die Schmelzzone nur noch mittels Diffusion durch festes Material abgegeben werden. Das läuft wesentlich langsamer ab als der Lösungsprozess. Damit läßt sich erklären, warum auch nach den Teststandzeiten von 20 bis 30 sec (Probe 22 und 28) noch reine Niobreste vorhanden sind.

Daraus darf aber auf keinen Fall für das CABRI-Testrohr abgeleitet werden, daß ähnliche Rohrreste stehen bleiben, wenn die Stahl - schmelze den Spalt zwischen dem Niobrohr und den Uranoxidtabletten im Versuch ausfüllen wird. Wie in den einleitenden Abschnitten mit Hilfe des Lösungsdiagramms in Abb. 2.2 gezeigt wurde, ist das Stahlangebot größer als es bei den Schmelztests möglich war, und die Niobwand kann restlos aufgelöst werden.

Die Angriffsfront ist bei den Proben mit kurzen Standzeiten (Probe 16 und 17) entlang der gesamten Kontaktfläche gleichmäßig in das Niob eingedrungen.

Nach längeren Standzeiten schwankt die Eindringtiefe um einige hundert  $\mu$ . Wenn der Schmelzpunkt der intermetallischen Phase von ca.  $1620^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wurde, läßt sich entlang der Kontaktfläche eine Zone entsprechend des niobreicheren Eutektikums auffinden. Dabei reichten bei Probe 20 (siehe Abb. 8.3) 19 sec zwischen Schmelzpunkt und Abschalten der Heizung aus, diese Zone auf 1 mm Stärke anwachsen zu lassen.

Vor allem die niobreicheren Legierungen sind extrem spröde. Sie lassen sich mit den üblichen spanabhebenden Werkzeugen nicht mehr bearbeiten. In den Testproben waren Bereiche mit 30 At.-% und mehr Niob mit zahlreichen Rissen durchzogen. Die Diffusionszone kann daher keinesfalls als eine belastbare Struktur angesehen werden.

## 8.2 Schmelztests mit mehrfachbeschichteten Niobproben ohne Eindringen von Stahl

Probe Nr. 2 mit Schichttyp 1 wurde während 1 Minute vom Erreichen des Schmelzpunktes der Stahlaufgabe bis zur Solltemperatur von  $1540^{\circ}\text{C}$  langsam aufgeheizt. Nach einer weiteren Minute bei dieser Temperatur wurde die Heizung abgeschaltet. Nach dem Erkalten befand sich der Stahlingot ohne Haftung in der Niobhalbschale und ließ sich sofort herausnehmen.

Im Kontaktbereich mit der Stahlschmelze hatte die Beschichtung die gelbe Farbe des TiN verloren. Nur mit dem Mikroskop ließen sich noch gelbe TiN Reste wahrnehmen. Trotzdem war noch eine geschlossene titanhaltige Schicht vorhanden und an keiner Stelle ließ sich eine freie Kontaktstelle zum reinen Niob nachweisen (sich Abb. 8.4). Die beiden Streifen auf den Kontaktflächen zeigten lokale Fehler an, mit einem beginnenden Versagen der Beschichtung. Die Stahlprobe besaß eine Niobkonzentration von 5,7 At.-% an der Oberseite. An der Unterseite wurden 47 At.-% Nb, 36 At.-% Ti 12,7 At.-% Fe und 4,3 At.-% Cr vorgefunden. Dieser Niobgehalt wurde in Tabelle 7.1, Spalte 9 eingetragen, jedoch ließ sich im Anschliff der Wert nicht mit einer meßbaren Eindringtiefe nachweisen.

Die mittlere Niobkonzentration im Stahl betrug ca. 6%. Eine nennenswerte Diffusion durch die Schutzschicht hatte somit bereits eingesetzt.

Aus den lokalen Fehlern ist zu erkennen, daß in deren Folge dort die Aufhebung der Schutzwirkung der Beschichtung vermutlich mit dem Zeitpunkt des Abschaltens der Heizung zusammenfiel.

Ähnlich dieser Probe ließen sich bei den Schmelztests Nr. 18 und 19 mit dem Schichttyp 3 nach dem Erkalten die Stahlingots aus den Niobhalbschalen entnehmen. Dabei waren die Solltemperaturen  $1540$  bzw.  $1560$  schneller angefahren worden. Die Haltezeiten betragen nur 10 sec bei Nr. 18 sowie 19 sec bei Probe 19.

In beiden Fällen war im Kontaktbereich die gelbe TiN-Farbe verschwunden. Es konnten dagegen keine Fehler mit lokalen Angriffen festgestellt werden. Trotzdem enthielten Probe Nr. 18 gleichmäßig ca. 3 At.-% Niob und bei Nr. 19 wurde mit Ausnahme einer nur wenige  $\mu$ -breiten Zone zur Kontaktfläche hin (mit max. 9,7 At.-%) ca. 2,5 At.-% im Mittel festgestellt.

Wie die Aufnahme von Probe 19 mit dem REM (Abb. 8.5a) zeigt, ist die Beschichtung noch intakt.

Der Niob-Scan (Abb. 8.5d) verdeutlicht, daß die Beschichtung Niob an der Oberfläche enthält und damit eine Niobanreicherung in der Stahlschmelze ohne ein Aufbrechen der Beschichtung möglich ist.

Die Integrität der Schicht aber vorallem der Vergleich der Probe Nr. 19 und Nr. 20, einer unbeschichteten Niobprobe, weist die Schutzfunktion der Beschichtung nach. Beide Proben waren der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen worden. Die Eindringtiefe der Legierungsbildung von 1,4 mm bei Probe 20 wurde nur durch das Lösungsvermögen der Schmelze beschränkt, wie die Konzentrationen zeigen (siehe Abschnitt 8.1 und Abb. 8.3).

Noch eindeutiger ist das Ergebnis von Test Nr. 33. Nach 7 sec bei 1660°C und einer Aufheizzeit von 31 sec lag der erkaltete Stahlingot ohne festen Kontakt auf seiner Unterlage. Es konnte keine meßbare Niobaufnahme festgestellt werden. Die Kontaktfläche wurde fehlerfrei befunden.

In drei weiteren Tests (Nr. 23, 29 und 30) bei der gleichen Solltemperatur konnte der gleiche Schichttyp 3 ein Eindringen des Stahls in die Niobunterlage unterbinden. Jedoch blieb im kalten Zustand der Stahl am Niob-Rohr haften ohne daß im Test eine Benetzung bemerkt wurde. Die Aufheizung vom Schmelzpunkt bis zur Solltemperatur wurde mit 11 bis 13 sec kurz angefahren und bei Probe 29 die Standzeit auf 20 sec ausgedehnt. Die Niobkonzentration der Proben 23 und 30 lagen im Schmelzbereich unter der Nachweisgrenze von 0,5 At.-%. Dagegen wies Probe 29 mit der längeren Standzeit ca 12 At.-% Niob und im Kontaktbereich 21% auf.

Im Vergleich zur unbeschichteten Probe 28 mit entsprechenden Versuchsbedingungen und einer Niobaufnahme von ca. 59 At.-% bei einer maximalen Eindringtiefe der Reaktionszone von 2,0 mm in das Niob wird auch nach Standzeiten von 20 sec die Schutzwirkung der Beschichtung noch gut demonstriert.

#### 8.2.1 Haftung des Stahlingots an der Halbschale durch Niobdurchtritt

Es galt die Ursache für das Anhaften der Stahlprobe nach dem Abkühlen näher zu analysieren. Alle 3 Proben (23, 29 und 30) wurden quer zur Achse der Niobschale aufgeschnitten und geschliffen.

Danach ergibt sich für Probe 23 entlang der gesamten Kontaktfläche noch eine eindeutige Trennungslinie zwischen Schmelzenbereich und Niobschale, wie dies für den oberen Teil in Abb. 8.6 dargestellt ist. Hiervon zeigt der Ausschnitt in Abb. 8.7 den oberen Rand der Stahlschmelze. Die Mehrlagenschicht ist als dunkleres Band zu erkennen. Die Fortsetzung über den Schmelzenbereich hinaus wurde beim Schleifvorgang ausgebrochen, war aber nach dem Versuch noch vorhanden. Obgleich die Stahlschmelze bis in Höhe eines Risses in der Niobschale anstand, kam es nicht zur Reaktion, da der Riß durch das Beschichtungsmaterial, TiN, aufgefüllt und vermutlich auch überdeckt wurde. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Beschichtung noch intakt ist. Es sind einige Poren vorhanden, die jedoch in keinem Fall über die ganze Schichtstärke gehen. Ein direkter Durchtritt der Schmelze ist hierdurch nicht möglich.

Wie die Schattenbilder während des Tests zeigten, erreichte die Schmelze diese Höhe erst ca. 10 sec nach Schmelzbeginn. Im unteren Teil der Halbschale stand die Schmelze dagegen die volle Testzeit an. Die Schicht gibt dort ein anderes Bild ab. (Abb. 8.8). Sie besteht aus einem stark porösen Gefüge und es existieren durchgehende Verbindungen mit niobhaltigem Material bis zur Schmelze. In Abbildung 8.9 ist eine derartige Verbindung dargestellt. Nahezu reines Niob durchdringt die Schicht und steht in Kontakt mit der Schmelze. Hinter der Schicht hat sich das Niob keulenförmig ausgebreitet (siehe dazu die Scans b bis d). In ca. 10µ Abstand von der Schicht wird die Niobkonzentration vernachlässigbar. In Gegenrichtung

diffundierte Eisen dagegen nur soweit, daß in der unmittelbaren Umgebung des Durchbruches im ursprünglichen Niobbereich ca. 1 At.-% analysiert werden konnten.

Eine weitere nur ca 4 $\mu$  breite durch Niob gebildete Durchdringung zeigt Abb. 8.10. Dieses durch die Schicht führende Band enthält kein Titan. Von der Stahlseite her läßt sich in dem Band bis in eine Tiefe von ca 4 $\mu$  Eisen nachweisen. Sowohl bei Probe 23 als auch bei Nr. 29 lassen sich weitere derartige Niobdurchtritte durch die Schicht finden.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Rohre vor der Beschichtung keine Oberflächenbearbeitung erfahren haben. Der Vergleich mit anderen Rohren zeigt, daß daher von Rauigkeiten mit der Dimension der Schichtstärke ausgegangen werden muß. Die Unebenheiten waren dann nicht oder zumindest nur schwach überdeckt. Der Zusammenhalt der Beschichtung dürfte an diesen Stellen zum Ende der Testdauer gerade zerstört worden sein, so daß erste Legierungsbildungen analysiert werden können.

#### 8.2.2 Haftung des Stahlingots durch Stahldurchtritt

Eine zweite Art der Durchdringung der Schicht wird in Abbildung 8.11 wiedergegeben. Durch eine Fehlstelle der Beschichtung konnte Stahl in das Niob eindringen. Der dargestellte Ausschnitt zeigt einen typischen Überdeckungsfehler am Ende einer Schuppe bzw. am Auslauf eines Risses. Diese Fehler wurden in Abschnitt 6 (siehe Abb. 6.3 und 6.6) anhand der Schichtenuntersuchungen beschrieben. Die Schuppe selbst wird stärker beschichtet als die Nachbargebiete. Dahinter und über dem Riß bildet sich eine Störung aus, so daß die Beschichtung dort fehlt oder mangelhaft ist. Obgleich die Risse meist tief mit TiN ausgefüllt sind, existieren am Rißbeginn dann Stellen mit freien Nioboberflächen (siehe auch Abb. 9.6).

Im Fall der Abb. 8.11 lassen Einzelanalysen erkennen, daß an der Stelle der Schichtstörung in der unteren Bildhälfte eine schmale Titanzone in das Niob läuft und so einen TiN haltigen Riß anzeigt. Im Niob breitet sich der Stahl nach allen Richtungen um die Überdeckungslücke aus. Die maximale Eindringtiefe beträgt ca. 70 $\mu$ . Die Reichweite unter der Schicht (im Bild nach oben und unten) erreicht nach beiden Seiten etwa das gleiche Maß.



Einen ähnlichen Fehler zeigt Abb. 8.12, an dem die Legierungsbildung gerade noch durch Reste der Schicht verhindert wurde.

Auf beiden Seiten des Fehlers blieb die Beschichtung unversehrt. Abb. 8.11 stellt somit eine mögliche Fortsetzung des Schadensablaufs als Folge eines mangelhaften Schichtgefüges entsprechend Abb. 8.12 dar.

Beide Arten der Durchdringung der Schicht, Niobdurchtritt infolge Oberflächenrauigkeit und Eindringen des Stahls, an Beschichtungslücken im Bereich von auslaufenden Rissen, liefern eine ausreichende Erklärung für die Haftung der erkalteten Stahlingots auf den Niobunterlagen. Weiterhin liefern die Niobdurchtritte eine Erklärung für die Niobkonzentrationen in den Stahlproben, auch dann, wenn kein großflächiges Versagen der Schicht auftrat, sowie für das Niob an der Oberfläche der in Abb. 8.5 gezeigten Schicht von Probe 19.

Es gilt aber festzustellen, daß die Ursachen beider Durchtrittsarten bei dem verwendeten Substrat, d.h. bei dem Niobrohr zu suchen sind.

Die eigentliche Bedeutung dieser Schichtdurchdringungen besteht jedoch darin, daß sie das vollständige Versagen der Schicht auslösen können, was im folgenden Abschnitt anhand von Probe 31 und 32 deutlich wird.

### 8.2.3 Gefüge von intakten Schichten nach den Tests

Beschichtungen mit durchgehend intaktem Gefüge zeigen nach 6 sec bei 1660°C und weiteren 11 sec zwischen Schmelz- und Solltemperatur an Probe 30 noch keinen Angriff oder Zerstörung (Abb. 8.13, siehe auch Abb. 8.7). Selbst dünne Risse, die einwandfrei von allen Einzelschichten überdeckt sind, haben keinen Einfluß auf die Integrität der Schicht, wie Abb. 8.14 demonstriert. Für gut mit TiN aufgefüllte kleinere Risse gilt dies auch noch, wenn die Schicht erste Zersetzungen aufweist (Abb. 8.15). Wie stark die Schicht aufgelockert oder zersetzt sein kann, ohne daß Stahl großflächig eindringt, zeigt Abb. 8.16. Nur an einer Stelle ist hier der Stahl etwa 1µ tief in die Schicht eingedrungen. Auch bei Probe 29 die 20 sec bei 1660°C stand, verhinderte die bereits stark zersetzte Schicht noch den Stahl-Niob-Kontakt, wie die Analyse von Abb. 8.17 ergibt. Im Bereich der Abbildung waren einige Erhöhungen der Nioboberfläche mit etwa einem Drittel der Schichtstärke vorhanden. Sie waren jedoch noch ausreichend überdeckt.

### 8.2.4 Gefügestörungen durch poröses Substrat

An Probe 23 und 29 wurde festgestellt, daß Bereiche mit auffallend starker Porosität oder fortgeschrittener Zerstörung der Schicht und häufigen Niobdurchdringungen an Stellen existierten, an denen das darunter befindliche Niob eine stark poröse Struktur aufweist (siehe Abb. 8.8). Dort läßt sich auch keine klare Trennung zwischen dem NbC und der darüber abgeschiedenen TiN-Schicht finden, wie sie in Abb. 8.7 zu sehen ist. Vielmehr befindet sich eine etwa 1 bis 2µ starke Zone über dem Niob, die zwar auch Niob aber im wesentlichen schon Titan enthält. Daraus kann auf eine ungenügende NbC-Abscheidung geschlossen werden.

Bei Rissen im Basismaterial läßt sich stets beobachten, daß nur TiN den Riß aufzufüllen vermag. Ein Eindringen der eigentlichen Basisschicht aus NbC wurde nur in unmittelbarer Nähe von den Rißöffnungen (<1µ) festgestellt. Dies gibt Grund zu der Annahme,

daß die zuvor genannte Porosität durch die ohnehin dünne NbC-Schicht nur unvollkommen abgedeckt werden konnte. Erst die folgende TiN-Abscheidung füllte die Fehlstellen aus. Durch die Diffusion während des Tests erscheint diese Schicht dann mit einer Nb/Ti Mischzusammensetzung.

Aber auch hier muß festgehalten werden, daß die eigentliche Ursache für die Schichtstörungen von dem verwendeten Substrat ausgeht.

#### 8.2.5 Ablösen einer Zwischenschicht

Bei Probe 30 war nach dem Test ein über größere Bereiche führender Spalt in einer Zwischenschicht aufgetreten (siehe Abb. 8.11 und 8.18). Der dem Niob zugewandte Schichtteil enthält in der ganzen Breite eine Zusammensetzung von ca. 50 At.-% Ti und 50 At.-%Nb. Die linke Schichtseite enthält nur Titan. Das Substrat ist nicht porös. Wie in den übrigen Fällen werden Öffnungen breiter Risse abgebildet, während schmale Risse von der gesamten Schicht überdeckt werden (Abb. 8.19 und 8.20). Der Spalt zwischen den Schichthälften enthält zum Teil noch Abstützungen wie in Abb. 8.18. Auch in diesen Verbindungen geht die Niobkonzentration von der einen zur anderen Seite auf Null.

Bei den in späteren Abschnitten beschriebenen Schichtvergleichen wurden Zwischenschichten (Probe 26) festgestellt, die eine stark poröse Struktur aufwiesen, während die übrigen Einzelschichten einwandfrei abgeschieden waren. Da sich das Schichtbild von Probe 30 im Testergebnis ähnlich darstellt, wird der gleiche poröse Ausgangszustand als Ursache für die Ablösung und Spaltbildung angenommen.

Bei der kurzen Standzeit von Probe 30 hat sich noch keine Auswirkung dieses Effektes ergeben. Bei längeren Standzeiten muß sich der freie Spalt auswirken. Da nach einer teilweisen Zersetzung der Schicht, der Stahl sich im Spalt ausbreiten kann, so daß der Effekt der Mehrfachbeschichtung aufgehoben ist.

Die Beschichtung muß daher sorgfältig unter Ausschluß von großflächig porösen Zwischenschichten erfolgen.

### 8.3 Fortschreitender Lösungsangriff bei Schichtversagen

Im weiteren Testverlauf nach einem Versagen der Schicht wird neben dem keulenförmigen Eindringen des Stahls in das Niob die Schicht durch die Schmelze unterwandert und abgelöst. Je nach dem Ort und der Anzahl von lokalen Fehlern schwimmt die Schicht auf oder wird von der Schmelze umschlossen. Abhängig vom inneren Zusammenhalt bleibt die Schicht in großen Reststücken auffindbar. Vor allem bei Schichttyp 1 erfolgte eine Zerlegung in zahlreiche kleine Einzelstücke, die sich an der Schmelzenoberfläche ansammelten. Durch ihre Bewegung erzeugten die Schichtfetzen rasche Ausschläge des Einfarbenpyrometers, was zur Bestimmung des Zeitpunkts des Schichtversagens benutzt werden konnte.

Das Unterwandern am Schmelzenrand wird in Abb. 8.21 dargestellt. Die Front des unter der Schicht vordringenden Stahls zeigt für eine andere Probe Abb. 8.22. In einem spitzen Winkel fließt der Stahl voran und hebt die Schicht geschlossen an.

Bei mehreren gleichzeitig wirksam werdenden, lokalen Fehlern berühren sich schließlich die Angriffsfronten und die Schicht wird vollständig in die Schmelze eingebettet (Abb. 8.23). Durch die Öffnungen der Schicht setzt sich der Niobkonzentrationsausgleich über den gesamten Schmelzenbereich fort.

Die abgelöste Schicht ist extrem flexibel (Abb. 8.24). Sie enthält in der Metallphase Titan und eine von der umgebenden Schmelze abweichende Niobkonzentration. Stickstoff und Kohlenstoff sind ebenfalls vorhanden. Karbidische oder nitridische Einzelschichten lassen sich in dem stark porösen Gefüge jedoch nicht auffinden. Die Schichtreste können auch als stahlfreie Bereiche nachgewiesen werden. Dabei ist bei Probe 31 die Schicht soweit in Einzelfetzen zerlegt, daß die Schmelze keine Konzentrationsunterschiede mehr besitzt.

Trotz der in den Tests eingetretenen Legierungsbildungen können diese und andere Proben mit Schichtversagen aber noch einen verzögernden Einfluß auf den Stahlangriff haben, wie ein Vergleich der Niobkonzentrationen und Eindringtiefen des Stahls in unbeschichtetem Niob zeigt (siehe Tabelle 7.1 sowie Abb. 7.11 und 7.12).

Für den Temperaturbereich um  $1560^{\circ}\text{C}$  ergeben dies die Proben 20 und 14, während für  $1660^{\circ}\text{C}$  die Proben 26, 27 und 32 mit der unbeschichteten Probe 22 zu vergleichen sind.

Dabei zeigen die Schadensbilder der Tests 26 und 27 das örtlich besonders bevorzugte Eindringen des Stahls und betonen so die eigentliche Bedeutung der in dem Abschnitt 8.2 beschriebenen lokalen, metallischen Durchdringungen der Schichten und des porösen Gefüges als Auslöser für das Versagen der Schichten.

Erst wenn die Testtemperaturen auf  $1800^{\circ}\text{C}$  gesteigert werden, kann bei Standzeiten von ca. 30 sec (siehe Probe 24 und 25) nach dem Versagen kein Einfluß der Beschichtung mehr festgestellt werden.

#### 8.4 Einfluß der Beschichtungsstärke und -qualität auf das Ergebnis der Schmelztests.

Die vorher beschriebenen, metallischen Durchdringungen und Schichtporositäten tragen als Auslöser für das Schichtversagen zu den unterschiedlichen Testergebnissen bei. Ihre Ursachen gehen vom Substrat aus. Aus Untersuchungen an Niobrohren im Rahmen dieser Arbeit geht hervor, daß die an den Testproben festgestellten Risse und Riefen von Walzfehlern herrühren. Es handelt sich um Risse, die sich in axialer Richtung über mehrere Zentimeter erstrecken und ihre Verteilungen am Umfang ist meist gleichmäßig. Ein gänzlichliches Ausbleiben von Substratfehlern in einzelnen Rohrabschnitten ist wenig wahrscheinlich.

Bei den Tests mit Schichttyp 3 konnte nicht festgestellt werden, daß sich die Schicht nicht durch Unterwanderung von Fehlstellen aus ablöste, wie bei den Proben 7 und 8 (vergl. Abb. 8.22). Das demonstriert die bessere Haftung des Typs 3, kann aber nicht die abweichenden Ergebnisse innerhalb eines Schichttyps erklären. Es müssen vielmehr innerhalb einer Serie auch Unterschiede in der Beschichtung vorhanden sein, so daß eine eingehendere Untersuchung der Schicht an den in den Tests verwendeten Rohrabschnitten durchgeführt wurde. Daraus ergibt sich in der Tat, daß die Beschichtung innerhalb der angelieferten Rohrabschnitte von 20 cm Länge erhebliche Unterschiede aufweist. Weit wichtiger aber ist, daß sich den Tests mit positivem Ergebnis Schichten mit mehreren  $\mu$  Stärke, eindeutig feststellbaren Einzelschichten und einigermaßen porenfreiem Gefüge zuordnen lassen. Hierbei ragt Schichttyp 3 mit starken Schichten und guter Qualität der Einzelschichten heraus (Abb. 8.25). Bei den Versagensfällen (auffallend ist Test Nr. 26) bestehen durchgehende Porenstrukturen (siehe Abb. 8.26) bzw. außergewöhnlich viele und große Oberflächenfehler am Niobrohr (Probe 32).

Ebenso fällt die Schichtstärke des Schichttyps 1 der Probe 2 auf, die einzige Probe dieses Typs ohne Versagen (Abb. 8.27 und 8.28) (Abb. 8.25 bis 8.29 jeweils im gleichen Abbildungsmaßstab).

Schichttyp 2 erwies sich bei den Untersuchungen in Abschnitt 7 zwar als ausreichend, jedoch besaßen die alle in den Tests verwendeten Abschnitte dieses Typs eine ungenügende Schichtstärke sowie teilweise keine erkennbaren Einzelschichten (8.29).

Die stärkeren Schichten waren somit in der Lage die auch diesen Rohrabschnitten vorhandenen Fehler besser zu überdecken. Einwandfreie Einzelschichten tragen dazu bei, lokale Abscheidefehler zu überdecken.

#### 8.5 Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der Schmelztests und Rückwirkungen auf die Qualitätskontrolle.

Die Schmelztests mit ungeschütztem Niob haben gezeigt, daß in einer Zeit  $< 5$  sec die Stahlschmelze Niob bis zur Lösungsgrenze aufnimmt. Der Konzentrationsausgleich setzt sich danach über Diffusion in festem Material fort. Dies läuft wesentlich langsamer ab, so daß am Ende der Teststandzeiten noch reine Niobreste existieren. Bei dem CABRI-Experimentierkanal kann letzteres nicht erwartet werden. Das Stahlangebot ist dort ausreichend, um die Niobwand vollständig im flüssigen Zustand zu lösen.

Dagegen konnte in mehr als der Hälfte der Proben mit Schichttyp 3 die Mehrfachbeschichtung den Lösungsangriff verhindern. Als minimale Standzeit bei  $1540^{\circ}\text{C}$  und  $1660^{\circ}\text{C}$  kann 30 bzw. 20 sec angegeben werden. Bei Probe 2 mit Schichttyp 1 konnte ein Abtrag der Niobwand durch die Stahlschmelze über 2 Minuten lang unterbunden werden, wobei die Solltemperatur während einer Minute bei  $1540^{\circ}\text{C}$  eingestellt war. Soweit die Beschichtung hierbei von Stahl bedeckt war, zeigten sich Auflösungserscheinungen, so daß die Standzeit dieser Probe für die vorhandene Schichtstärke von ca.  $5-6\mu$  als obere Grenze anzusehen ist.

Die Ergebnisse legen somit dar, daß die Mehrfachschichten den Angriff von flüssigem Stahl deutlich verzögern. Gegenüber den Einfachschichten aus TiN oder TiC/N konnten die durchgehenden Kanäle erfolgreich unterbunden werden.



Die Untersuchungen an Proben, bei denen die Beschichtung mit ihrer Schutzwirkung die Testzeit nicht überstanden, ergaben Versagensmechanismen, die einmal im Substrat ihre Ursache haben und zum andern von unzureichender Stärke und Qualität der Beschichtung ausgehen.

Die Substratfehler sind im Einzelnen:

- Niobunebenheiten, deren Spitzen die Schicht teilweise oder ganz durchdringen können,
- Risse an der Oberfläche infolge von Walzfehlern, die ab einer Ribbreite von ca.  $1\mu$  oder starkem Versatz an den Ribrändern nicht überdeckt werden bzw. sich durch die Schicht fortsetzen,
- poröse Substratstrukturen, die eine poröse Abscheidung beim Beschichten bewirken.

Die Fehler leiten lokal die Legierungsbildung ein und lösen damit vorzeitig das Versagen der Schichten aus. Die Fehler sind unterschiedlich dicht verteilt. Je dicker die Schichten und je besser die Einzelschichten aufgebracht sind, um so besser können die Substratfehler überdeckt werden. Bei der Ausbreitung der Schmelze um eine lokale Fehlstelle spielt die Haftung der Schicht auf dem Substrat eine Rolle. Bei minderer Haftfestigkeit kriecht die Schmelze unter die Schicht und löst sie ab. Schichttyp 3 zeigt hierzu eindeutig die bessere Haftfestigkeit infolge der NbC-Basisschicht, so daß dieser Schichttyp für die Beschichtung der eigentlichen CABRI-Rohre vorgezogen werden muß.

Unebenheiten können durch Honen der Niobrohre reduziert werden. Die Rauigkeit sollte die Hälfte der Gesamtschicht nicht überschreiten, so daß auch an den Spitzen das Mehrlagenprinzip noch zur Hälfte erfüllt ist. Letzteres ist sicherlich konservativ, da die Schicht wenig scharfkantigen Unebenheiten zu folgen vermag.

Durch Walzfehler erzeugte Risse und Schuppen sind für einen Walzvorgang typisch. Die Rohre sind dann mit einem ausreichenden Untermaß zu liefern, so daß das Material durch Honen bis zur geforderten Rißtiefe abgetragen werden kann. Das Abtragmaß kann an Probestücken bestimmt werden. Damit keine internen Gefügefehler durch das Honen an der Oberfläche offengelegt werden, müssen ebenso Probestücke von jeder Charge hinsichtlich einwandfreier Materialstruktur untersucht werden.

Mit diesen Maßnahmen könnten die vom Substrat ausgegangenen Versagensursachen bei den Schmelztests ausgeschlossen werden.

Die Untersuchung der Schichten an den getesteten Proben ließ eine eindeutige Zuordnung von Beschichtungen mangelnder Stärke oder Qualität zu Proben mit großflächigem Stahlangriff zu. Ein Zusammenhang von verkürzter Standzeit mit lokalem Versagen infolge geringer Schichtstärke war ebenfalls erkennbar, da Substratfehler weniger erfolgreich überdeckt wurden.

Als Qualitätsmängel sind anzuführen:

- poröse, schwammartige Strukturen von einzelnen Zwischenschichten oder auch der gesamten Beschichtung;
- durchgehende Poren;
- Fehlen von Zwischenschichten.

Für die Beschichtung der CABRI-Rohre ist daher eine Mindestschichtstärke von ca. 6  $\mu$  erforderlich. Poröse Strukturen sind durch eine geeignete Prozeßführung beim Beschichten auszuschließen. Die Einzelschichten müssen unbedingt in der geforderten Stärke vorhanden sein, damit der Effekt der Mehrfachsicht zustande kommt.

Die unterschiedlichen Stärken sowohl der Einzelschichten als auch der Gesamtbeschichtung der Testproben machen deutlich, daß eine Qualitätskontrolle entlang der Rohrachse unerlässlich wird.

Es wurde daher vorgeschlagen zur Beschichtung in der Rohr-  
achse einen Niobdraht einzuspannen, um eine Kontrolle der  
Abscheidequalität und -folge vornehmen zu können. Die Schicht-  
stärke sollte an geeigneten Vorsatzstücken im Beschichtungs-  
ofen gemessen werden.

Weiterhin wurden einzelne Eisenpartikel von etwa  $1\mu$  Größe  
in den angelieferten Schichten festgestellt. Als Erklärung  
kann nur angenommen werden, daß das Prozeßgas diese Partikel  
als Staub eingebracht hat. Es müssen daher entsprechende  
Vorkehrungen zur Vermeidung von Fremdmetalleinlagerungen ge-  
troffen werden.

## 9. Mehrfachsicht und Niob-Verhalten gegen Natrium

Von Natrium gibt es keine Stickstoffverbindungen die über ca. 350°C stabil sind. Auch Natriumnitrat gibt seinen Stickstoff bis 725°C ab. Ab etwa 700°C ist Natriumkarbid weitgehend dissoziiert /27/.

Die stabilen Karbide und Nitride von Titan und Niob können daher nicht durch Natrium aus ihren Verbindungen gedrängt werden. Dagegen gibt es Angaben über einen Angriff bei Anwesenheit von Sauerstoff /28/.

Von reinem Niob in Kontakt mit Kalium werden sauerstoffabhängige Löslichkeitsdaten berichtet. (siehe Tabelle 9.1). Da für Lithium ähnliche Angaben zu finden sind, dürfte das Lösungsverhalten auch auf Natrium übertragbar sein. Vermutlich über die Bildung von Natriumoxoniobaten geht, bei zu hohem Sauerstoffgehalt sowohl im Niob als auch im Natrium, Niob in das flüssige Natrium über. Die gleiche Phase Na-Nb-O erlaubt Natrium, entlang der Korngrenzen in Niob einzudringen, wenn ausreichend Sauerstoff in Niob gelöst ist.

Die vorliegenden Analysen von Niobrohren ergeben 35 ppm Sauerstoff. Da bei den CABRI-Tests das Natrium bedeutend weniger Sauerstoff enthält, ist nach Tabelle 9.1 anzunehmen, daß der durch Sauerstoff aktivierte Angriff keine Rolle spielen wird.

Um trotzdem eine experimentelle Absicherung zu erhalten, wurden Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens der Mehrfachsichten durchgeführt.

Bei den Tests hätte sich der Sauerstoffgehalt des Natriums nur mit großem Aufwand auf den der CABRI-Tests absenken lassen und außerdem war die Sauerstoffkonzentration der Niobproben nicht bekannt.

Da jedoch die Anwesenheit von Sauerstoff den Natriumangriff fördert, liegen die folgenden Ergebnisse auf der sicheren Seite.

## 9.1 Ergebnisse der Natrium-Langzeit-Tests bei 500°C

Von jedem Schichttyp wurden je eine Probe 2 h unter Natrium bei 500°C gehalten. Die Probenhalterung wird in Abb. 9.1 dargestellt. Unter Schutzgas wurden die Proben eingebaut und weiter unter Verschluss im HF-Feld aufgeheizt. Nach dem Erkalten wurden die Proben dem Behälter entnommen, von Natrium gereinigt und angeschliffen.

Zunächst läßt sich aussagen, daß alle 3 Schichttypen keinen sichtbaren Angriff zeigen. Sie haften noch auf den Niobunterlagen. Sie besitzen noch die gelbe TiN-Farben, nur stellenweise sind weiße Na<sub>2</sub>O-Auflagen vorhanden.

### 9.1.1 Schichttyp 1

An der Probe mit Schichttyp 1 kann weder ein Abtrag noch eine Zerstörung der Mehrfachsicht durch Natrium festgestellt werden. Abb. 9.2 zeigt im weiteren Bereich ein dementsprechendes Bild, jedoch wird gleichzeitig der einzige Fehler bzw. Riß des Grundmaterials an dieser Probe dargestellt. Erst die genaue Untersuchung des Bereichs um den Rißaustritt ergibt zwei oxidische Einschlüsse innerhalb der Schicht. Obgleich im Bild keine Verbindung bis zum reinen Niob reicht, findet sich an Punkt 4 in Abb. 9.3 Sauerstoff, Spuren von Na und mehr Niob als Titan, während Punkt 5 fast kein Titan jedoch im wesentlichen Niob, Sauerstoff und einige Prozent Natrium aufweist. Diese Stelle ist aber nochmals von reinem TiN (Punkt 6) überdeckt. Der Riß selbst wurde mit TiN aufgefüllt.

### 9.1.2 Schichttyp 2

Wie die in Abschnitt 8 beschriebenen Untersuchungen zeigen, enthält Schicht 2 die größten Unregelmäßigkeiten. Dementsprechend muß auch bei der hier verwendeten Probe von unterschiedlichen Qualitäten ausgegangen werden, so daß Störungen wie in Abb. 9.4 bereits vor dem Test vorlagen. Über der Ti-haltigen Schicht ist Natrium zu finden. Es läßt sich aber auch an den beiden gezeigten Durchbrüchen unter der Schicht nachweisen. Auffallend ist, daß an Stellen unter der Schicht mit Natriumoxid immer auch Niob zu finden ist, während in Bereichen, die nur Titan in der Metallphase enthalten, kein Natrium nachzuweisen ist.

### 9.1.3 Schichttyp 3

Bis in eine Tiefe von ca.  $0,5 \mu$ , die noch im Bereich der Oberflächenrauigkeit der Schicht liegt, kann Natrium gefunden werden. Dies entspricht Punkt 7 in Abb. 9.5, die den allgemeinen Zustand dieser Probe darstellt. Die Einzelschichten heben sich in der Analyse noch deutlich voneinander ab. NbC ist in der Abbildung, zwischen der unteren Titanschicht und dem reinen Niob klar erkennbar. Die intakte Mehrfachsicht ist weder zerstört noch von Natrium durchdrungen worden.

An der verwendeten Probe wurden 3 Fehler entdeckt, die im Niobsubstrat vorhanden waren. Der kleinere ist vollständig mit TiN ausgefüllt. Es gibt keine Störungen durch die Schicht.

Das zuvor beschriebene Ergebnis gilt somit auch hier.

Der zweite Riß weist (Abb. 9.6) am Auslauf eine Unterbrechung der Schicht auf, während der Riß selbst aufgefüllt wurde. In Abschnitt 8 wurde dieser Fehler als typisch für eine auslaufende Schuppe beschrieben, so daß hier kein Zusammenhang mit einem Na-Angriff zu sehen ist. Die Annahme wird dadurch bestätigt, daß in dem betreffenden Bereich Natrium weder in der Schicht noch im Niob unter der geschwächten Schicht zu finden ist.

Im dritten Fall (Abb. 9.7) besteht eine gravierende Situation. Ein Schuppenende, das zuvor von der Schicht überdeckt und unterwandert wurde, hat einen Riß durch die Schicht bis unter die Schuppe entstehen lassen. Natrium läßt sich entlang des Risses nachweisen. Überall wo Natrium vorhanden ist, sind auch Niob und Sauerstoff anzutreffen. Im Niobbasismaterial und in den intakten, benachbarten Schichtbereichen kann kein Vordringen von Na festgestellt werden. Das Natrium ist somit entlang eines bereits vorhandenen Risses vorgedrungen.

#### 9.1.4 Ergebnisse der Natrium-Tests bei 500°C

Die intakte Mehrfachsicht zeigt nach 2h bei 500°C unter Natrium keinen Angriff. Natrium kann nicht in die Schicht eindringen. In vorhandene Fehler, Poren oder Risse fließt jedoch Natrium ein. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann dann einmal eine Sauerstoffabgabe an das Niobsubstrat oder die Bildung von Natriumoxoniobaten erfolgen. Für die CABRI-Experimente spielt letzteres keine Rolle, da die Sauerstoffkonzentrationen im Natrium und Niob klein sind.

Die an den Proben festgestellten Fehler der Schicht lassen sich bei Typ 1 und 3 auf Oberflächenstörungen im Substrat zurückführen. Schichttyp 2 wies dagegen auch Abscheidestörungen auf, so daß die eingangs getroffene Aussage über die Beständigkeit der Schicht für diesen Typ nicht

## 9.2 Schmelztest unter Natrium

Für diesen Test wurde ein Niobrohrstück, das Stahl entsprechend den Versuchen in Abschnitt 7 sowie Natrium enthielt, an beiden Enden verschlossen und unter Schutzgas aufgeheizt. Das Rohr war innen mit Schichttyp 2 beschichtet.

In einem ersten Versuch versagte das Thermoelement. Da eine zu hohe Temperatur angezeigt wurde, war der Stahl nicht geschmolzen. Letzteres konnte erst festgestellt werden, nachdem das Natrium von der Probe entfernt war.

Die selbe Probe wurde daraufhin nochmals mit Natrium gefüllt und in der gleichen Anordnung aufgeheizt. Hierbei wurde die Nioboberflächentemperatur ca. 20 sec bei  $1430^{\circ}\text{C}$  gehalten und mit einem Pyrometer überwacht. Da die Einsicht des Pyrometer durch Verschmutzung der Fenster unterbunden wurde, mußte der Versuch abgebrochen werden.

In dieser Zeit hatte der Stahl vollständig mit Niob reagiert. Wie die Analyse des Anschliffs ergab, entsprachen die verwendeten Niobproben durchweg den zuvor untersuchten Nachbarproben. In Folge von Substrat- und Abscheidefehlern war die Beschichtung sehr häufig unterbrochen. Einwirkungen von Natrium auf die Beschichtung außerhalb des Kontaktbereichs des Stahls konnten nicht festgestellt werden.

Da zur Zeit keine weiteren beschichteten Proben zur Verfügung stehen, ist eine Fortsetzung der Tests mit einwandfreien Beschichtungen vorläufig nicht möglich. Aus den bisherigen Versuchen läßt sich jedoch feststellen, daß die Inbetriebnahme des Loops in CABRI mit sauerstofffreiem Natrium zu keiner nachteiligen Einwirkung auf eine fehlerfreie Beschichtung führen wird. Die Anwesenheit von Natriumdampf bei höheren Temperaturen ergibt keine Veränderungen der Schichtstruktur, so daß eine Aufhebung der Schutzwirkung nicht zu erkennen ist.



Literatur

- 1 Heinzl, V., Huber, R., Kurz, W., Schumacher, G.  
unveröffentlichter Bericht des KfK 1980
- 2 Hansen, M., Anderko, K.  
Constitution of Binary Alloys  
N.Y., 1958
- 3 Gayet, B.  
Service des Laboratoires De Haute Activité CEA  
persönliche Mitteilung
- 4 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie  
8. Auflage, Bd. 49 TL B1
- 5 Glassner, A.  
The thermochemical properties of the oxides, fluorides  
and chlorides to 2500°K  
ANL - 5750 (1959)
- 6 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie  
8. Auflage, Bd. 59A, Seite 1696
- 7 Kubarschewski, O., Evans, E.U., Alcock, C.B.  
Metallurgical Thermochemistry  
4. Auflage 1967, Seite 40
- 8 Inouye, H.  
The oxidation of Columbium at low Oxygen Pressure  
Proceedings of a meeting on "Columbium Metallurgy"  
9. - 10. Juni 1960, N.Y.  
Edited by D.L. Douglas, F.W.Kunz
- 9 Kofstad, P., Espevik, S.  
Low Pressure Oxidation of Niobium at 1200 - 1700°C  
J. of the Electrochem. Soc. 2, 1966, Bd. 112
- 10 Gebhardt, E., Rothenbacher, R.  
Untersuchungen im System Niob - Sauerstoff  
Z. f. Metallkunde Bd. 54 (1963) Nr.8, Seite 443

- 11 Jost, W.  
Diffusion in Solids, Liquid and Gases  
Academic Press 1960
- 12 Dettner, Dr. H., Elze, Dr. J.  
Handbuch der Galvanotechnik  
Bd. III (Seite 205)
- 13 Young, L.  
Anodic Oxide Films on Niobium  
Canad. Journ. of Chem. Vol. 38 /1960/ Seite 1141
- 14 Shaffer, P. T. B.  
High temperature materials No. 1  
Plenum Press N. Y. 1964
- 15 Campbell, I. E., Sherwood, E. M.  
High Temperature Materials and Technology  
John Wiley, N. Y., 1967
- 16 Toth, L. E.  
Transition Metal Carbides and Nitrides  
Ac. Press 1971
- 17 Kosolapova, T. Ya.  
Carbides  
Plenum Press 1971
- 18 Fiedler, M. L., Stadelmaier, H. H.  
Z. f. Metallkunde Bd. 66, 1975 /7/
- 19 Holleck, H., Scholz, B., Schneider, H., Thümmel, F.  
Mischkarbide des Tantalums und Hafniums und ihre Reaktionen  
mit möglichen Bindemetallen  
Z. f. Metallkunde Bd. 65, 1974 /12/
- 20 Huber, E. J., Earl, L. H., Holley, C. E., Bowmann, A. L.  
The Heats of Formation of Tantalum Carbides  
Journal of Physical Chemistry VI 1963 Bd. 67, Seite 793
- 21 Heinzl, V., Huber, R., Schumacher, G.  
unveröffentlichter Bericht des KfK 1978

- 22 Frey, H., Hollick, H.  
DTA Investigations of High Temperature Phase  
Equilibria In Ternary Transition Metal - Carbon Systems  
Proc. Vol.1, IV ICTA Budapest 1974
  
- 23 Agaisse, R., Haessler, M., Hertz, D., Hänni, W., Hintermann,  
H. E., Heinzl, V., Schumacher, G.  
Protective Coating of Niobium tubes, Proc. Int. Conf. on  
Chem. Vap. Dep. 1980 Neuchatel, 249
  
- 24 Levinsky et al.  
Inorganic Materials  
(Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Mater., Engl) 4, 12 (1968) 2068
  
- 25 Koyama et al.  
Trans. Jap. Inst. Met. 16, 4 (1975) 211
  
- 26 Powers, R. W., Doyle, M. V.  
J. Appl. Phys. 30 (1959) 514
  
- 27 Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie  
Bd. 21, Seite 251 und Bd. 21/E2, Seite 623
  
- 28 Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie  
Bd. 49/B2 und B4
  
- 29 Heinzl, Huber, Schumacher  
Neue Drucksinterverfahren für extreme Temperaturen  
Laborpraxis 4 (1980) No. 3, S. 16

## Tabellen

- 2.1 Materialmengen pro Längeneinheit des Testeinsatzes
- 4.1 Karbide und Nitride mit hohen Schmelzpunkten
- 4.2 Stoffdaten der Karbide der Metalle der IV. und V. Nebengruppen
- 4.3 Stoffdaten der Karbide der Stahlkomponenten
- 4.4 Stoffdaten der Nitride von den Metallen der IV. und V. Nebengruppe
- 4.5 Stickstoffdampfdrücke der Nitride der IV. und V. Nebengruppe
- 6.1 Zusammensetzung der vorgeschlagenen Mehrfachschichten
- 6.2 Dicken der einzelnen Lagen und der gesamten Schichten in den Niob-Rohren
- 6.3 Niob-Konzentration in der Schicht Typ 2
- 7.1 Daten der Schmelztests
- 8.1 Zeitpunkt der Benetzung nach Erreichen der Schmelztemperatur
- 9.1 Löslichkeit von Nb in Kalium, abhängig von der Sauerstoffkonzentration bei 600°C

Tab. 2.1 Materialmengen pro Längeneinheit (cm) des Testeinsatzes

Material	UO <sub>2</sub>	SS	Nb	ZrC	Spaltinhalt
Abmessung $\varnothing$ mm	6,4	7,8x6,6	17,2x12	30x20	12-6,4
Volumen cm <sup>3</sup>	0,3217	0,1357	1,1925	3,927	0,809
Dichte g/cm <sup>3</sup>	11 · 0,85	7,9	8,57	6,49	7,9 (SS)
Masse g	3,01	1,07	10,22	25,49	6,39 (SS)
spez. Wärme c [bei 1000°C] $\frac{\text{Wsec}}{\text{g}^\circ\text{C}}$	0,327	0,5 (3)	0,27 (1)	0,27 (2)	
Wärmeleitf. $\lambda$ [-1000°C] $\frac{\text{W}}{\text{cm}^\circ\text{C}}$	0,042	0,21 (6)	0,56 (5)	0,21 (4)	
Mol-Gewicht	270	55,7	92,9	91,22	55,7 (SS)
Molenbruch cm <sup>-1</sup>	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$	$27,9 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$ (SS)

(1)  $\equiv$  0°C

(2)  $\equiv$  15°C

(3)  $\equiv$  20°C

(4)  $\equiv$  25°C

(5)  $\equiv$  100°C

(6)  $\equiv$  500°C

Tab. 4.1 Karbide und Nitride mit hohen Schmelzpunkten /14/

Verb.	Schmelzpunkt [K]	therm. Ausdehnungskoeff. [1/°C] · 10 <sup>6</sup>	$\Delta G^\circ$   1500 K   [kcal/mol]	Löslichkeit***At.% in 1.4988 bei 1500°C
B <sub>4</sub> C	2750	6.0	- 9	
HfC	4150	6.2	-43	0.3
MoC	2950	8.2		
NbC	3770	7.5	-37.2	3
SiC	2800*	5.5	-10.2	
TaC	4100	7.1	-38	
TiC	3400	9.0	-40	
VC	3050	7.2	-10.1	
WC	3100	5.0	- 8.5	
ZrC	3800	6.6	-40	
BN	3270	13.3		
HfN	3570	6.9	-53	<0.1
MoN	(1000) *			
NbN	2320	10.1	~-41	
TaN	3400	5.2	-43.3	
TiN	3300	9.3	-46.7	<0.1
VN	2600	8.1	~-30	
ZrN	3250	7.0	-18.6	
CrN	(1500) *	2.3	+ 3.0	
Nb	2685	8.7		

\* zersetzt sich

\*\* bei 1000°C

\*\*\*gemessene Werte

Tab. 4.2 Stoffdaten der Karbide der Metalle der IV. und V. Nebengruppe /4,15,16/

	TiC	ZrC	HfC	V <sub>2</sub> C	T < 1334°C	VC
Kristallstruktur	kub.	kub.	kub.	hex.		kub.
Gitterabstand Å	4,318	4,6828	4,6395	a=2,906		
	x=0,079	x=0,043	x=0,03	c=4,587		
				x=0		
Homogenitätsbereich At.-%C	37-50	38,5-50	36-50	31-33,3	33,3-42,5	40-47
Dichte bei 20°C	4,93	6,66	12,6	5,6		5,36
pyrometer g/cm <sup>3</sup>	4,92	6,73	12,67	5,75		5,48
x-Ray						
Schmelzpunkt [°C]	3250	3540	3890	2165		2830
Wärmeausdehnung bei 20°C [10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ]	7,4	6,8	6,59			
therm. Leitfähigkeit cal/(sec cm <sup>2</sup> ) (°C/cm)	0,041	0,049				
Farbe	grau	grau	grau			grau

Fortsetzung Tab. 4.2

	Nb <sub>2</sub> C	NbC	Ta <sub>2</sub> C	TaC <sub>0,64</sub>	TaC
Kristallstruktur	hex.	kub.	hex.	hex. T>1800°C	kub.
Gitterabstand Å	a=3,122 c=4,964 x=0	4,4691  x=-0,116	a=3,104 c=4,941 x=0		4,456
Homogenitätsbereich [AT.-%C]	31-33,3	41,2-47,4	30,3-33,3		42,2-49,0
Dichte bei 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	7,86 7,85	7,56 7,82	14,8 15,05		14,3 (14,4 x-ray)
Schmelzpunkt [°C]	3090±500	3500±75	3400		3880
Wärmeausdehnung bei 20°C [10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ]		6,7			6,3
therm. Leitfähigkeit cal/(sec cm <sup>2</sup> ) (°C/cm)		0,034			0,053
Farbe		bläulich	silbrig		golden



Tab. 4.3 Stoffdaten der Karbide der Stahlkomponenten /17/

Karbidform	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> C	Fe <sub>3</sub> C	Ni <sub>3</sub> C
Kristallstruktur	kub.	hex.	ortho- raub	hex.	ortho- raub	hex.
Gitterabstände Å	10,638	13,98	a= 2,82 b= 5,52 c=11,46	a=2,755 c=4,349 c/a=1,579	a=4,5244 b=5,0885 c=6,7431	a=2,651 c=4,338 c/a=1,638
Schmelzpunkt °C	1575	1765	1890	nicht stabil	1837	nicht stabil
Dichte pygnom. [g/cm <sup>3</sup> ]	6,97	6,92	6,68	7,16	7,07	7,96
x-Ray [g/cm <sup>3</sup> ]	6,98	6,97	6,74		7,69	7,88

Tab. 4.4 Stoffdaten der Nitride von den Metallen der IV. und V. Nebengruppe /15,16/

	TiN	ZrN	HfN	UN	NbN	TaN	Ta <sub>2</sub> N	CrN
Kristallstruktur	kub.	kub.	kub.	kub.	hex.	hex.	hex.	kub.
Gitterparameter [Å]	4,24	4,577	4,526	4,14	a: 2,958 c: 11,272	a: 5,185 c: 2,908		4,149
Dichte bei 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	5,39	7,32	13,8	6,0	7,3	14,3		6,1
Schmelzpunkt [°C]	2949	2982	3387	2177	2204	3093		1500
Wärmeausdehnung bei 20°C [10 <sup>-6</sup> · °C <sup>-1</sup> ]	9,35	7,24	6,9	8,1	11,1	3,6		2,3
Therm. Leitfähigkeit cal/(sec cm <sup>2</sup> ) (°C/cm)	0,046	0,049	0,052	0,027	0,009	0,021		0,028
Farbe	gold- gelb	golden	gold- grün	grau- braun	grau	grau		grau- braun

Tab. 4.5 Stickstoffdampfdrücke der Nitride der IV. und V. Nebengruppe /15/

---

Nitride	1230°C	1730°C	2230°C
BN	$<10^{-7}$	$10^{-4}$	...
UN	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$10^{-4}$ to $10^{-5}$
TiN	$<10^{-7}$	$>10^{-6}$	$10^{-3}$
ZrN	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$10^{-5}$
HfN	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$10^{-5}$
NbN	$<10^{-7}$	...	...
TaN	$<10^{-7}$	...	...

Tab.6.1: Zusammensetzung der vorgeschlagenen Mehrschichten

Typ 1: TiC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (1 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Typ 2: TiC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (2 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Typ 3: NbC (1 $\mu$ m) - TiN (1 $\mu$ m) - TiC (1 $\mu$ m) - TiN (2 $\mu$ m)

Tab.6.2 Dicken der einzelnen Lagen und der gesamten Schicht in den Niob-Rohren (Zahlen in  $\mu$ m).

Typ		NbC	TiN	TiC	TiN	TiC	TiN	total	Farbe
1	Eingang							4	gelb
	Mitte							4	gelb
	Ausgang							2	gelb
2	Eingang	<1	<1	2	<1	<2		6	gelb
	Mitte	<1	1	2	1	3		7	gelb
	Ausgang	<1	<1	1	1	1		4	grau
3	Eingang				2	3	3	8	gelb
	Mitte				<1	2	2	4	gelb
	Ausgang							2	gelb

Tab.6.3 Niob-Konzentration in der Schicht Typ 2

Element	Position der Analyse			At%
	1	2	3	
Nb	70	4	0,1	
Ti	30	96	99,9	

Tab. 7.1 Daten der Schmelztests

Exp Nr.	Typ Nr.	Form	Temp. [°C]		Zeit vom Schmelzen beginnend [sec] bis:		Nb-Konz. in Schmelze At.-%		Eindring- tiefe [mm]	
			Schmelz- Beginn T1	Soll- Temp. T3	Erreichen der SollT.	Abschal- ten	oben	unten	mittl:	max.
1	1	H		1800					2,2	2,2
2	1	H		1540	60	120	5,7	47	0	0
3	1	R		1560	56	82	75	75	2,2	2,2
4	1	R		1640	10	30	61	77	2,2	2,2
5	2	R	1400	1640	36	66	31	77	1,2	0,6
6	2	R	1420	1640	18	33	18	76	1,2	0,7
7	2	R	1410	1540	42	42	17	60	1,5	0,4
8	1	R					7,3	52	1,9	0,1
9	1	R	1410	1490	28	34	3	47	2,2	0,5
10	1	H	1340	1620	23	28			0,9	0,6
11	1	H	1350	1540	13	132			1,2	0,9
12	1	H	1360	1550	20	57	47	57	1	0,7
13	1	H	1360	1640	21	25	19	38	0,7	0,4
14	1	H	1340	1560	41	49	13	61	0,9	0,5
15	U	H	1350	1580	54	79	58	60	2,2	2,2
16	U	H	1270	1450	3,3	--	2,8	11	0	0
17	U	H	1290	1540	11	18	9,9	29,7	0,3	0,7
18	3	H	1260	1540	14	24	2,8	3,4	0	0
19	3	H	1310	1560	9	28	2,5	9,7	0	0
20	U	H	1310	1560	10	29	21,7	43,8	0,6	1,4
21	Ta	H								
22	U	H	1270	1710	--	20	40,5	51,9	1,2	1,4
23	3	H	1320	1660	13	--	--	--	0	0
24	3	H	1355	1800	18	50	76,1	91,2	1,2	1,9
25	U	H	1310	1800	17	29	77	87	1,8	1,8
26	3	H	1310	1660	19	47	53	66,8	0,2	1,2
27	3	H	1310	1660	18	43	26,9	35,9	0,2	1,2
28	U	H	1310	1660	11	36	58,7	80	1	2,2
29	3	H	1320	1660	13	--	11,6	21	0	0
30	3	H	1330	1660	11	17	--	--	0	0
31	3	H	1350	1660	16	12			0	1
32	3	H	1310	1670	17	25			0,4	0,5
33	3	H	1310	1670	20	20	--	--	0	0

Tabelle 8.1: Zeitpunkt der Benetzung nach Erreichen der Schmelztemperatur

Experiment Nr.	Schichttyp	Zeitpunkt der Benetzung nach Erreichen der Schmelztemperatur /sec/	Solltemperatur /°C/
5	2	2,5	
6	2	sofort	
7	2	3	
10	1	20	1620
11	1	11	1540
12	1	13	1550
13	1	6	1640
14	1	11	1560
15	1	8	1580
24	3	nicht genau feststellbar	1800
26	3	18	1660
27	3	32	1660
31	3	12	1660
32	3	17	1670

ppm O in Nb		ppm O in K		ppm Nb in K
a	b	a	b	b
32	45	<u>≤</u> 10	≈10	≈50
70	50	<u>≤</u> 10	200	430
32	57	30	280	680
70	59	30	280	640
70	64	100	350	960
70	68	530	780	1060
70	58	1010	1260	2190
70	67	2030	2280	3380
70	71	3900	4150	3600
70	100	19000	18000	13400

Tab. 9.1: Löslichkeit von Nb in Kalium abhängig von der Sauerstoffkonzentration bei 600°C /28/.

a. Gehalt vor dem Versuch      b. Gehalt nach der Gleichgewichtseinstellung in 500 h

## Abbildungen

- 1.1 Querschnitt des CABRI-B Testeinsatzes
- 2.1 Versuchsanordnung für die Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Nb/SS-Legierungen
- 2.2 Lösungsgrenze für das System 1.4988/Niob
- 3.1 Sauerstoffpotentiale der Oxide von Niob und den Stahlkomponenten
- 3.2 Zustandsdiagramm Nb - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 3.3 Temperatur der maximalen Löslichkeit von Sauerstoff in Niob
- 3.4 Druckeinfluß auf die Geschwindigkeit der inneren Oxidation von Niob
- 3.5 Die Sauerstoffaufnahme von Niob zur Bildung eines NbO<sub>2</sub> Films abhängig von Temperatur, Zeit und Sauerstoffpartialdruck
- 3.6 Streckgrenze, Zugfestigkeit, gesamte Bruchdehnung und Gleichmaßdehnung von  $\alpha$  - Nb in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt
- 3.7 Streckgrenze und Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im  $\alpha$  - Niob
- 3.8 Mikrohärte von Niob in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt
- 3.9 Gitterparameter von Niob bei 22°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt
- 3.10 Sauerstoffkonzentration in Niob nach einer Oberflächenoxidation von 10 bzw. 20 Stunden
- 4.1 Metall - Kohlenstoff - Zustandsdiagramme für die IV. und V. Nebengruppe
- 4.2 Kohlenstoffpotentiale von Metallkarbiden
- 4.3 TaC - Tiegel mit ST 37 (2900 K)
- 4.4 Eutektika von quasibinären Systemen vom Typ MeC - Me
- 4.5 Ingot mit einem von Stahl umgebenen NbC - Sinterstück



- 4.6 Anriß des NbC - Sinterstücks durch die Bearbeitung vor dem Schmelztest (helle Zone: NbC).
- 4.7 NbC - Sinterstück nach dem Schmelztest (3080-fach); die hellen Körner enthalten nur NbC
- 4.8 Eisen - Scan von Abb.4.7
- 4.9 NbC - Ausscheidung im Bereich der Stahlschmelze
- 4.10 Niob - Scan von Abbildung 4.9
- 4.11 HfC - Bruchstück auf einem Stahlfragment nach 10 Minuten bei 1500°C
- 4.12 Schliffbild der Grenzfläche zwischen dem HfC - Bruchstück (hellere Fläche) und der Stahlschmelze (dunklere Fläche). Die beiden helleren Zonen im Stahlbereich wurden als Gasblasen identifiziert (35-fach).
- 4.13 Hf - Scan von Abbildung 4.12
- 4.14 Fe - Scan von Abbildung 4.12
- 4.15 Vergrößerung (1400-fach) der Grenzfläche HfC/Stahl. Abgelöste HfC - Körner sind als hellere Flecken im dunklen Stahlbereich zu erkennen.
- 4.16 Stickstoffpotential von Metallnitriden
- 4.17 HfN - Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Tiegel
- 4.18 Schliffbild der Grenzfläche von HfN (hell) und Stahl (dunkel, oben) (18-fach)
- 4.19 Poröse Sinterstruktur des HfN -Bruchstücks vor dem Test (1760-fach)
- 4.20 Vergrößerung der Grenze zwischen HfN (hell) und Stahl (dunkel) (1560-fach)
- 4.21 Vergrößerung aus dem HfN - Bereich in Nachbarschaft zur Kontaktfläche (4440-fach)
- 4.22 Eisen - Scan von Abbildung 4.21

- 4.23 HfN - Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem HfN - Tiegel
- 4.24 HfN - Sinterteil und Stahlingot wie Abbildung 4.23, jedoch aus dem HfN - Tiegel entfernt (hier rechts neben dem Tiegel)
- 4.25 Schliffbild des HfN - Sinterteils (hell), das von Stahl (dunkel) umgeben ist (17-fach)
- 4.26 Kontaktfläche HfN (hell) und Stahl (dunkel) (1960-fach)
- 4.27 Eisen - Scan von Abbildung 4.26
- 4.28 Hf - Scan von Abbildung 4.26
- 4.29 TiN - Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Tiegel. Der Ingot ist dem Tiegel entnommen; letzteres ist hier nicht zu sehen.
- 4.30 Schliffbild des Ingots mit dem halb eingetauchten TiN - Sinterteil
- 4.31 Kontaktfläche TiN (strukturiert) und Stahl (grau, glatt) (40-fach)
- 4.32 Eisen - Scan von Abbildung 4.31
- 4.33 Titan - Scan von Abbildung 4.31
- 4.34 TiN - Sinterteil vor dem Test (4080-fach)
- 4.35 Seitenansicht des TiN - Tiegels und des Molybdän - Halters nach 15 Minuten bei 1500°C und einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung bis 1700°C. Während des Temperaturanstiegs war der Stahl über den Tiegelrand gelaufen und hatte sich mit dem Molybdänhalter legiert.
- 5.1 Vorrichtung für die Eintauchtests der TiN/TiC - beschichteten Probestäbe aus Niob
- 5.2 Erste Testserie
- 5.3 Eintauchzone von Stab 1
- 5.4 Oberer Teil der Eintauchzone von Stab 1 (links) mit einer Stahlaufklage (17-fach)

- 5.5 Eisen - Scan von Abbildung 5.4
- 5.6 Titan - Scan von Abbildung 5.4
- 5.7 Querschnitt von Stab 1 (rechts) im Bereich der Eintauchzone (36-fach)
- 5.8 Niob - Scan von Abbildung 5.7
- 5.9 Eisen - Scan von Abbildung 5.7
- 5.10 Querschnitt von Stab 2. Die raue Zone enthält nur Niob und entspricht dem Zentralbereich des ursprünglichen Stabs
- 5.11 Niob - Scan von Abbildung 5.10
- 5.12 Eisen - Scan von Abbildung 5.10
- 5.13 Testserie 2
- 5.14 Testserie 3
- 5.15 Oberfläche von 2 Probestäben nach einer Biegung um 360°. Die TiN - Schicht (rechts) splitterte schuppenartig ab, während die TiN/TiC - Schicht (links) zwar Risse aufwies, jedoch noch auf dem Niobstab haftete.
- 5.16 Kolumnare Struktur der TiN -Schicht (10 000-fach)
- 5.17 TiN/TiC - Beschichtung mit laminarer Struktur
- 5.18 TiN/TiC - Beschichtung mit einer 2-Schichtenfolge ohne durchgehende Kanäle
- 6.1 Schichttyp 1 (360-fach)
- 6.2 Querschnitt durch Schichttyp 1 auf relativ ungestörter Oberfläche. Dichte Struktur ohne Poren.
- 6.3 Querschnitt durch Schichttyp 1 auf einer durch Schuppe gestörten Oberfläche. Struktur mit Poren und durchgängigen Rissen, REM, 1170fach.
- 6.4 Schichttyp 1 (Exp. 13) in der Umgebung von Schuppen an der Gasaustrittsseite.
- 6.5 Ungestörter Schichttyp 1 (Exp. 2) auf der Gaseintrittsseite.
- 6.6 Schichttyp 1 (Exp. 2) in der Umgebung eines großen Risses auf der Gaseintrittsseite.
- 6.7 Schichttyp 2 (Mikro 360fach)
- 6.8 Schichttyp 2 ohne Störung, 1520fach
- 6.9 Schichttyp 2 in der Umgebung eines Risses, 680fach

- 6.10 Schichttyp 2 mit Position der Analysestellen, 3280fach
- 6.11 Schichttyp 3 (Mikro 360fach)
- 6.12 Querschnitt durch Schichttyp 3 auf ungestörter Oberfläche  
1360fach
- 6.13 Querschnitt durch Schichttyp 3 in der Nähe einer Schuppe  
mit aufgesetztem Partikel, 640fach
- 6.14 Querschnitt und Oberfläche des Schichttyps 3 in der Umgebung  
einer Schuppe, 640fach
- 6.15 Künstliche Bruchstelle im Schichttyp 3
- 6.16 Energiedispersives Röntgenspektrum der Schichtlagen des  
Typs 3
- 7.1 Versuchsanordnung für die Schmelztests
- 7.2 Temp.vert. an der Schmelztestprobe bez. auf das Referenzthermoelement
- 7.3 Ablaufdiagramm des Versuchs 29
- 7.4 Schattenbilder des Stahlstababschnittes und der beschichteten  
Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 29
- 7.5 Ablaufdiagramm des Versuchs 27
- 7.6 Schattenbilder des Stahlstababschnitts und der beschichteten  
Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 27
- 7.7 Ablaufdiagramm des Versuchs 24
- 7.8 Schattenbilder des Stahlstababschnitts und der beschichteten  
Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 24
- 7.9 Ablaufdiagramm des Versuchs 25 (unbeschichtet)
- 7.10 Schattenbilder des Stahlstababschnitts und der beschichteten  
Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 25
- 7.11 Querschnitt des Kontaktbereichs SS/Niob; Probe 2 bis 16
- 7.12 Querschnitt des Kontaktbereichs; Probe 18 bis 32
- 8.1 Niobkonzentration im Schmelzbereich der Probe 28
- 8.2 Probe 28, Übergangsbereich von der Schmelze mit ca. 50 At %  
Niob zum reinen Niob
- 8.3 Probe 20 mit unbeschichtetem Niob und flüssigem Stahl nach  
einer Standzeit von 19 sec.
- 8.4 Probe 2 nach dem Erkalten
- 8.5 Probe 19 ohne Angriff nach 19 sec bei 1560°C
- 8.6 Probe 23, oberer Kontaktbereich
- 8.7 Probe 23, Ausschnitt von Abb. 8.6 mit dem oberen Rand der  
Schmelze
- 8.8 Probe 23, das poröse Band entspricht der Schicht im unteren  
Bereich der Halbschale

- 8.9 Probe 23. Die Schicht verläuft von rechts unten nach links oben. 3760fach
- 8.10 Probe 23. Schichtverlauf 7200fach
- 8.11 Probe 30. Durch einen Fehler in der Beschichtung ist Stahl in das Niob eingedrungen
- 8.12 Probe 30. Beschichtungslücke über einem Rißaustritt
- 8.13 Probe 30. Die Probe wurde 7 sec bei 1660°C gehalten
- 8.14 Probe 23. Die von unten kommende Schuppe wird am Ende bereits von der Nb-C Grundsicht abgedeckt.
- 8.15 Probe 23. Gut überdeckter und durch TiN ausgefüllter Riß
- 8.16 Probe 23. Die Gesamtschicht beginnt sich aufzulockern, 2400fach
- 8.17 Probe 29. Die stark zersetzte Schicht verbindet noch den Kontakt zwischen Stahl und Niob.
- 8.18 Probe 30, 5200fach
- 8.19 Probe 30. Ein breiter Riß im Substrat setzt sich durch die geteilte Schicht fort, 1520fach
- 8.20 Probe 30. Der schmale Riß im Substrat wird auch von der geteilten Schicht überdeckt.
- 8.21 Probe 8, 160fach
- 8.22 Probe 7, 360- bzw. 860fach
- 8.23 Probe 32. Niob-Halbschale mit unterbrochener Schicht
- 8.24 Probe 31. Schichtreste im Schmelzenbereich
- 8.25 Schichttyp 3, Probe 30
- 8.26 Schichttyp 3, Probe 26
- 8.27 Schichttyp 1, Probe 2
- 8.28 Schichttyp 1, Probe 13
- 8.29 Schichttyp 2, Probe 5
- 9.1 Skizze des Probenhalters für die Natriumtests
- 9.2 Schichttyp 1 nach dem Na-Test bei 500°C
- 9.3 Schichttyp 1, Vergrößerung des Rißaustritts von Abb. 9.2
- 9.4 Schichttyp 2 nach Na-Test
- 9.5 Schichttyp 3 nach Na-Test
- 9.6 Schichttyp 3, mit TiN ausgefüllter Riß mit der typischen Struktur eines Schuppenendes
- 9.7 Schichttyp 3. Schuppenende, das einen durch die Beschichtung führenden Riß bewirkte.

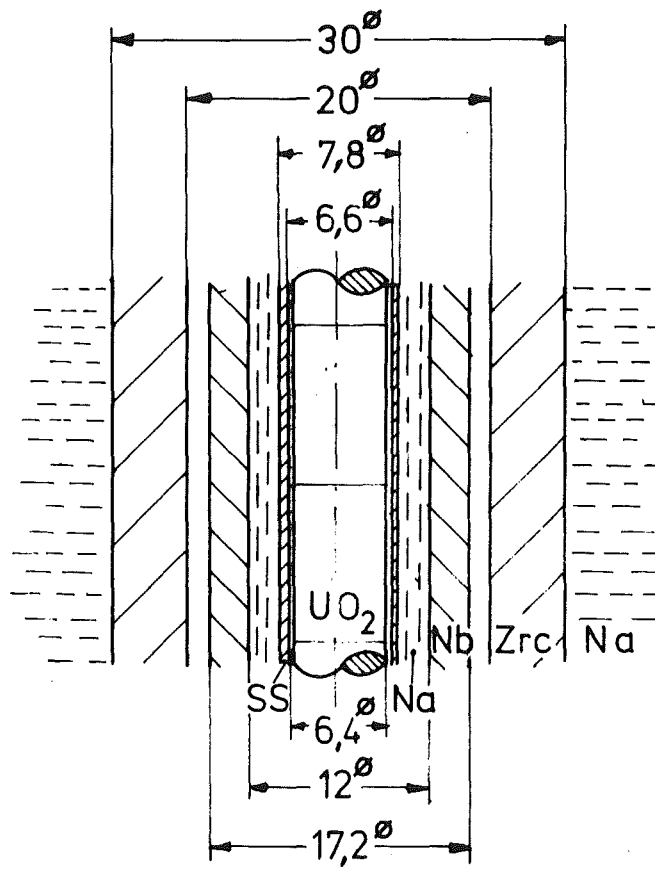


Abb. 1.1 Querschnitt des CABRI-B-Testeinsetzes  
 $UO_2$  = Brennstoffsäule aus Urndioxid  
 $SS$  = Hüllrohr aus 1.4988  
 $Na$  = Natriumkühlung  
 $Nb$  = Niobschutzrohr  
 $Zrc$  = Zircalloy

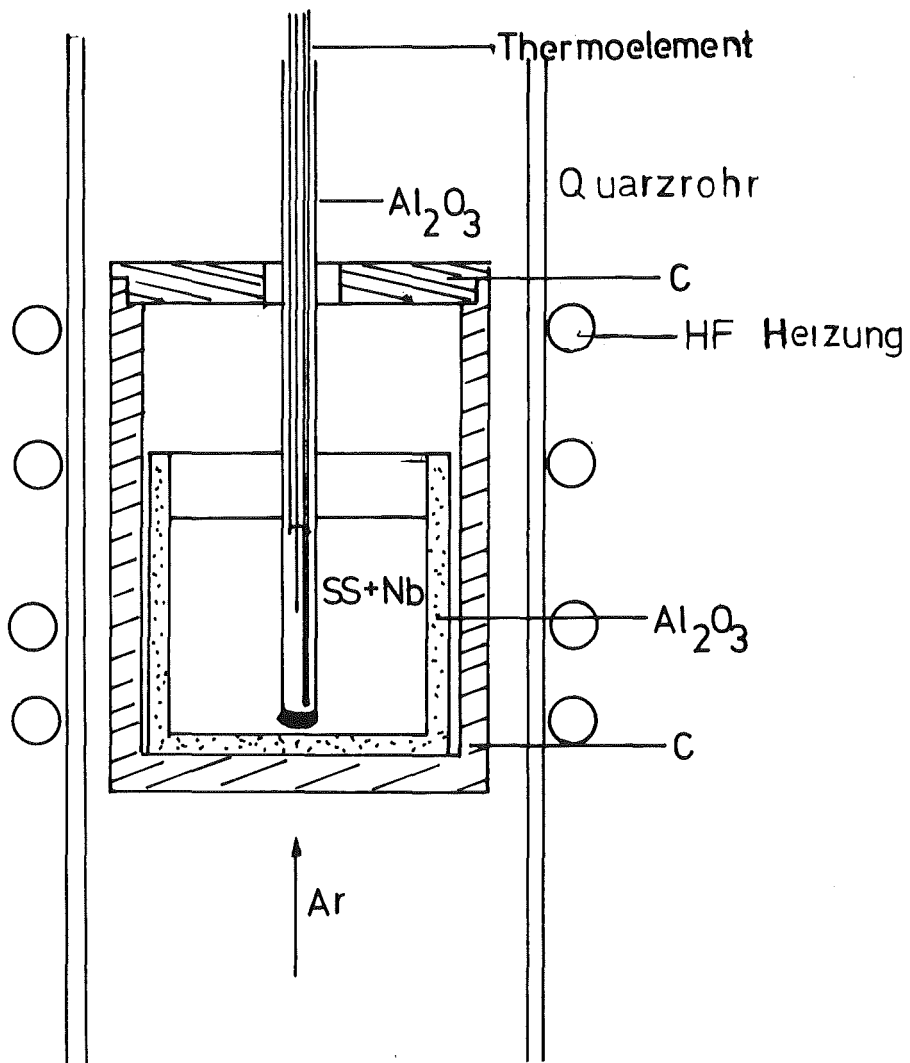


Abb. 2.1 Versuchsanordnung für die Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Nb/SS Legierungen

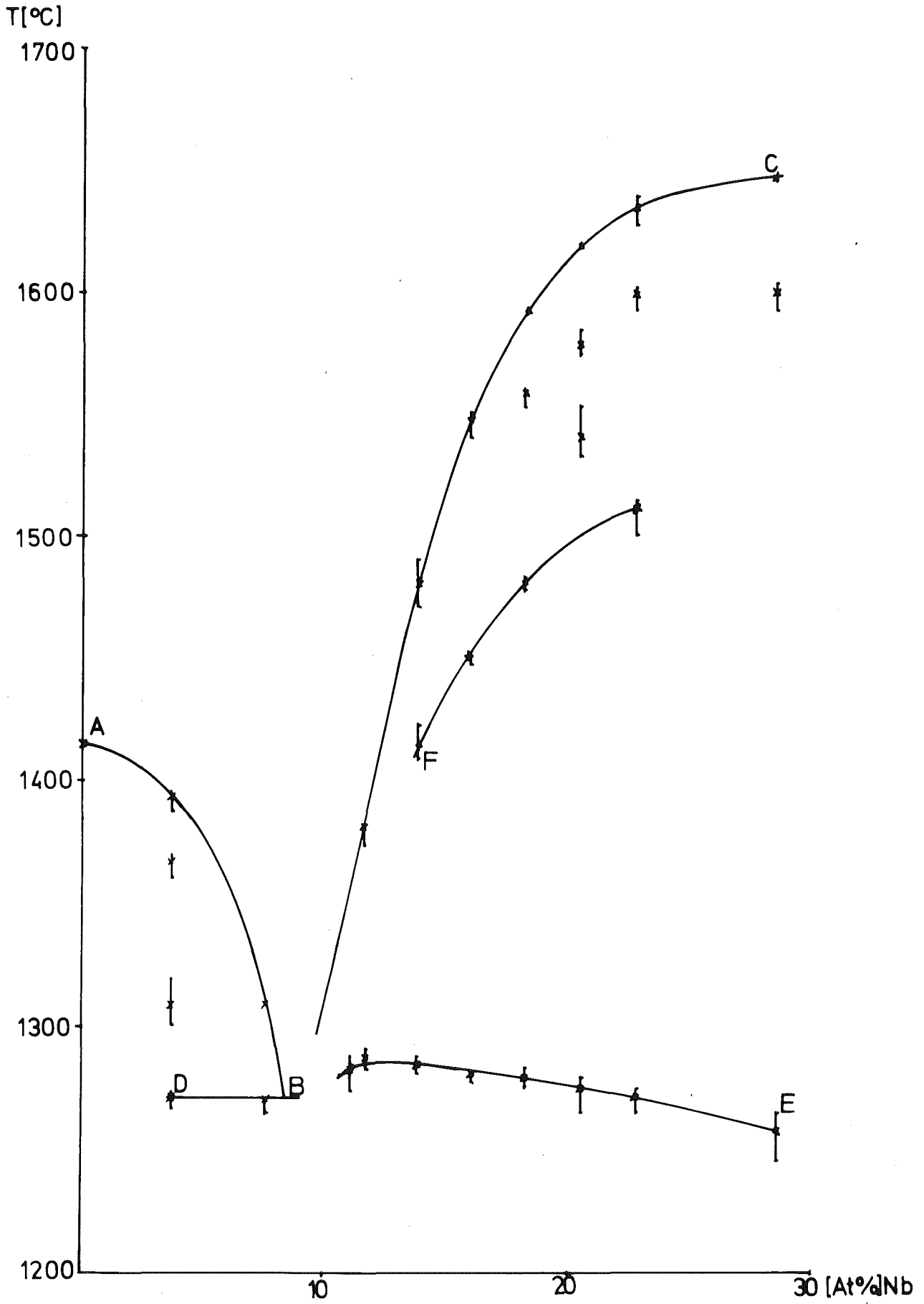


Abb. 2.2 Lösungsgrenze für das System 1.4988/Niob



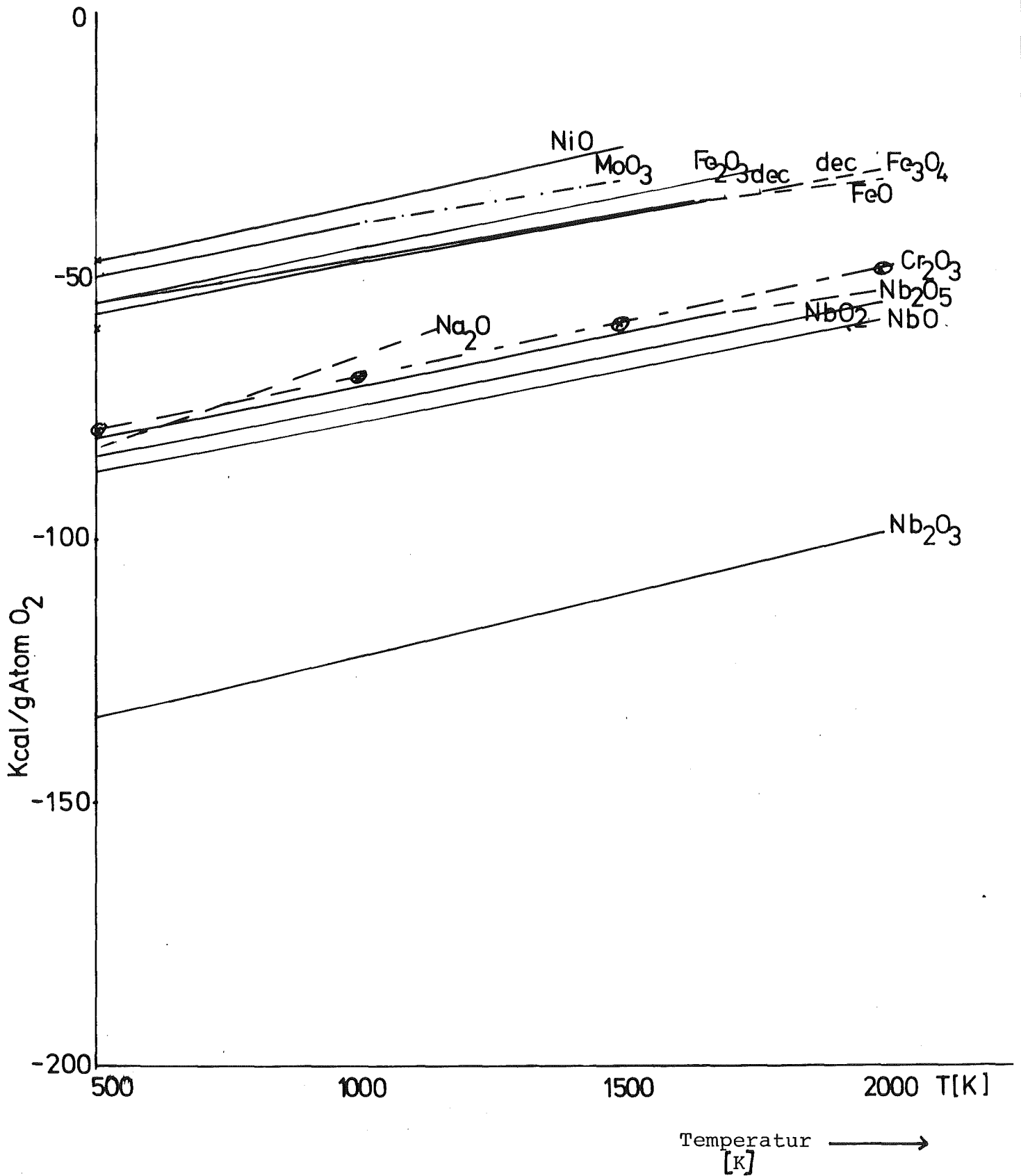


Abb. 3.1 Sauerstoffpotentiale der Oxide des Niobs und der Stahlkomponenten

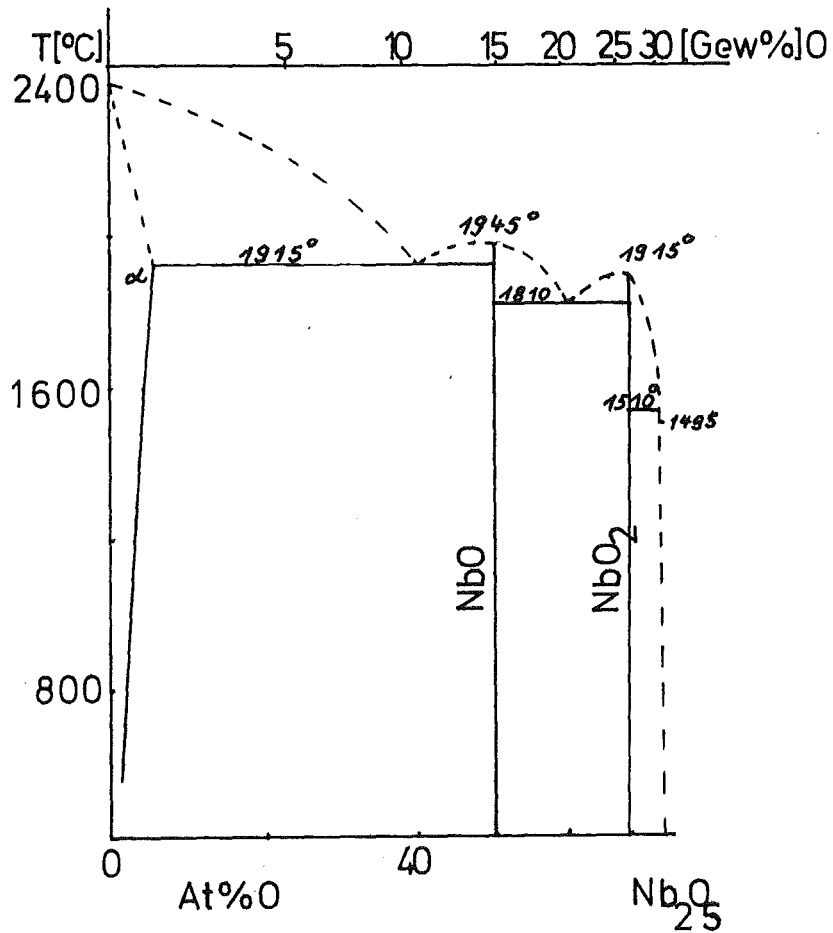


Abb. 3.2 Zustandsdiagramm Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [6]

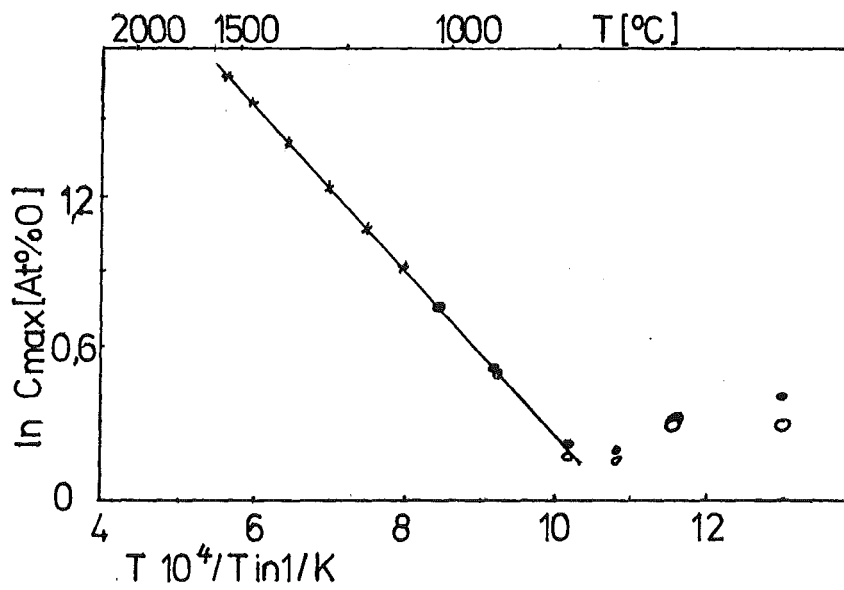


Abb. 3.3 Temp. der max. Löslichkeit von Sauerstoff in Niob [6]

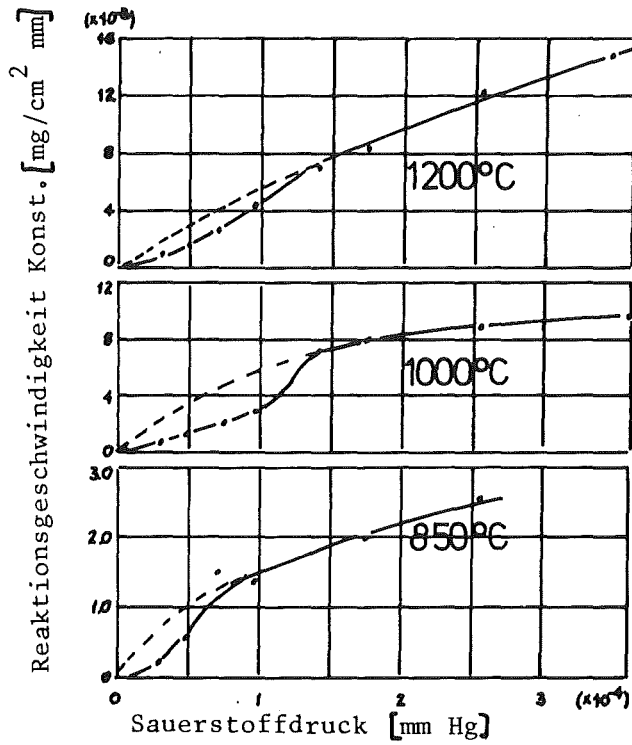


Abb. 3.4 Druckeinfluß auf die Geschwindigkeit der inneren Oxidation von Niob [8]

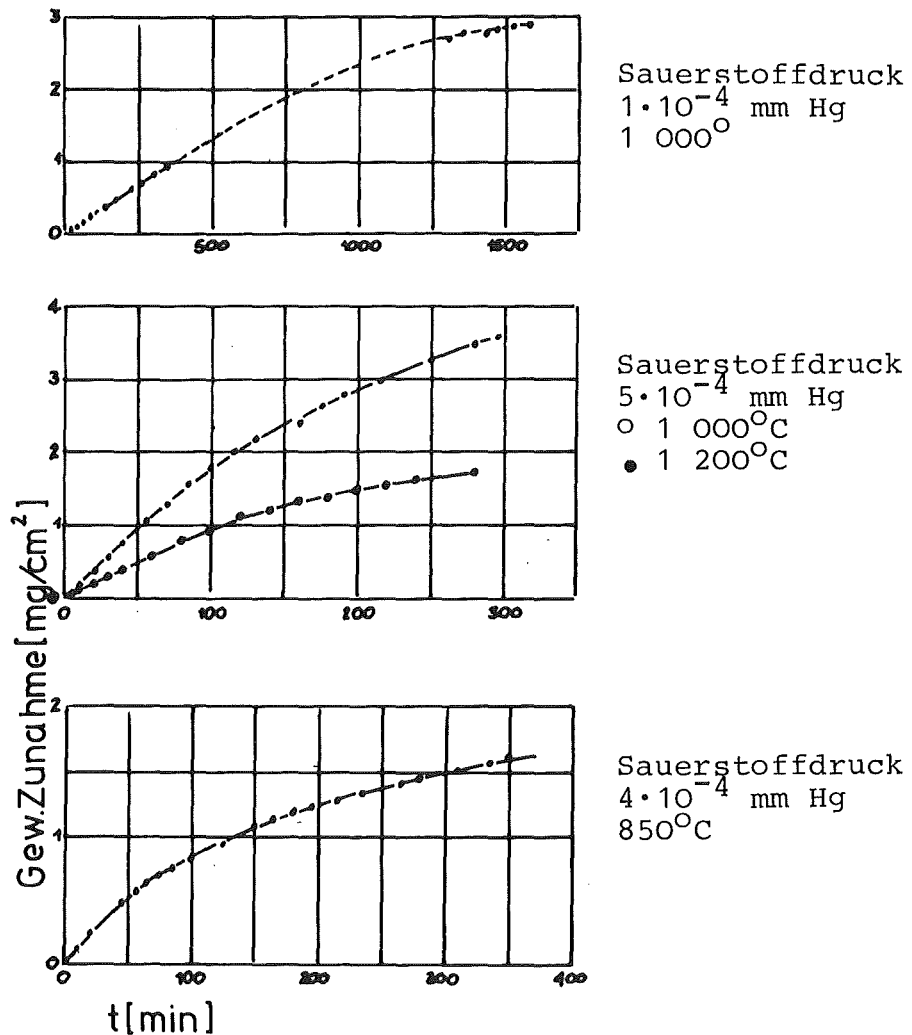


Abb. 3.5 Die Sauerstoffaufnahme von Niob zur Bildung eines  $\text{NbO}_2$ -Films in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Sauerstoffpartialdruck [8]

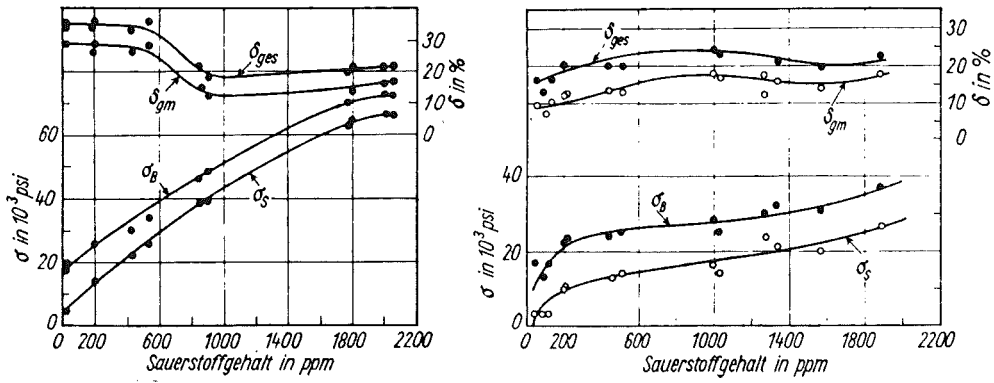


Abb. 3.6 Streckgrenze  $\sigma_s$ , Zugfestigkeit  $\sigma_B$ , gesamte Bruchdehnung  $\delta_{gm}$  und Gleichmaßdehnung  $\delta_{ges}$  von  $\alpha$ -Nb in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt:  
 a) bei gewöhnlicher Temp.      b) bei 500°C. [4]

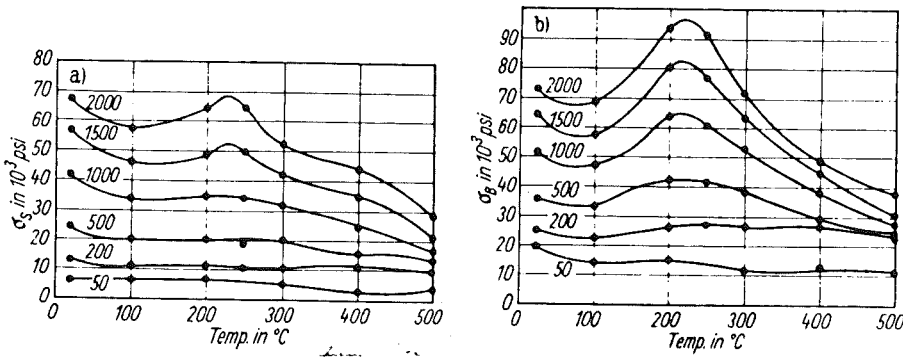


Abb. 3.7  $\sigma_s$  und  $\sigma_B$  in Abhängigkeit von der Temp. für verschiedene Sauerstoffgehalte im  $\alpha$ -Nb. [4]

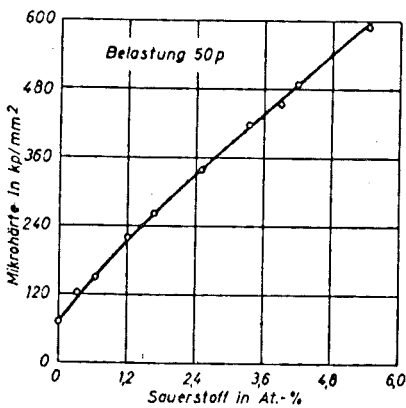
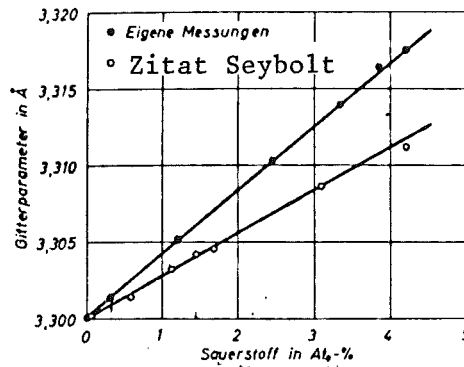


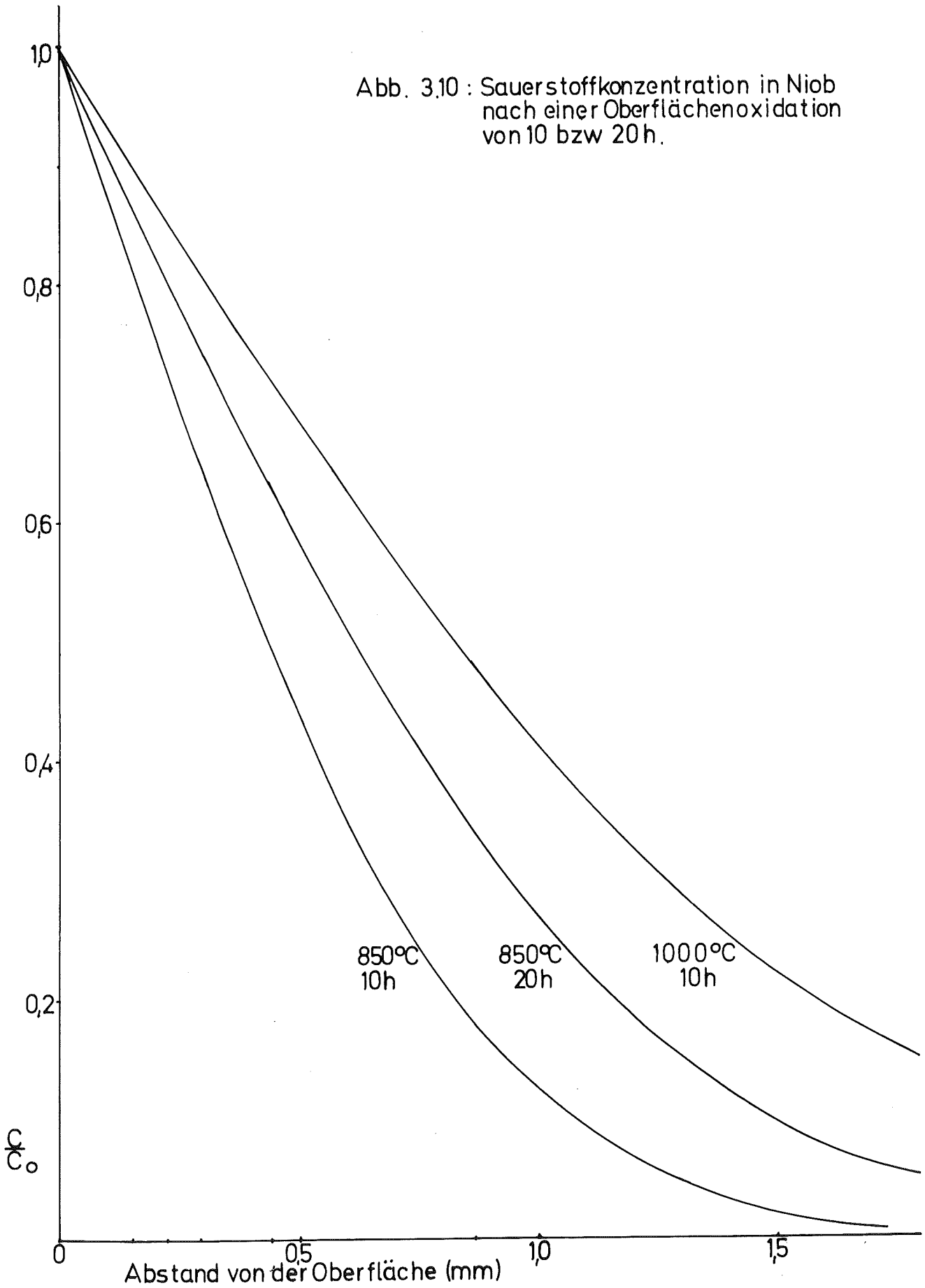
Abb. 3.8 Mikrohärte von Niob in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [10]



Relative Dichteänderg.  
 1,0183  
 1,0137  
 1,0091  
 1,0046  
 1,0000

Abb. 3.9 Gitterparameter von Niob bei 22°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [10]

Abb. 3.10 : Sauerstoffkonzentration in Niob nach einer Oberflächenoxidation von 10 bzw 20 h.



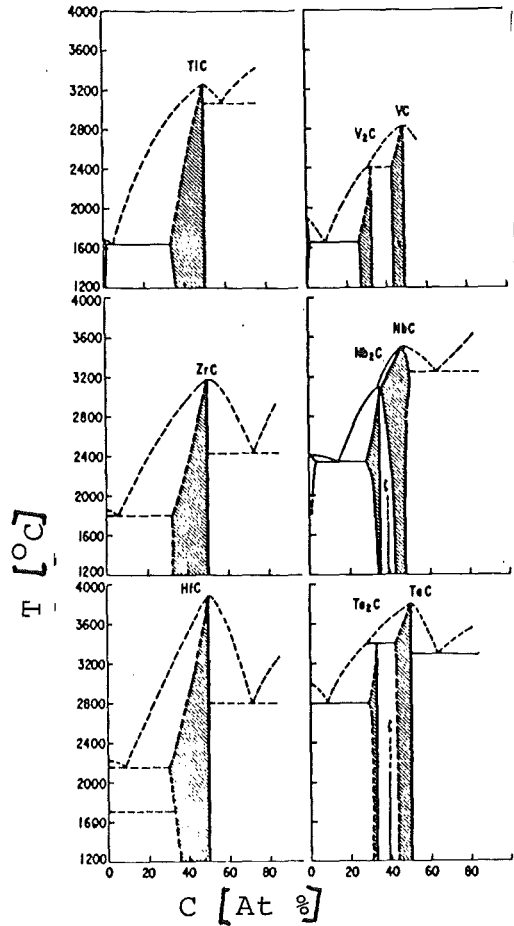
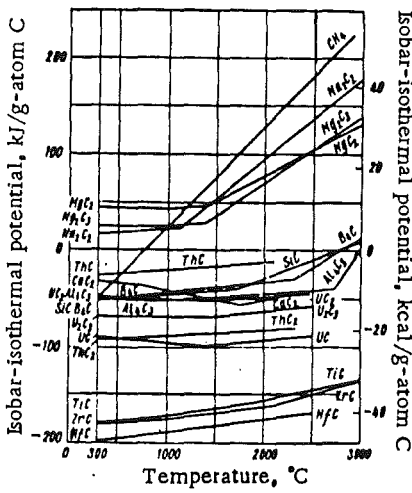
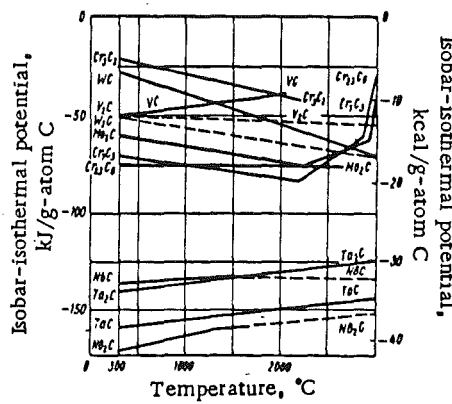


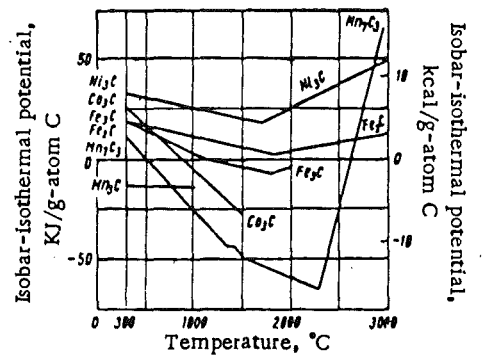
Abb. 4.1  
Metall- C-Zustandsdiagramme für die IV. und V. Nebengruppe [15]



a



b



c

Abb. 4.2 Kohlenstoffpotentiale von Metallkarbiden [14]

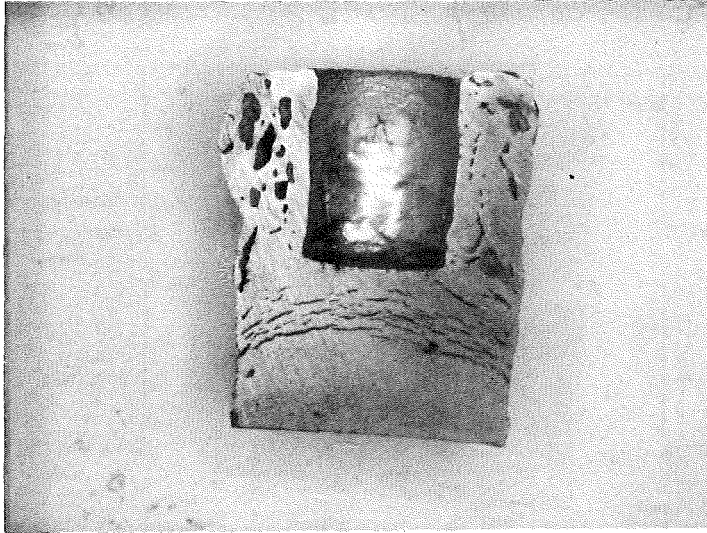


Abb. 4.3 Dichter TaC-Tiegel mit St 37 (2900 K) [21]  
vergr. 2 x

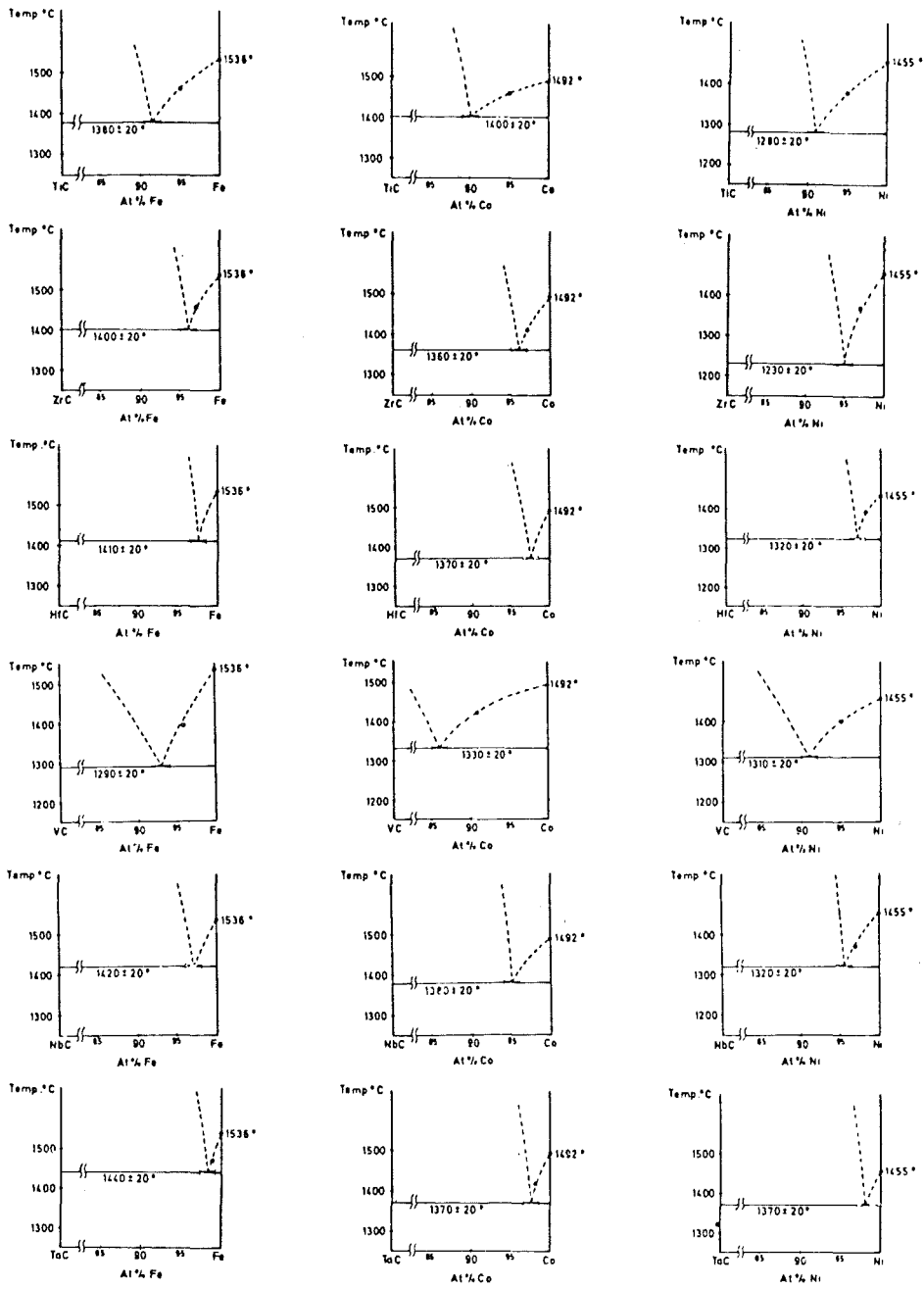


Abb. 4.4 Eutektika von quasibinären Systemen vom Typ MeC-Me [22]



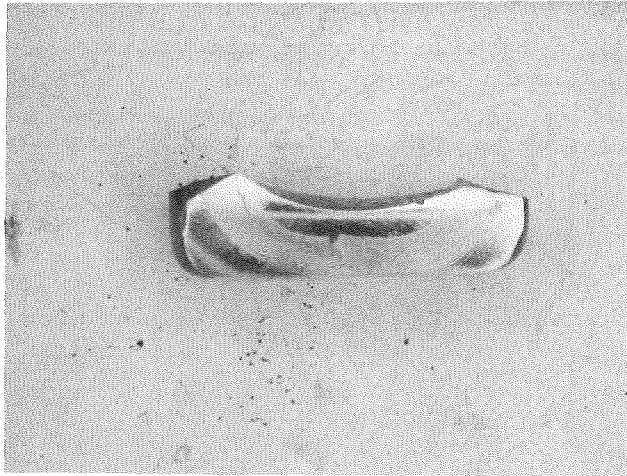


Abb. 4.5: Ingot mit einem von Stahl umgebenen NbC-Sinterstück, 3 x

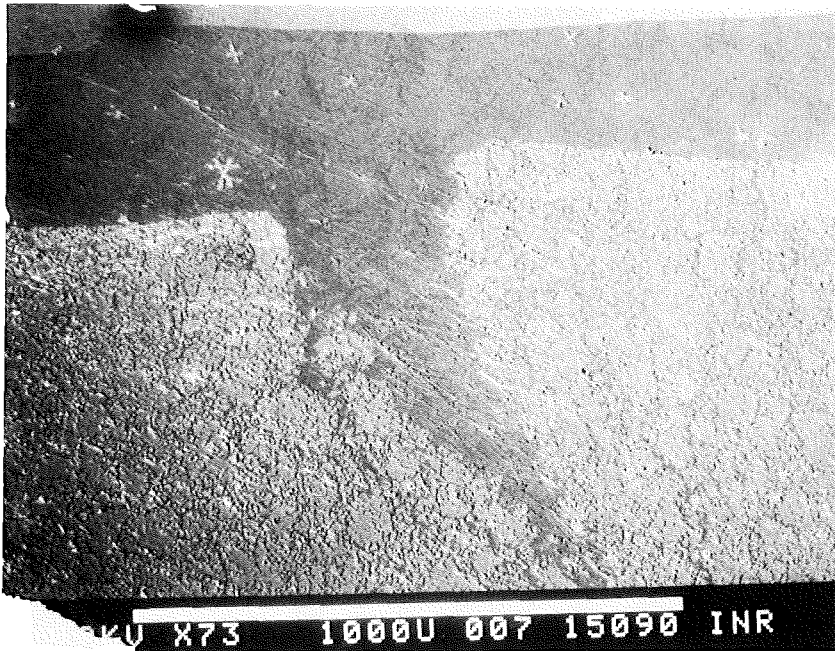


Abb. 4.6: Anriß des NbC-Sinterstücks durch die Bearbeitung vor dem Schmelztest (helle Zone:NbC), 13 x.

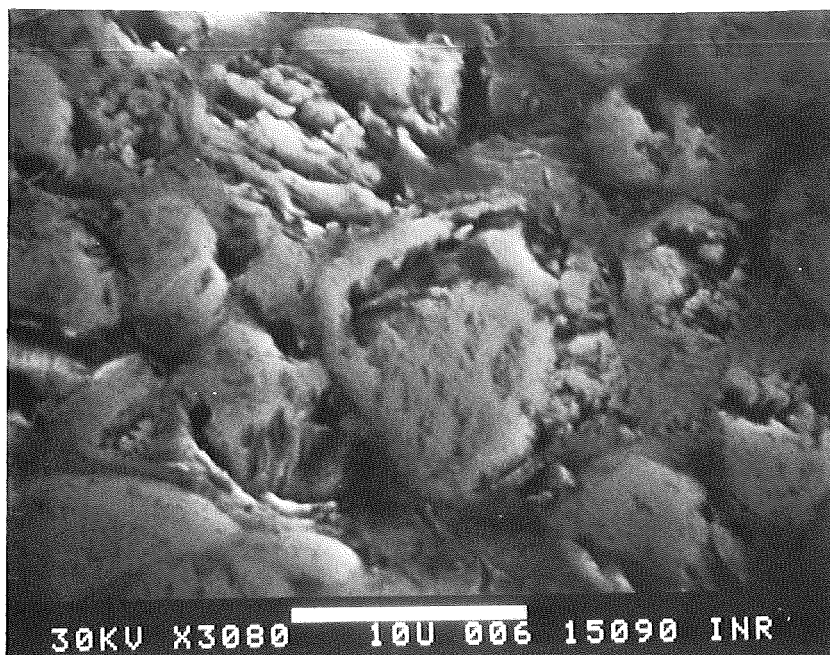


Abb. 4.7: NbC-Sinterstück nach dem Schmelztest (3080-fach): Die hellen Körner enthalten nur NbC

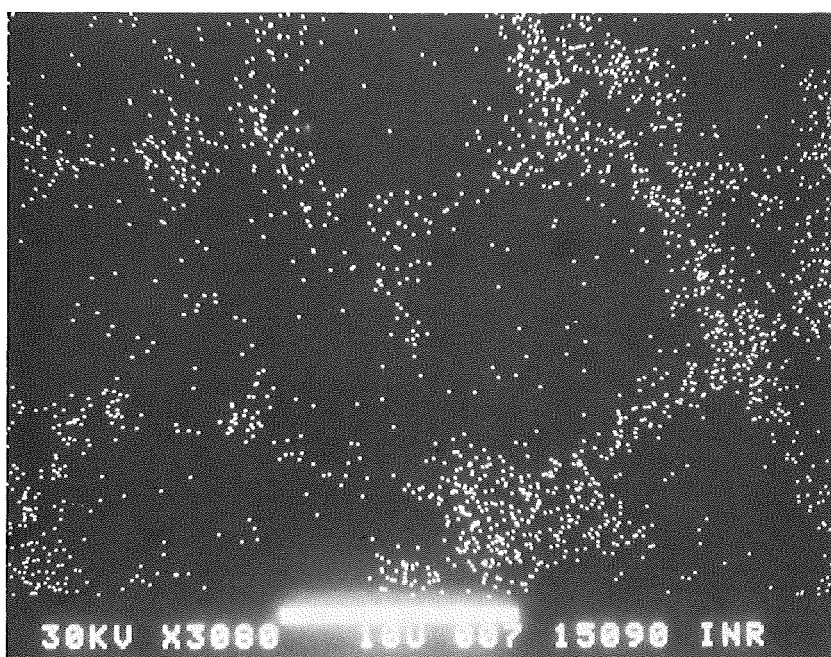


Abb. 4.8: Eisen-Scan von Abb. 4.7

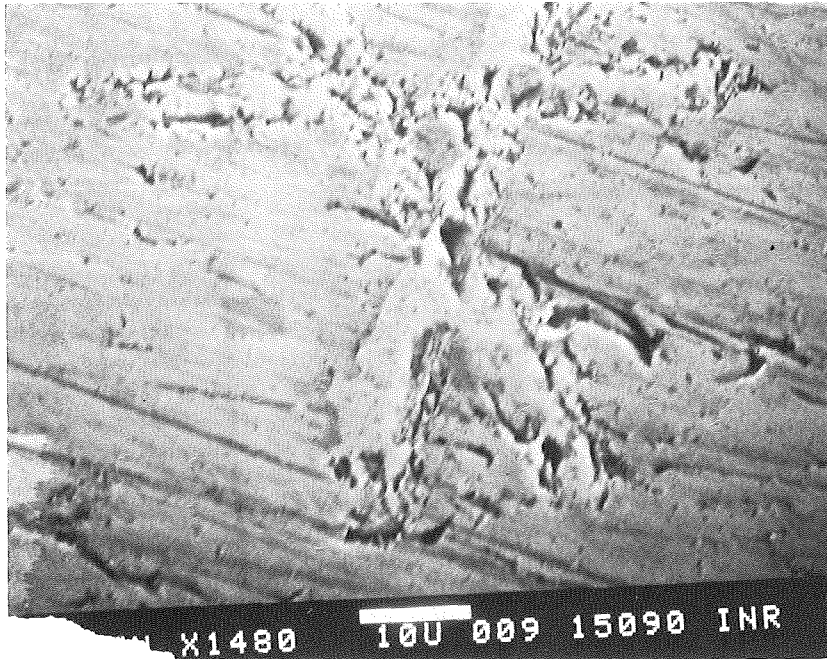


Abb. 4.9: NbC-Ausscheidungen im Bereich der Stahlschmelze (1480 fache Vergrößerung)

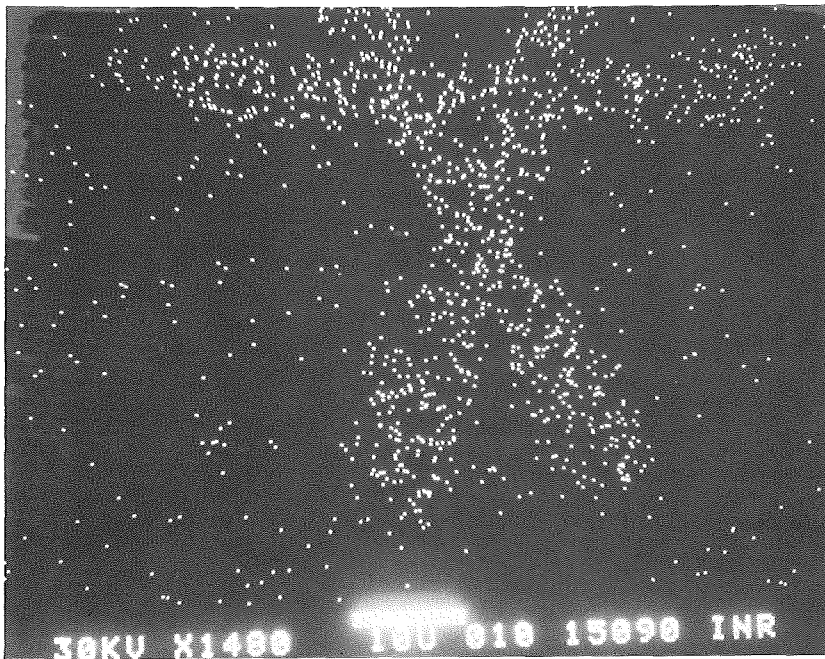


Abb. 4.10: Niob-Scan von Abb. 4.9

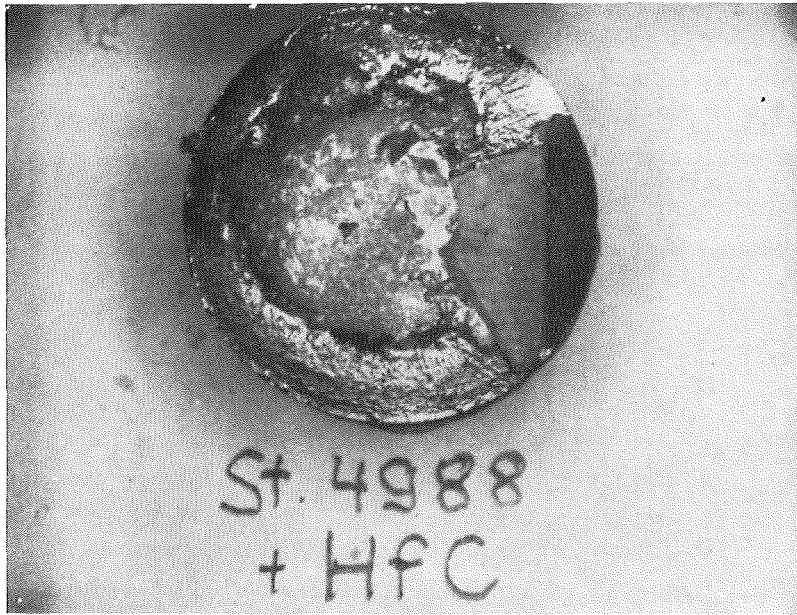


Abb. 4.11: HfC-Bruchstück auf einem Stahlfragment nach 10 Minuten bei 1500°C



Abb. 4.12: Schliffbild der Grenzfläche zwischen dem HfC-Bruchstück (hellere Fläche) und der Stahlschmelze (dunkle Fläche oben). Die beiden hellen Zonen im Stahlbereich wurden als Gasblasen identifiziert (35 fach)





Abb. 4.13: Hf-Scan von Abbildung 4.12

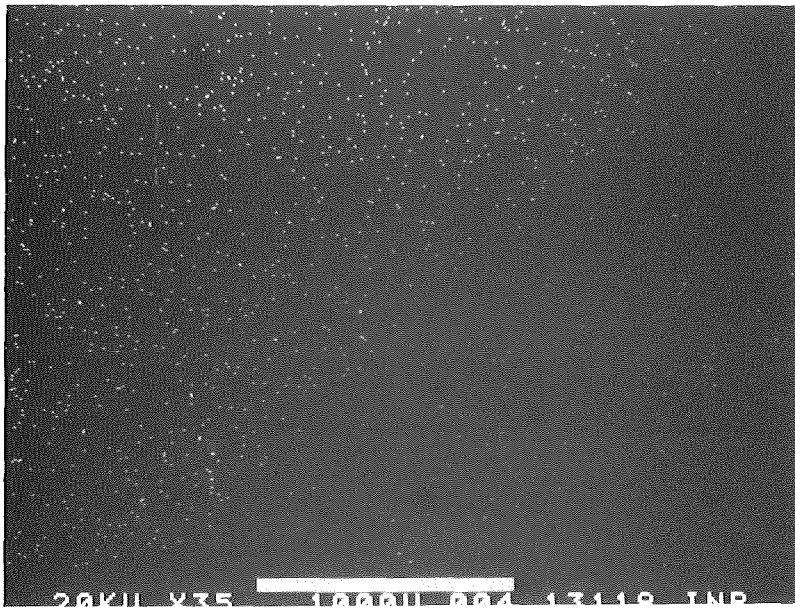


Abb. 4.14: Fe-Scan von Abbildung 4.12

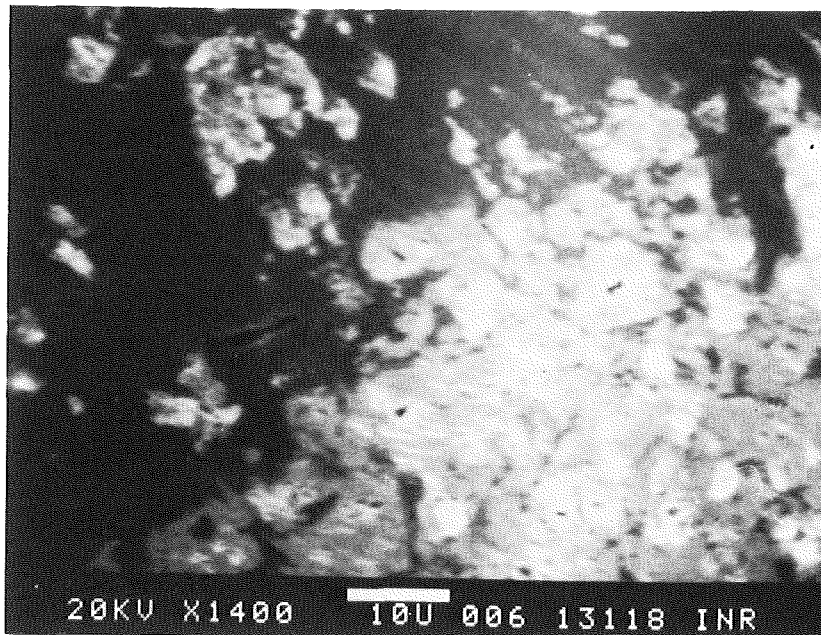


Abb. 4.15: Vergrößerung (1400 fach) der Grenzfläche HfC/ Stahl. Abgelöste HfC-Körner sind als hellere Flecken im dunkleren Stahlbereich zu erkennen.

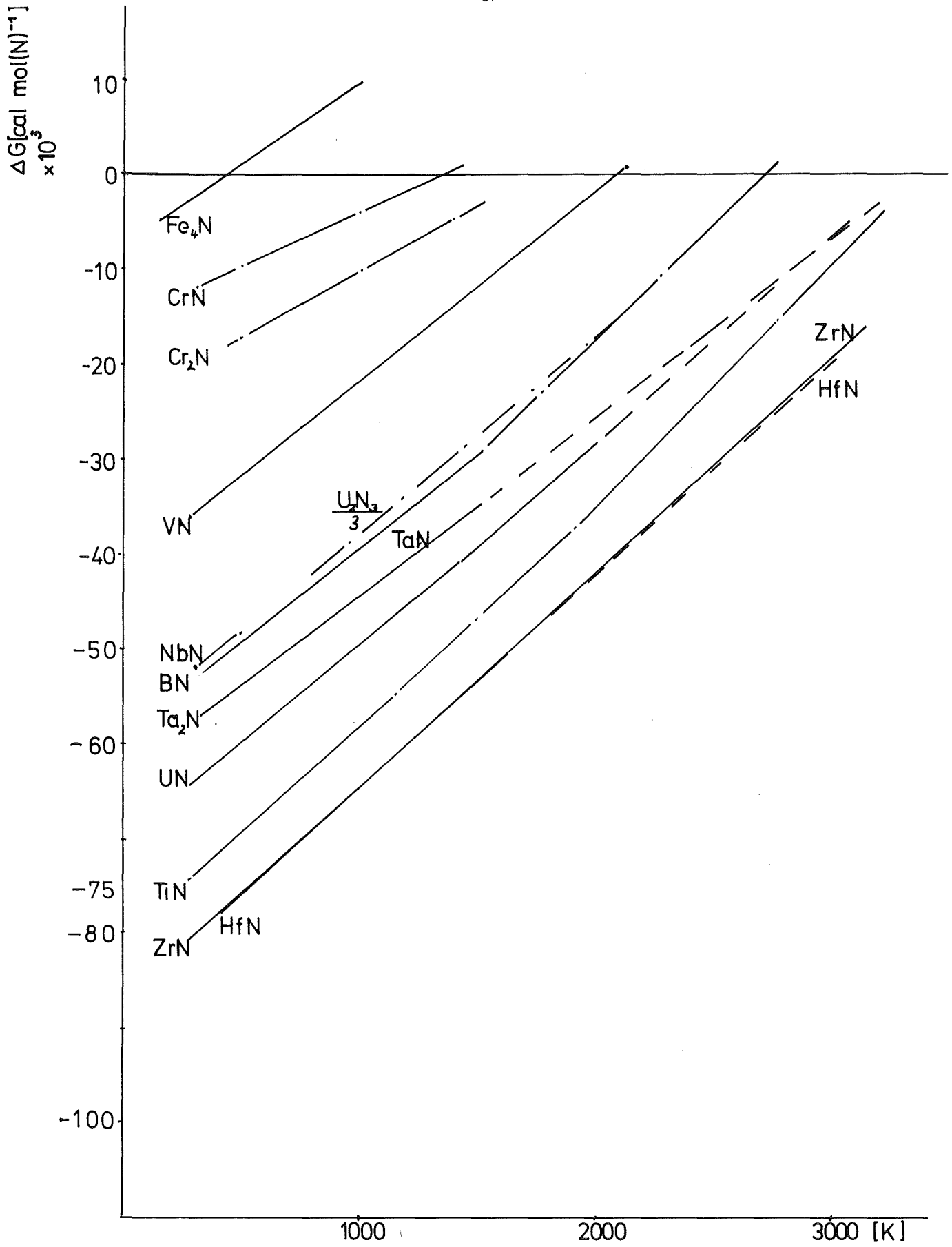


Abb. 4.16 Freie Bildungsenergie von Metallnitriden [4,7,15]



Abb. 4.17: HfN-Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel

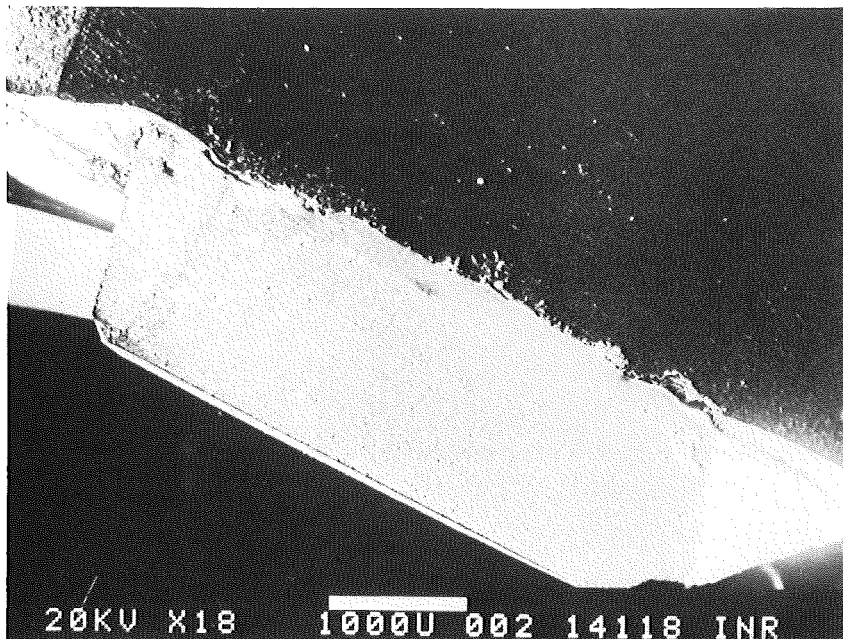


Abb. 4.18: Schliffbild der Grenzfläche von HfN (hell) und Stahl (dunkel, oben) (18 fach)



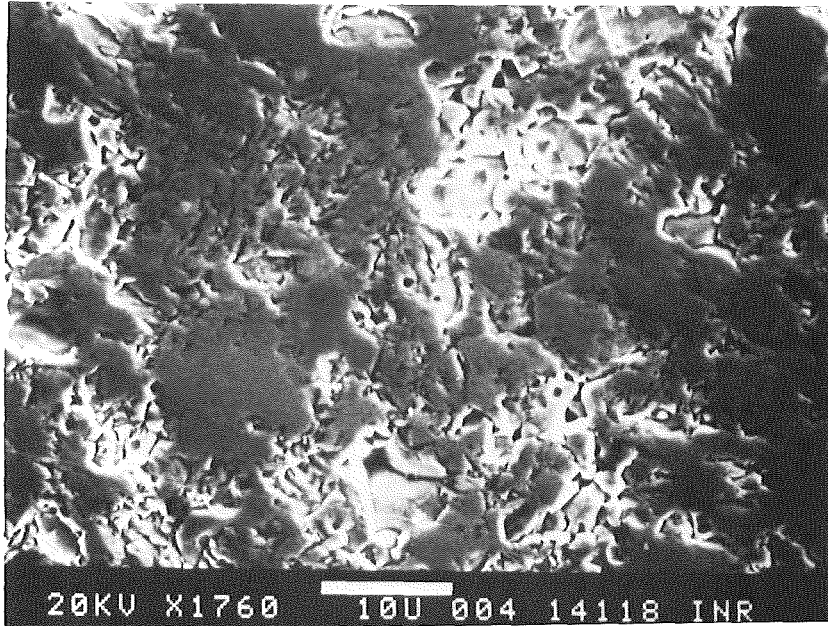


Abb. 4.19 Poröse Sinterstruktur des HfN-Bruchstücks vor dem Test (1760 fach)

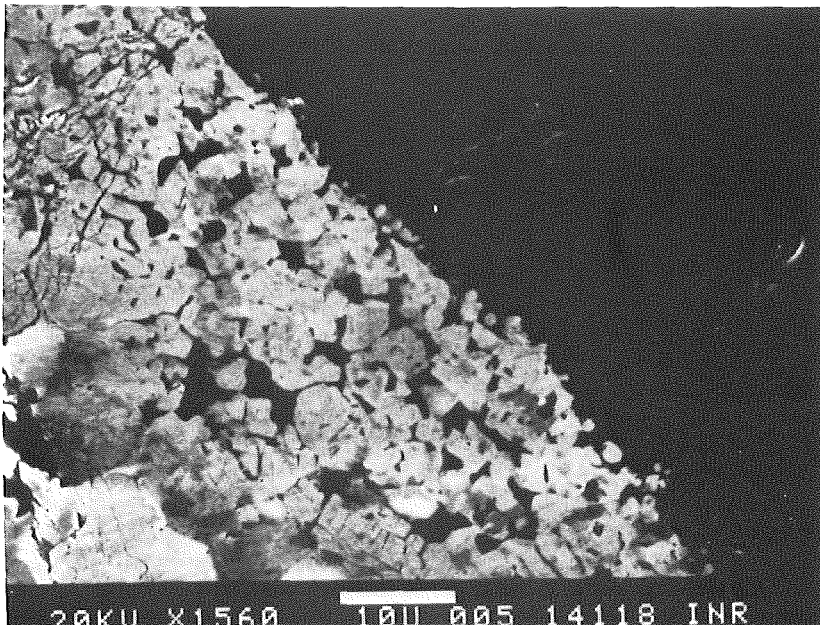


Abb. 4.20 Vergrößerung der Grenze zwischen HfN (hell) und Stahl (dunkel) (1560 fach)

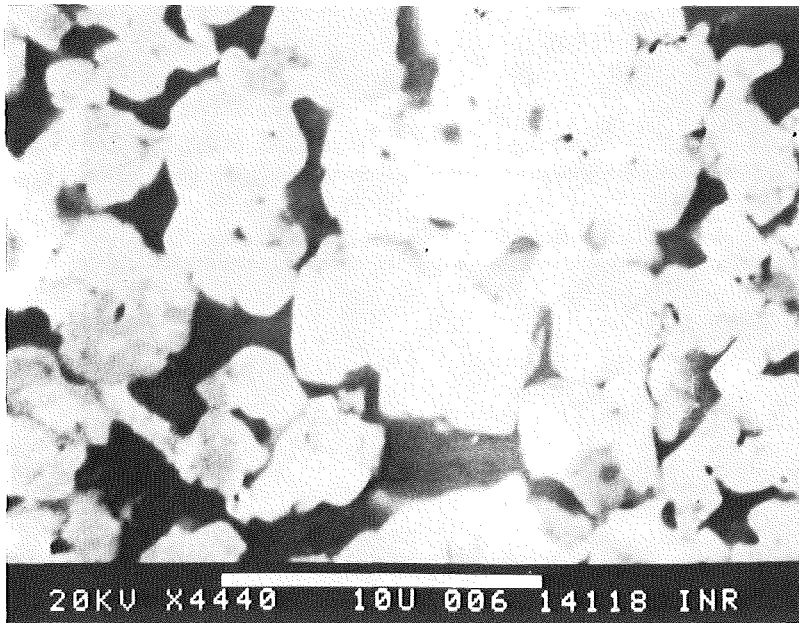


Abb. 4.21 Vergrößerung aus dem HfN-Bereich in der Nachbarschaft zur Kontaktfläche (4440 fach)

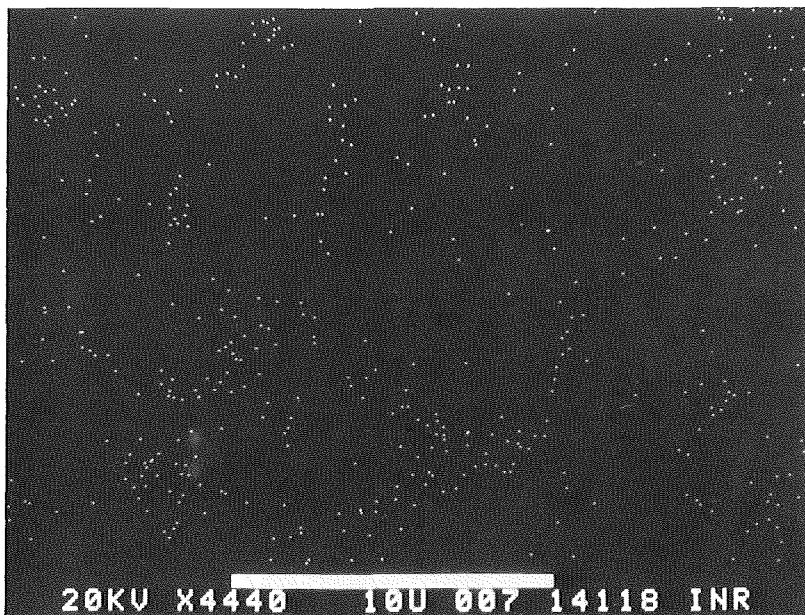


Abb. 4.22 Eisen-Scan von Abb. 4.21



Abb. 4.23 HfN-Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem HfN-Tiegel



Abb. 4.24 HfN-Sinterteil und Stahlingot wie Abb. 4.23 jedoch aus dem HfN-Tiegel entfernt (hier rechts neben dem Tiegel)

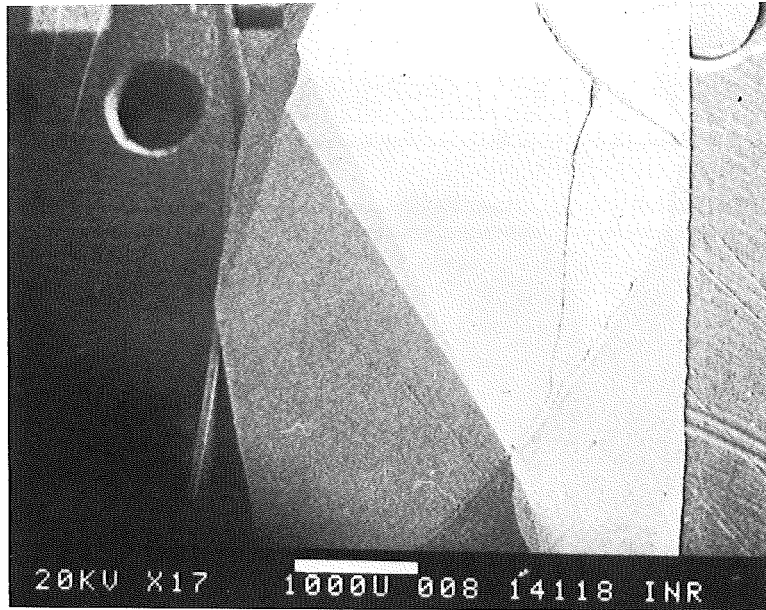


Abb. 4.25 Schliffbild des HfN-Sinterteils (hell) das von Stahl (dunkel) umgeben ist (17 fach)

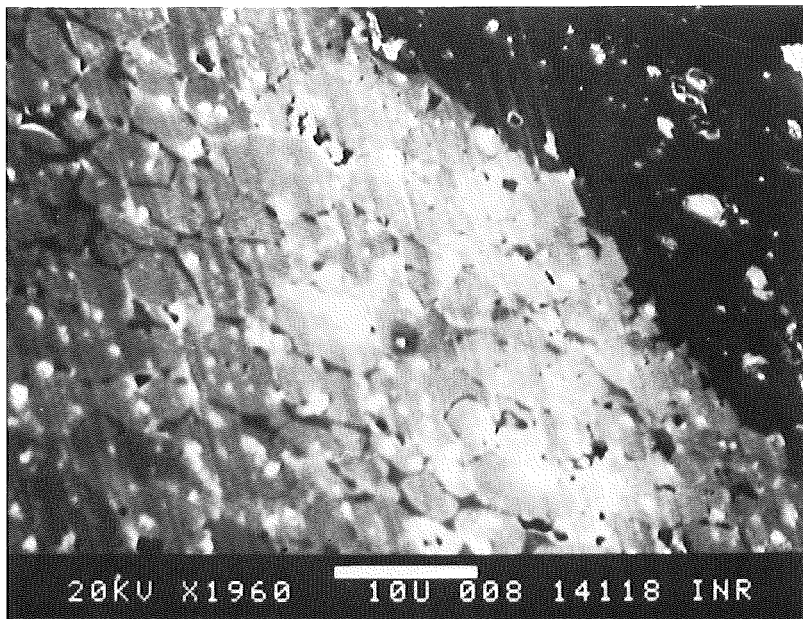


Abb. 4.26 Kontaktfläche HfN (hell) und Stahl (dunkel) (1960 fach)

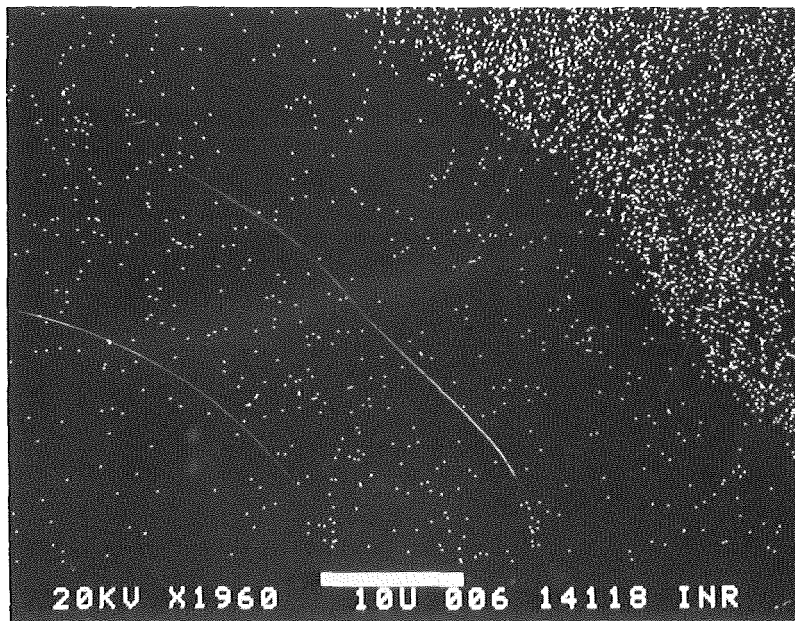


Abb. 4.27 Eisen-Scan von Abb. 4.26

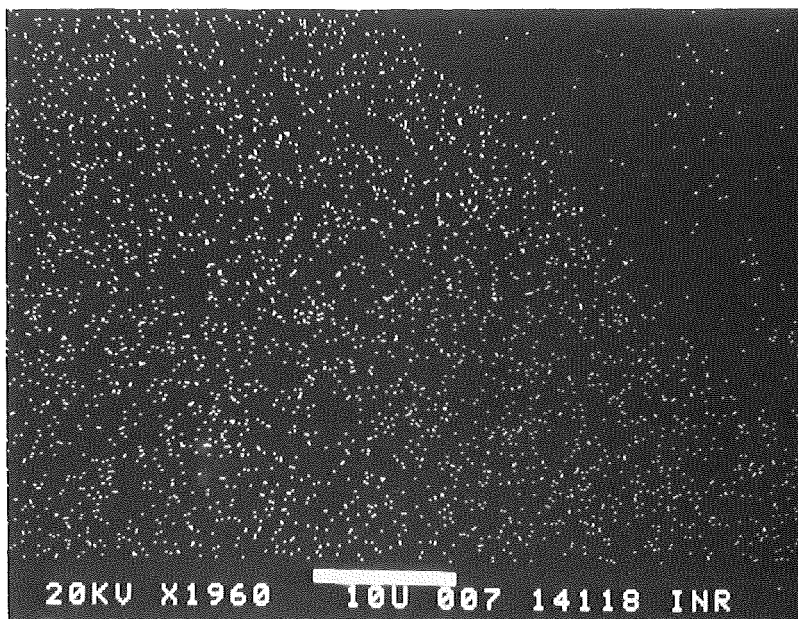


Abb. 4.28 Hafnium-Scan von Abb. 4.26



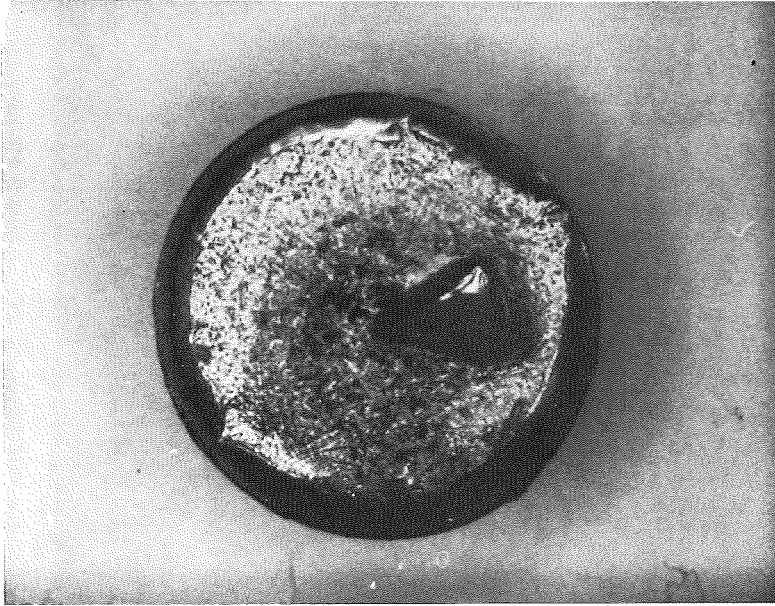


Abb. 4.29 TiN-Sinterteil auf einem Stahlingot (1.4988) nach 10 Minuten bei 1500°C in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel. Der Ingot ist dem Tiegel entnommen, letzterer ist hier nicht zu sehen.

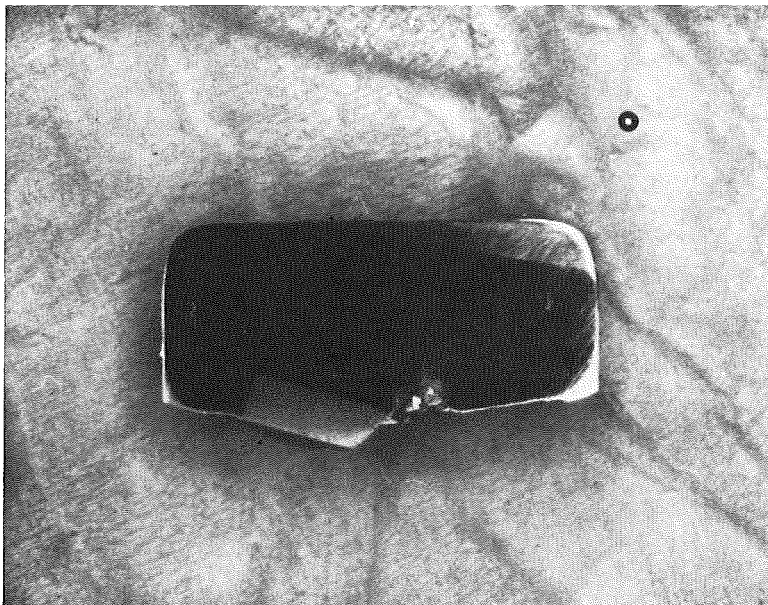


Abb. 4.30 Schliffbild des Ingots mit dem halb eingetauchten TiN-Sinterteil

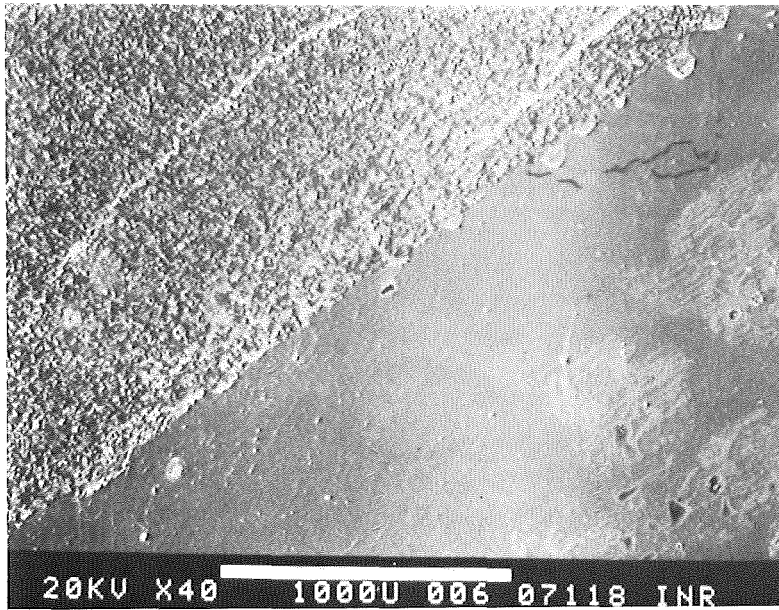


Abb. 4.31 Kontaktfläche TiN (strukturiert) und Stahl (grau, glatt) ,(40 fach)

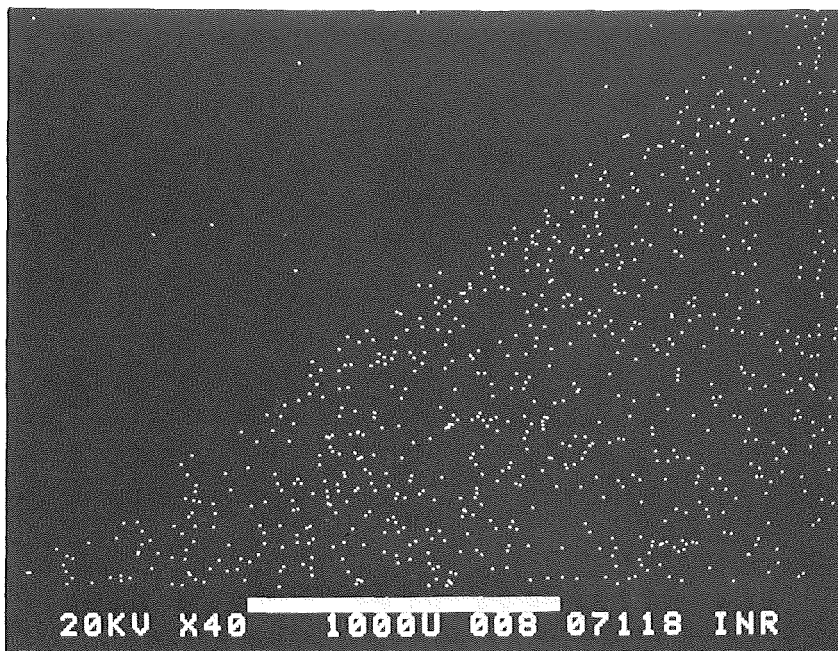


Abb. 4.32 Eisen-Scan von Abb. 4.31

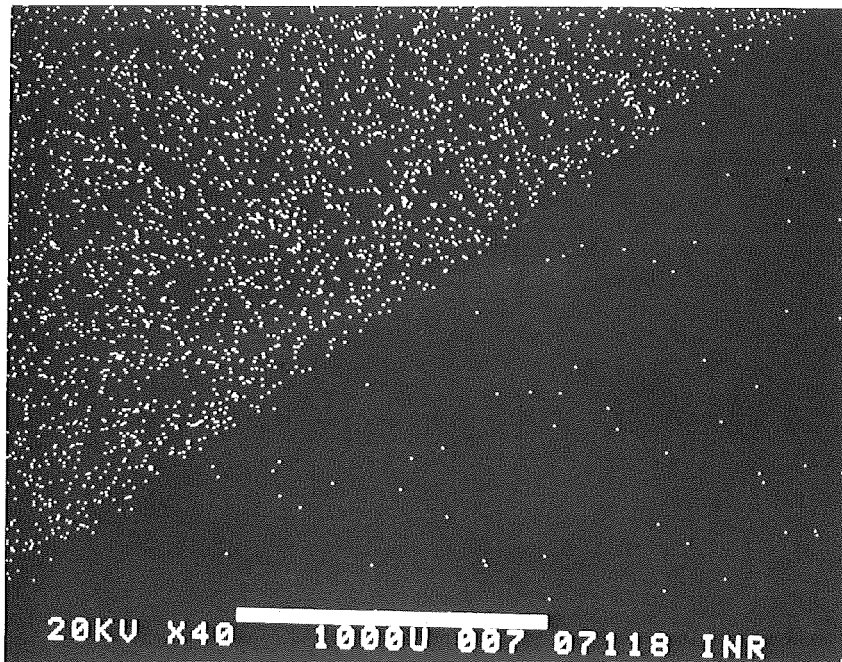


Abb. 4.33 Titan-Scan von Abb. 4.31

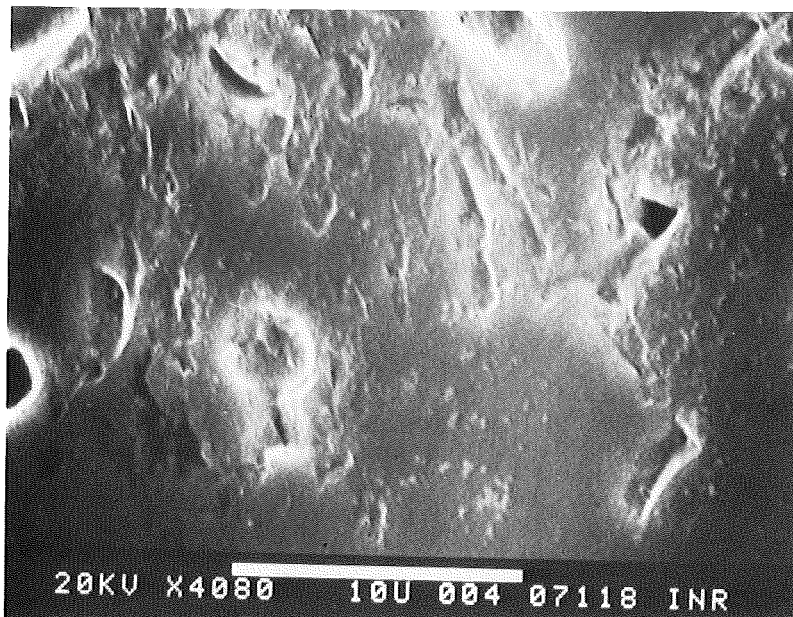


Abb. 4.34 TiN-Sinterteil vor dem Test (4080 fach)



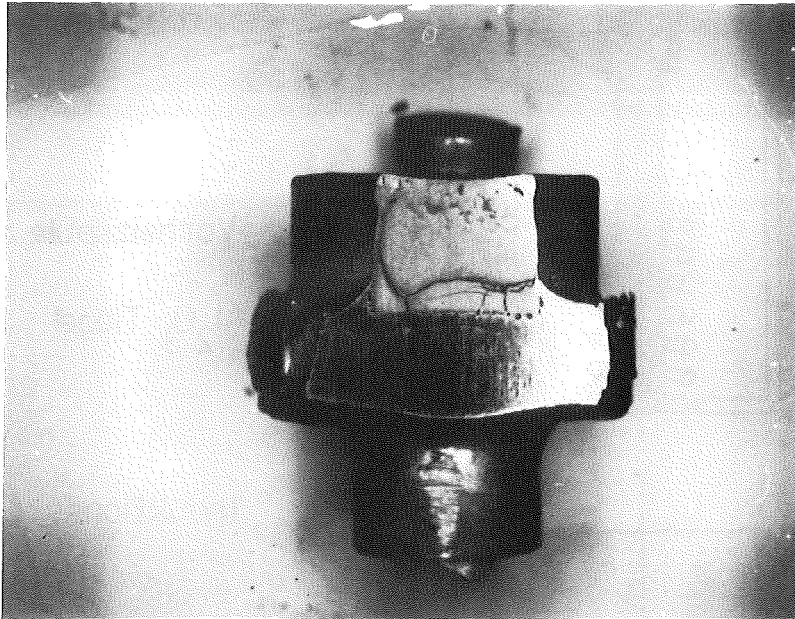


Abb. 4.35 Seitenansicht des TiN-Tiegels und des Molybdänhalters nach 15 Minuten bei 1500°C und einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung bis 1700°C. Während des Temperaturanstiegs war der Stahl über den Tiegelrand gelaufen und hatte sich mit dem Molybdänhalter (dunkel) legiert.

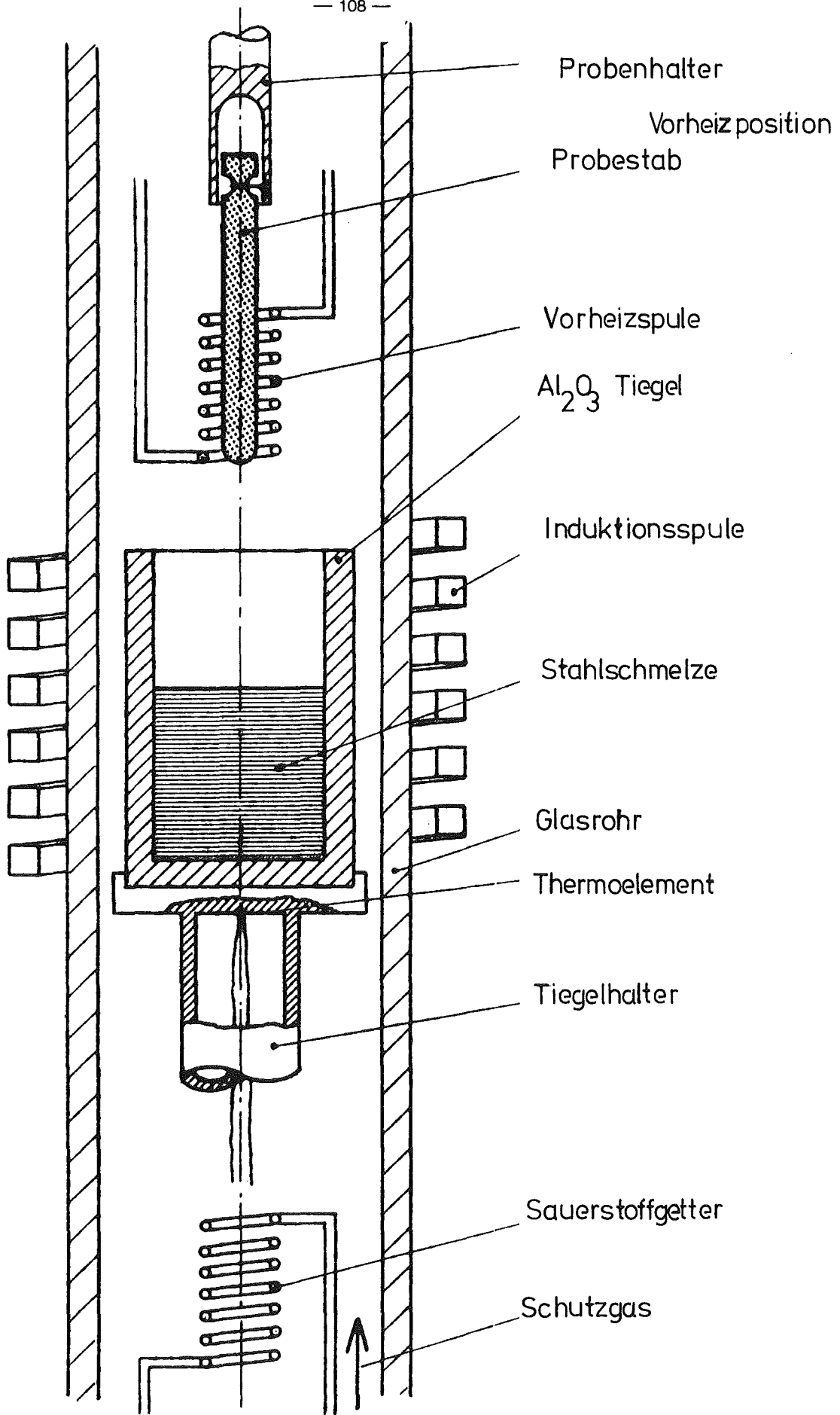


Abb. 5.1 Vorrichtung für den Eintauchtest der TiN/TiC-beschichteten Probestäbe aus Niob

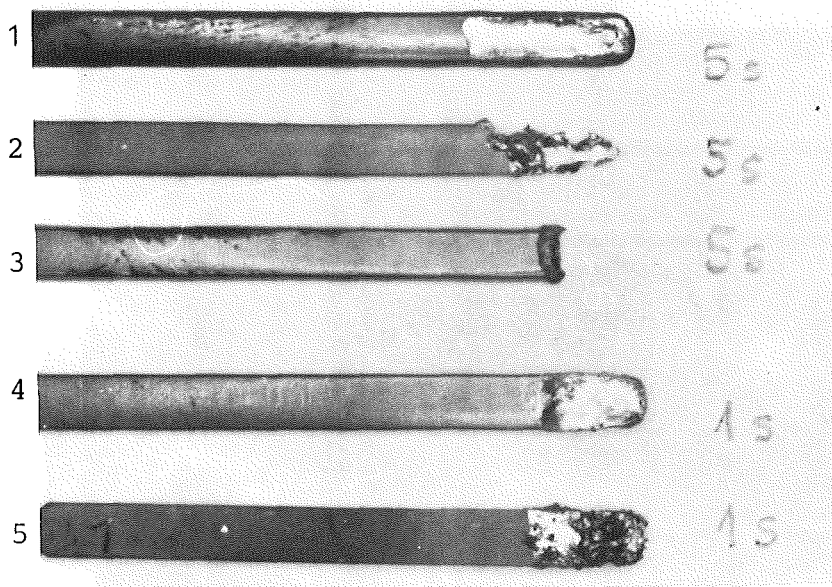


Abb. 5.2 Erste Testserie (Stab 1 bis 5 von oben nach unten numeriert)

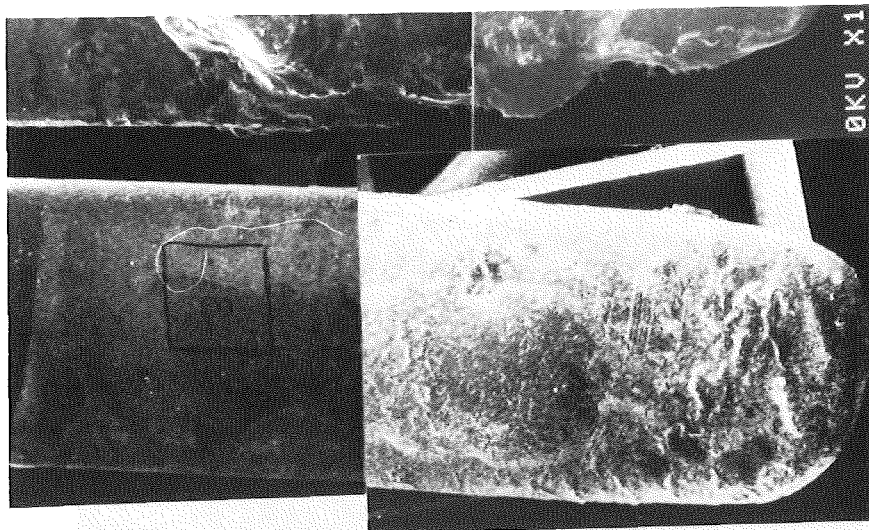


Abb. 5.3 Eintauchzone von Stab 1

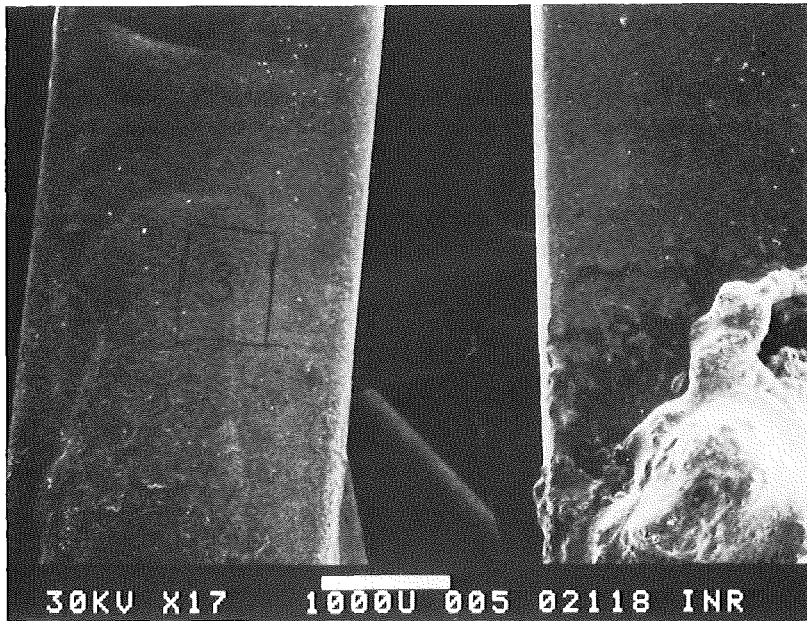


Abb. 5.4 Oberer Teil der Eintauchzone von Stab 1 (links) mit einer Stahlauflage (17 fach)

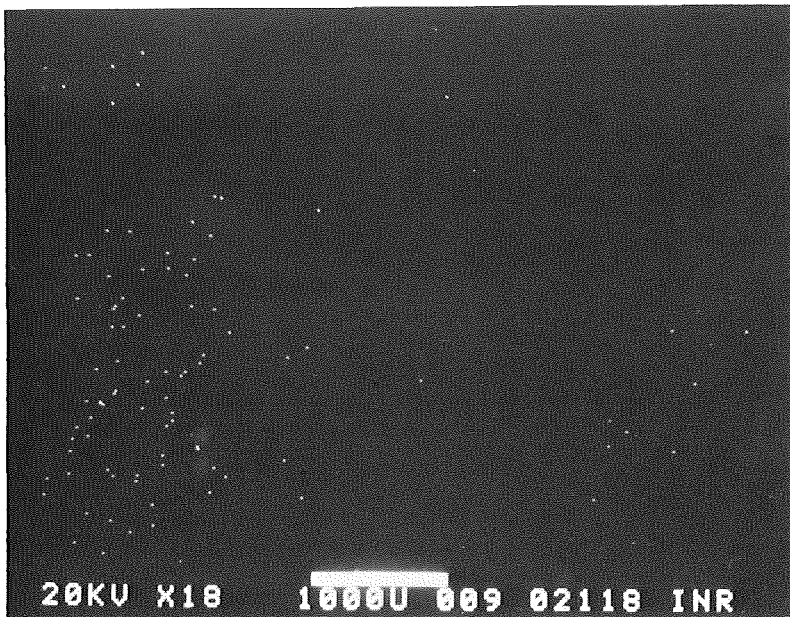


Abb. 5.5 Eisen-Scan von Abb. 5.4

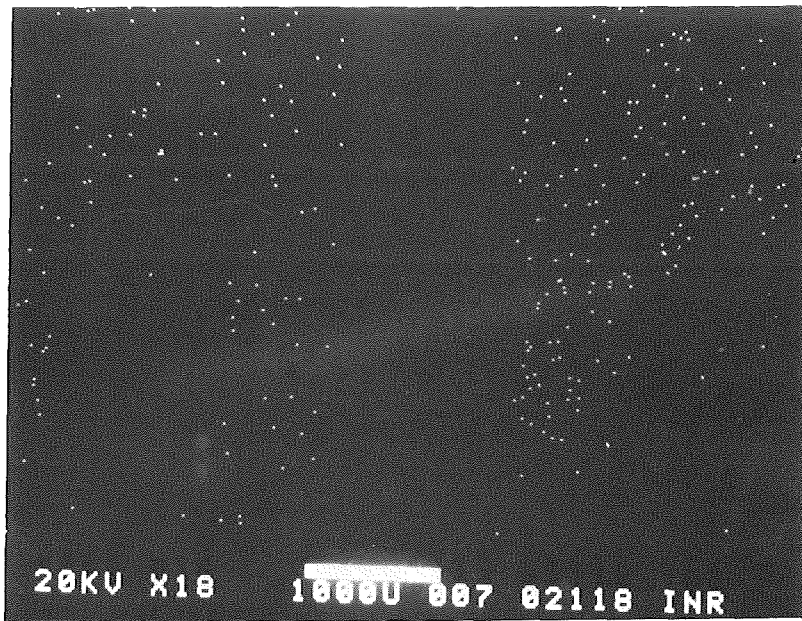


Abb. 5.6 Titan-Scan von Abb. 5.4

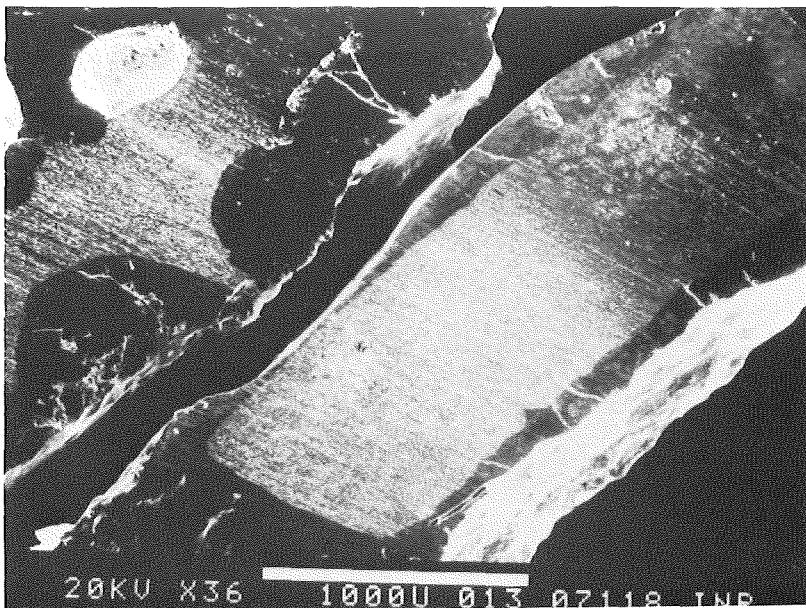


Abb. 5.7 Querschnitt von Stab 1 (rechts) im Bereich der Eintauchzone (36 fach)





Abb. 5.8 Niob-Scan von Abb. 5.7

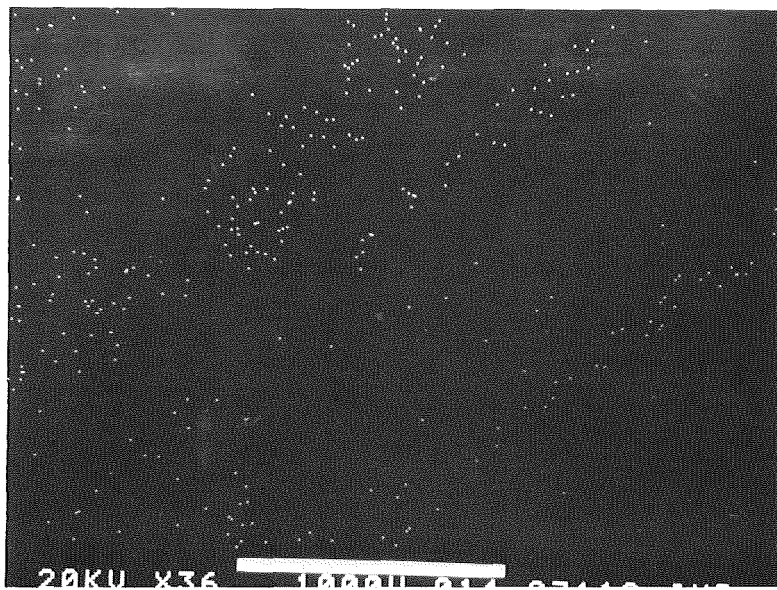


Abb. 5.9 Eisen-Scan von Abb. 5.7

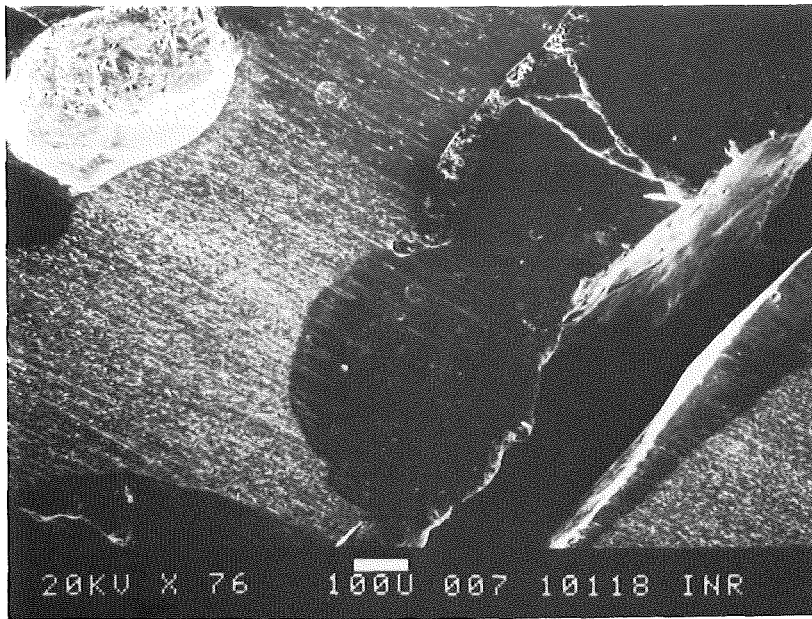


Abb. 5.10 Querschnitt von Stab 2. Die rauhe Zone enthält nur Niob und entspricht dem Zentralbereich des ursprünglichen Stabs (76 fach)

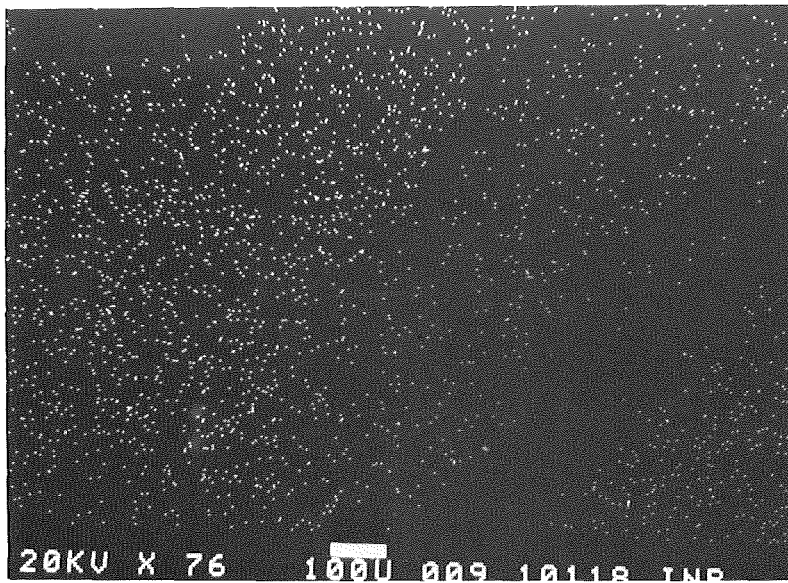


Abb. 5.11 Niob-Scan von Abb. 5.10

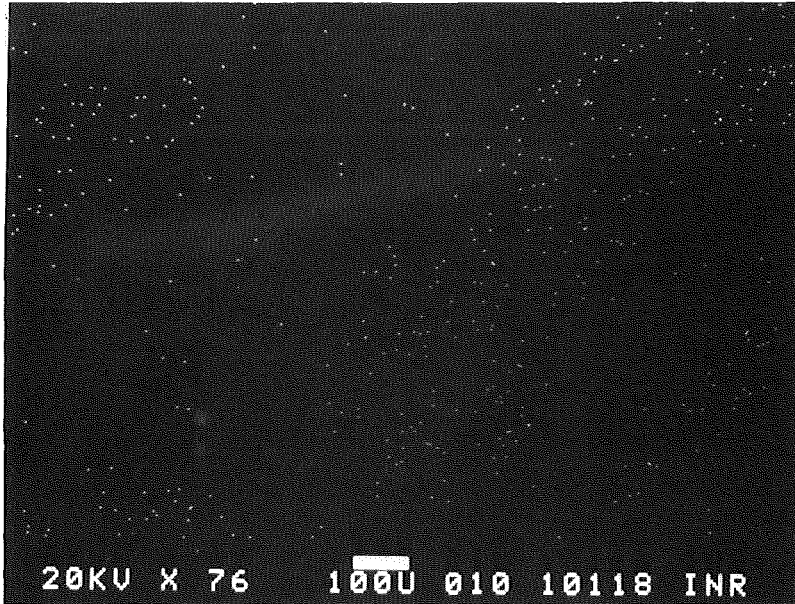


Abb. 5.12 Eisen-Scan von Abb. 5.10

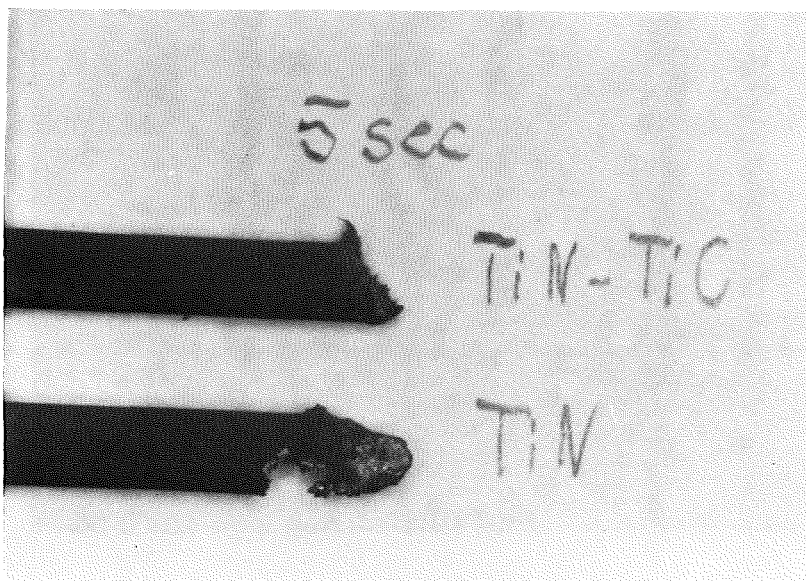


Abb. 5.13 Testserie 2



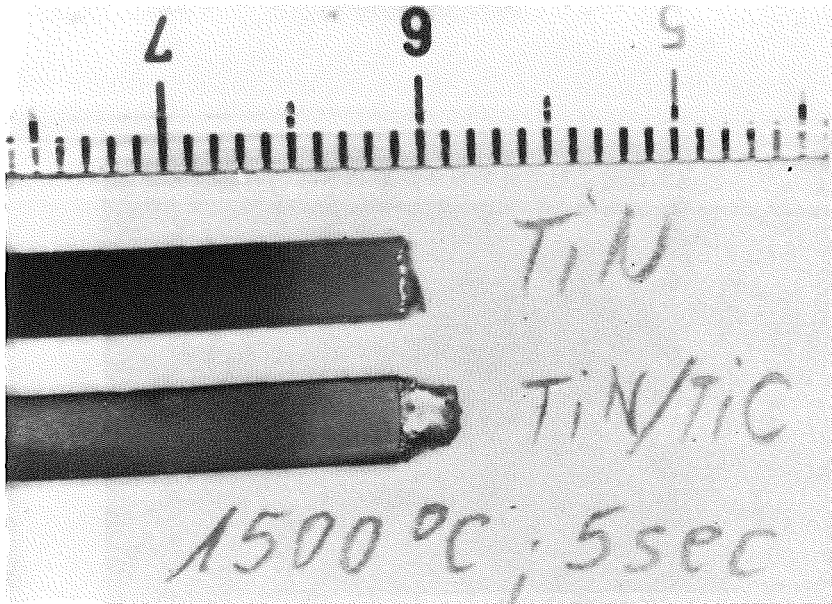


Abb. 5.14 Testserie 3



Abb. 5.15 Oberfläche von 2 Probestäben nach einer Biegung um 360°. Die TiN-Schicht (rechts) splitterte schuppenartig ab, während die TiN/TiC-Schicht (links) zwar Risse aufwies, jedoch noch auf dem Niobstab haftete, REM. 41 x.

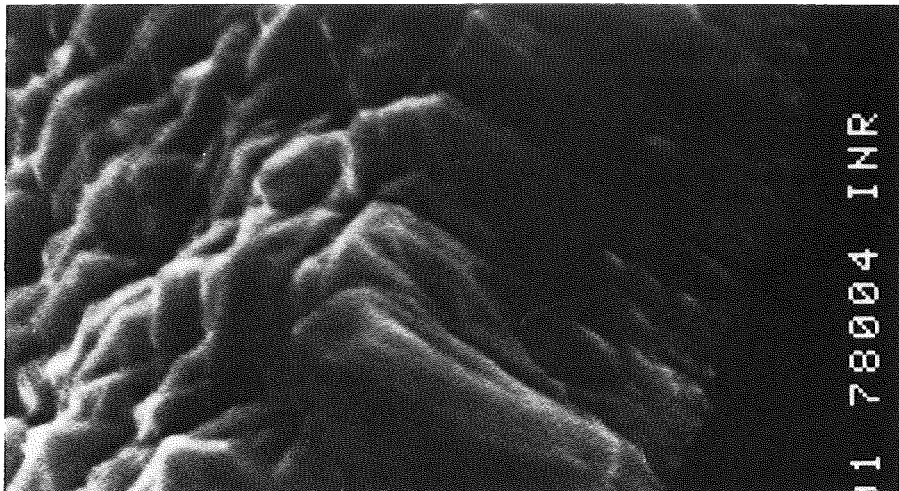


Abb. 5.16 Kolumnare Struktur der TiN-Schicht  
(10 000 fach)

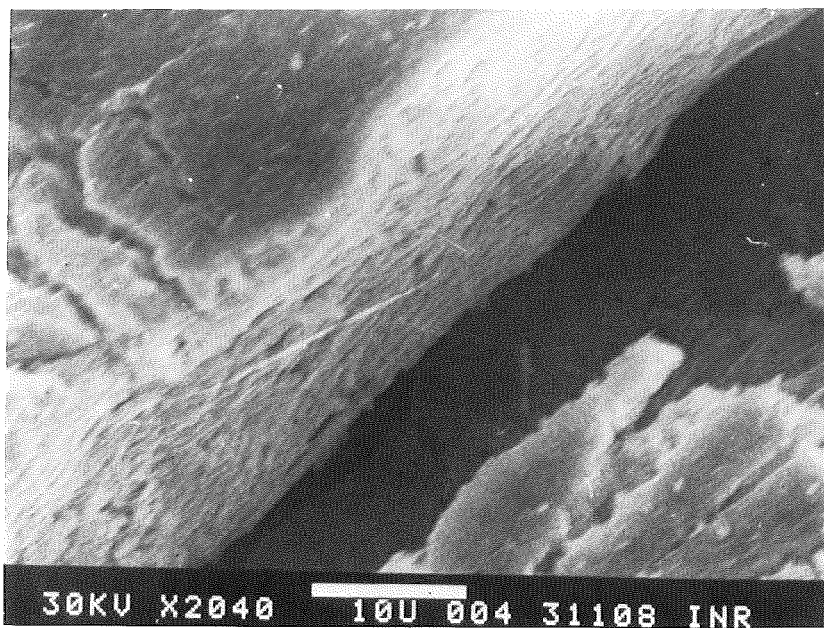


Abb. 5.17 TiN/TiC-Beschichtung mit laminarer Struktur  
REM 2040 x.

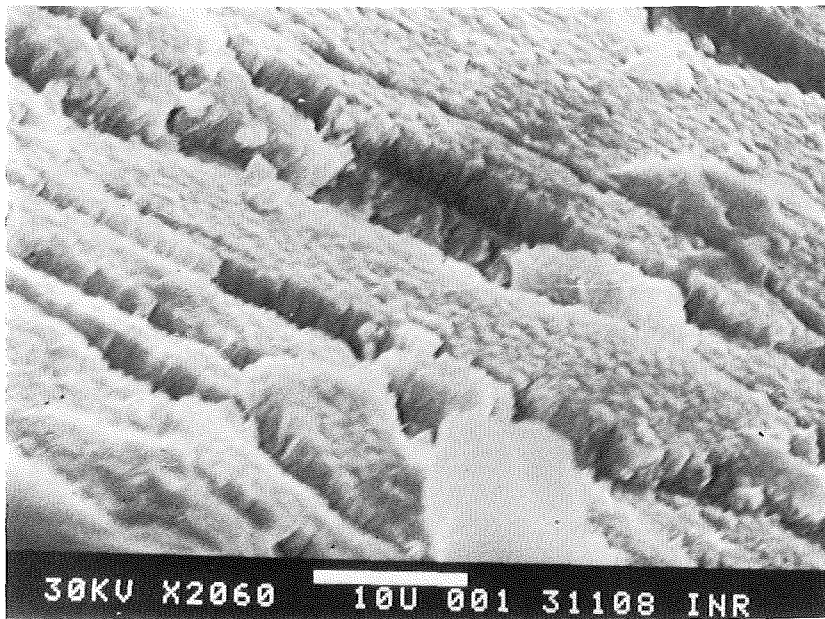


Abb. 5.18 TiN/TiC-Beschichtung mit einer 2 Schichten-  
folge ohne durchgehende Kanäle, REM 2060 x

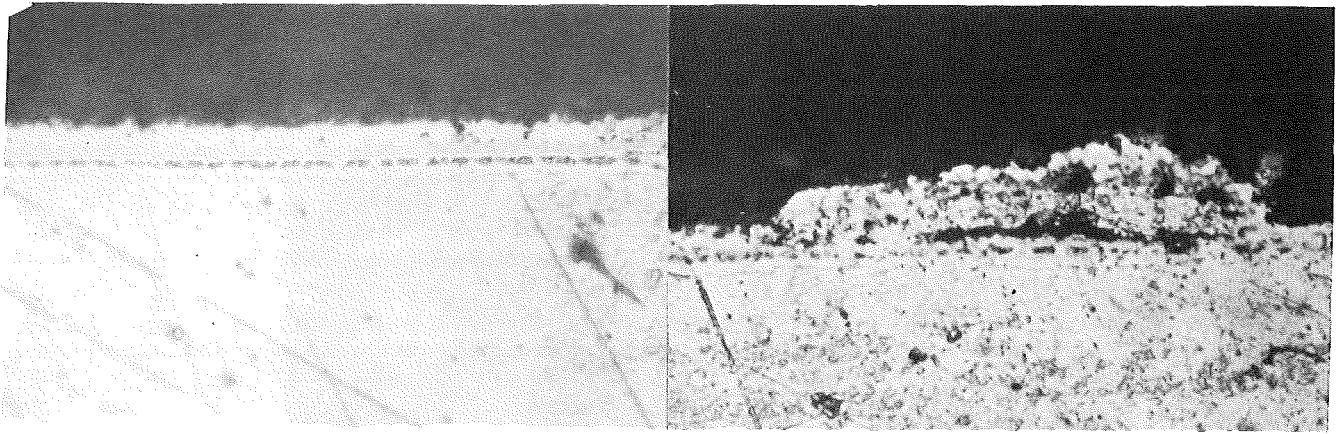


Abb. 6.1 Schichttyp 1 (Mikr., 640-fach) links:  
ungestörte Oberfläche,  
rechts: fehlerhafte Überdeckung einer Schuppe.

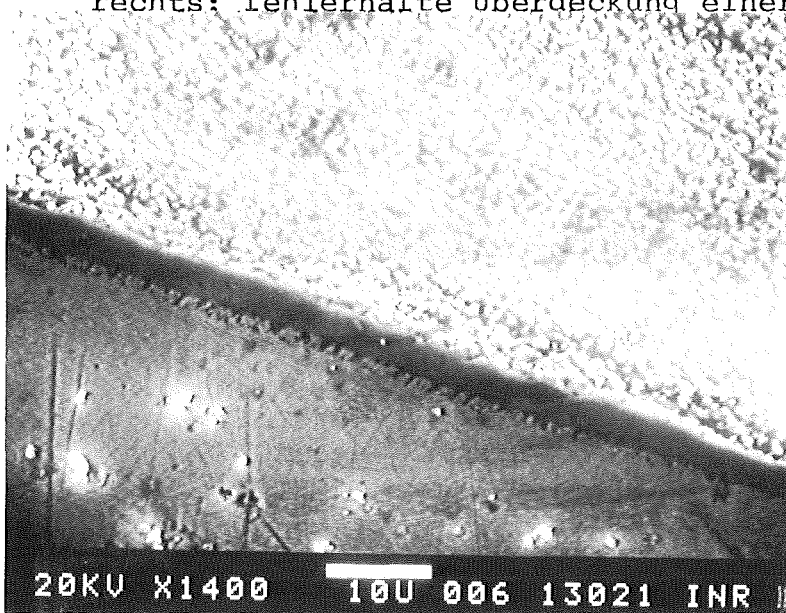


Abb. 6.2 Querschnitt durch Schichttyp 1 auf relativ un-  
gestörter Oberfläche. Dichte Struktur, ohne  
Poren, (REM 1400-fach).



Abb. 6.3 Querschnitt durch Schichttyp 1 auf einer durch eine  
Schuppe gestörten Oberfläche. Struktur mit Poren  
und durchgängigen Rissen, REM, 1170-fach.

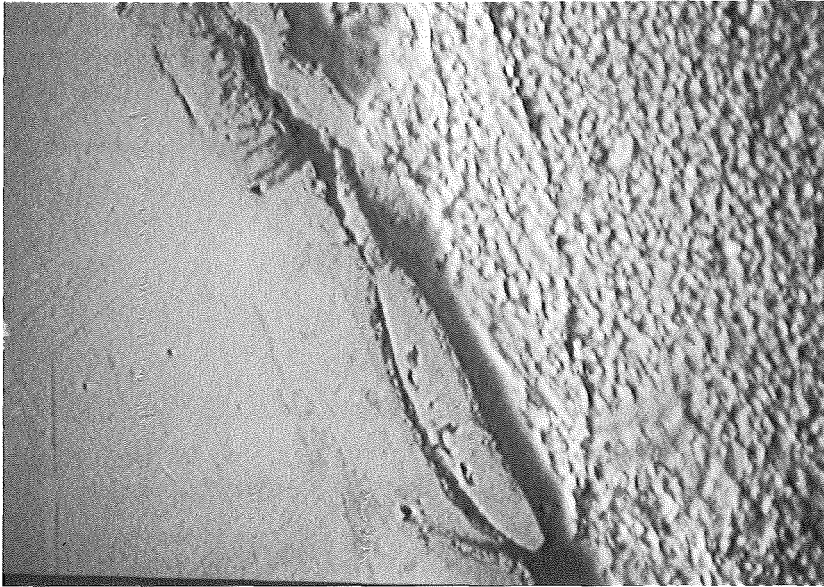


Abb. 6.4 Schichttyp 1 (Exp. 13) in der Umgebung von Schuppen an der Gasaustrittsseite. Die linke Schuppe ist teilweise nicht überdeckt.  
Vergrößerung 1360-fach



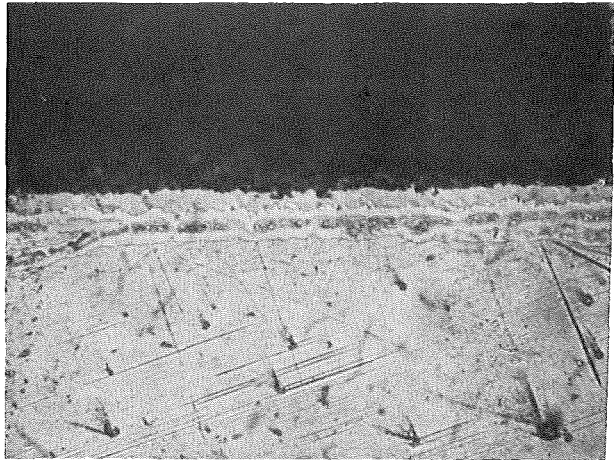
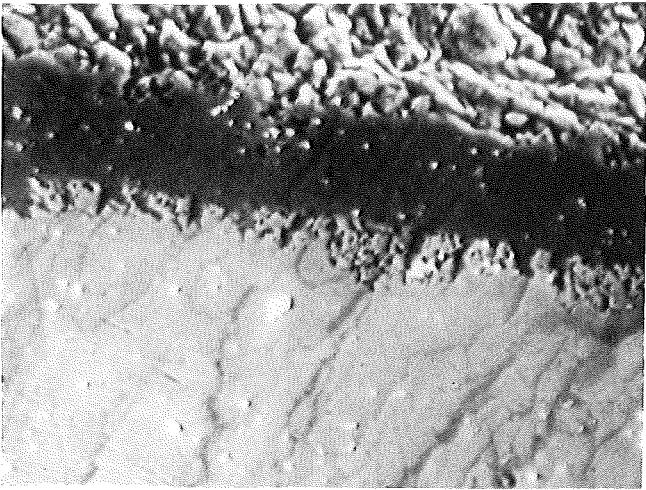


Abb. 6.5 Ungestörter Schichttyp 1 (Exp. Nr.2) auf der Gaseintrittsseite, links 1320-fach, rechts 360-fach.

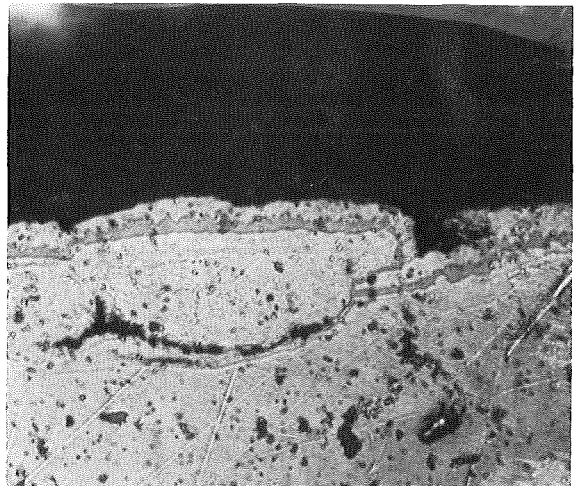
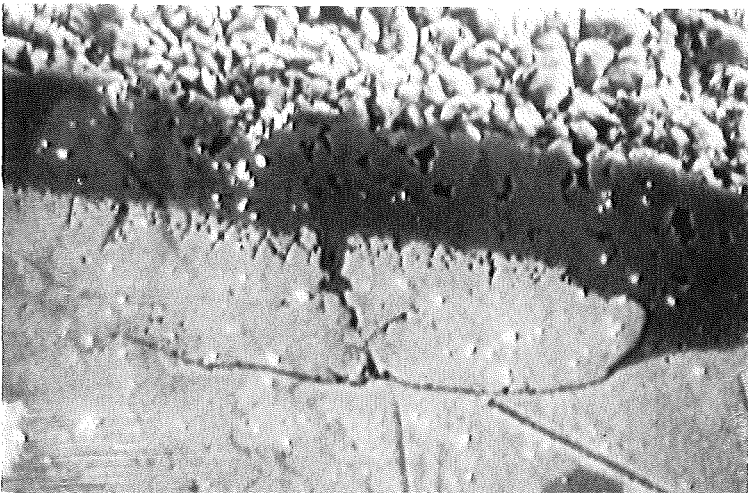


Abb. 6.6 Schichttyp 1 (Exp. Br.2) in der Umgebung eines großen Risses auf der Gaseintrittsseite, links 1360-fach, rechts 360-fach.

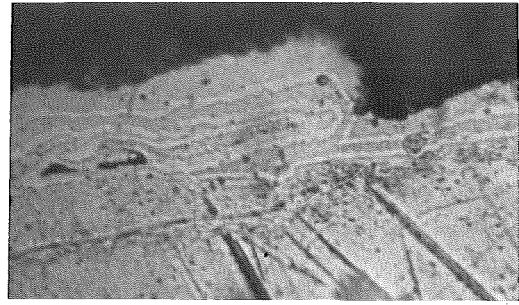
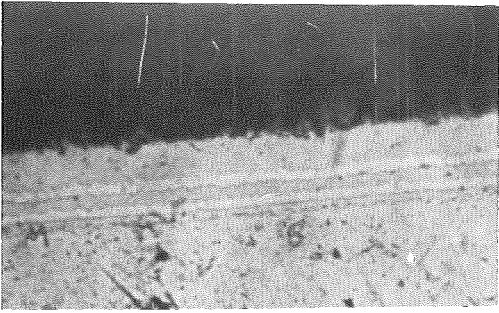


Abb. 6.7 Schichttyp 2 (Mikro 640-fach) links ungestört, rechts in der Umgebung eines Risses.

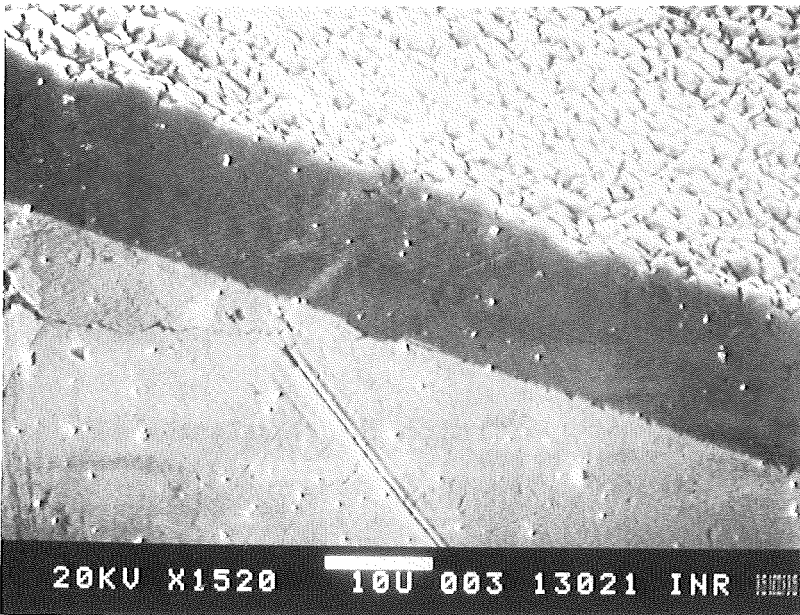


Abb. 6.8 Schichttyp 2 ohne Störung, 1520-fach.



Abb. 6.9 Schichttyp 2 in der Umgebung eines Risses, 680-fach.

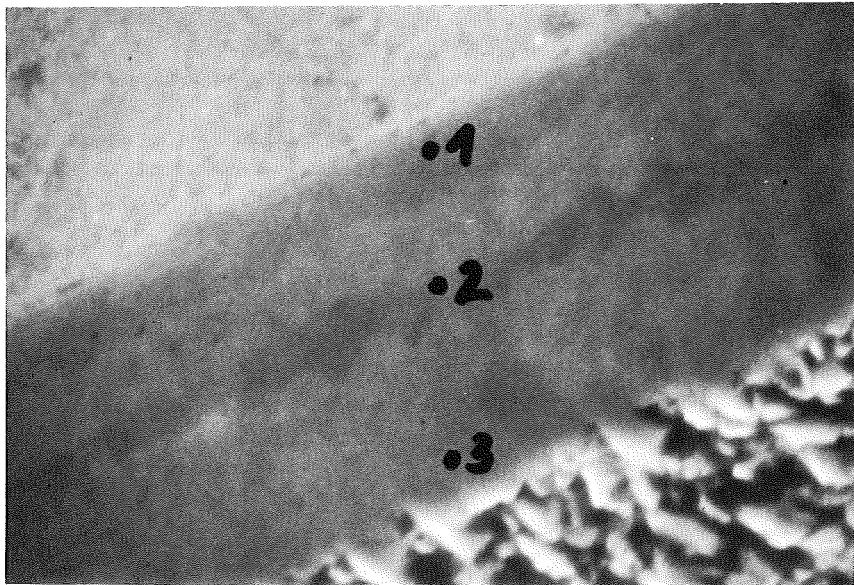


Abb. 6.10 Schichttyp 2 mit Position der Analysestellen,  
3280-fach.



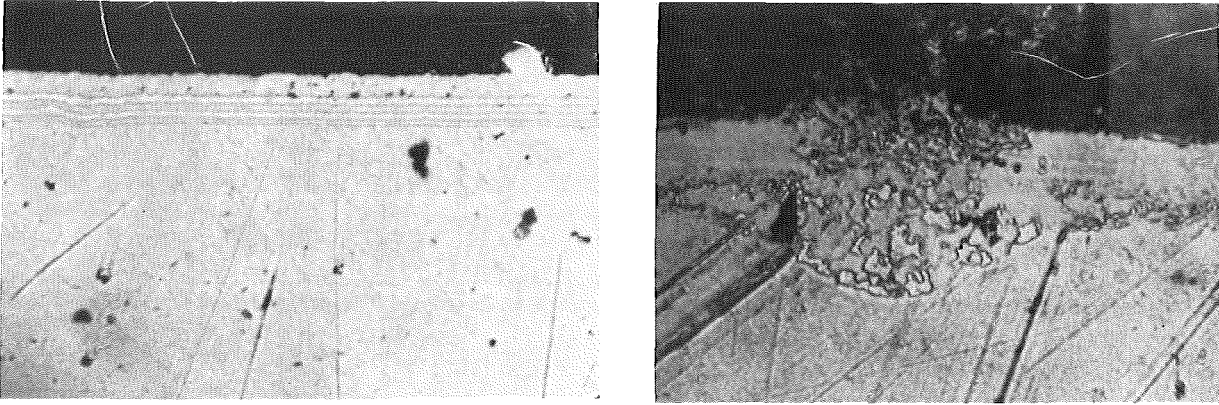


Abb. 6.11 Schichttyp 3 (Mikro 360-fach) ungestörte (links) und gestörte Schicht.



Abb. 6.12 Querschnitt durch Schichttyp 3 auf ungestörter Oberfläche, 1360-fach.

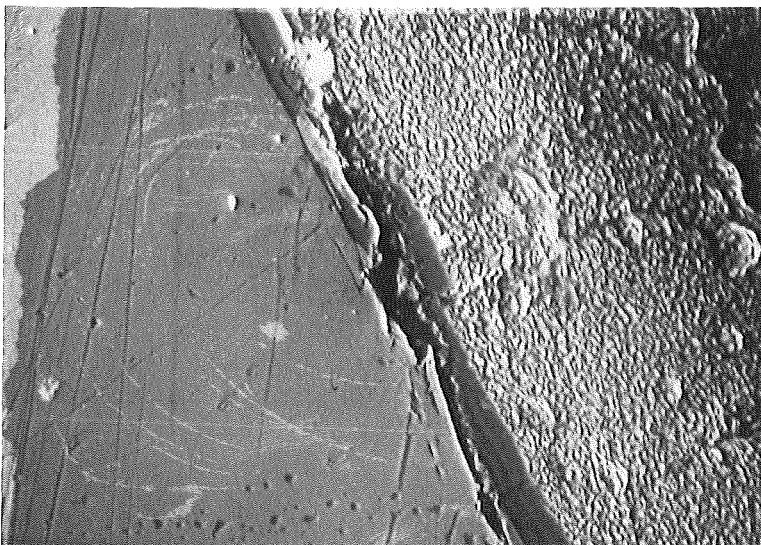


Abb. 6.13 Querschnitt durch Schichttyp 3 in der Nähe einer Schuppe mit aufgesetztem Partikel, 640-fach.



Abb. 6.14 Querschnitt und Oberfläche des Schichttyps 3 in der Umgebung einer Schuppe, 640-fach.

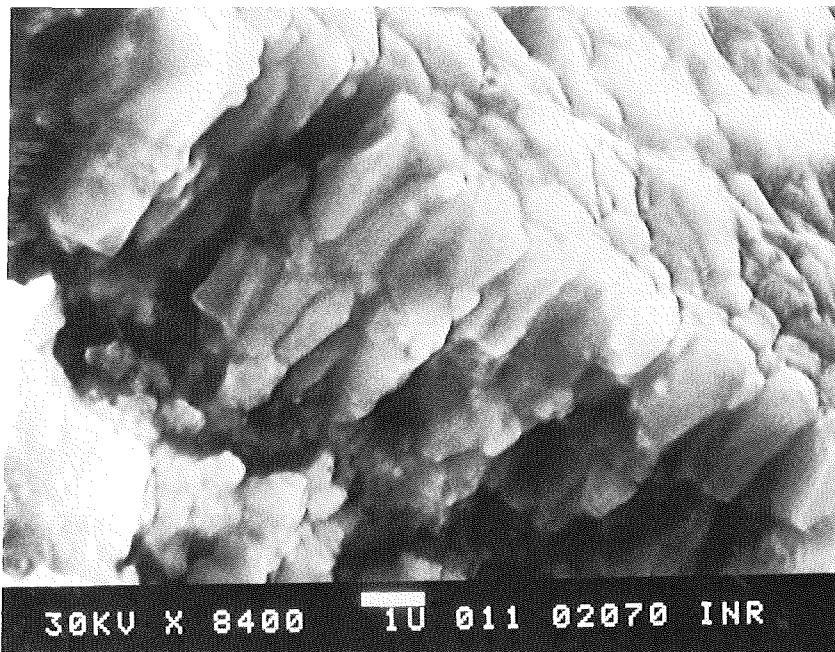


Abb. 6.15 Künstliche Bruchstelle im Schichttyp 3. Merkmale: Unterbrechung der TiN Säulen-kristallstruktur durch TiC, feste Haftung auf gebrochenem Nb-Metall.

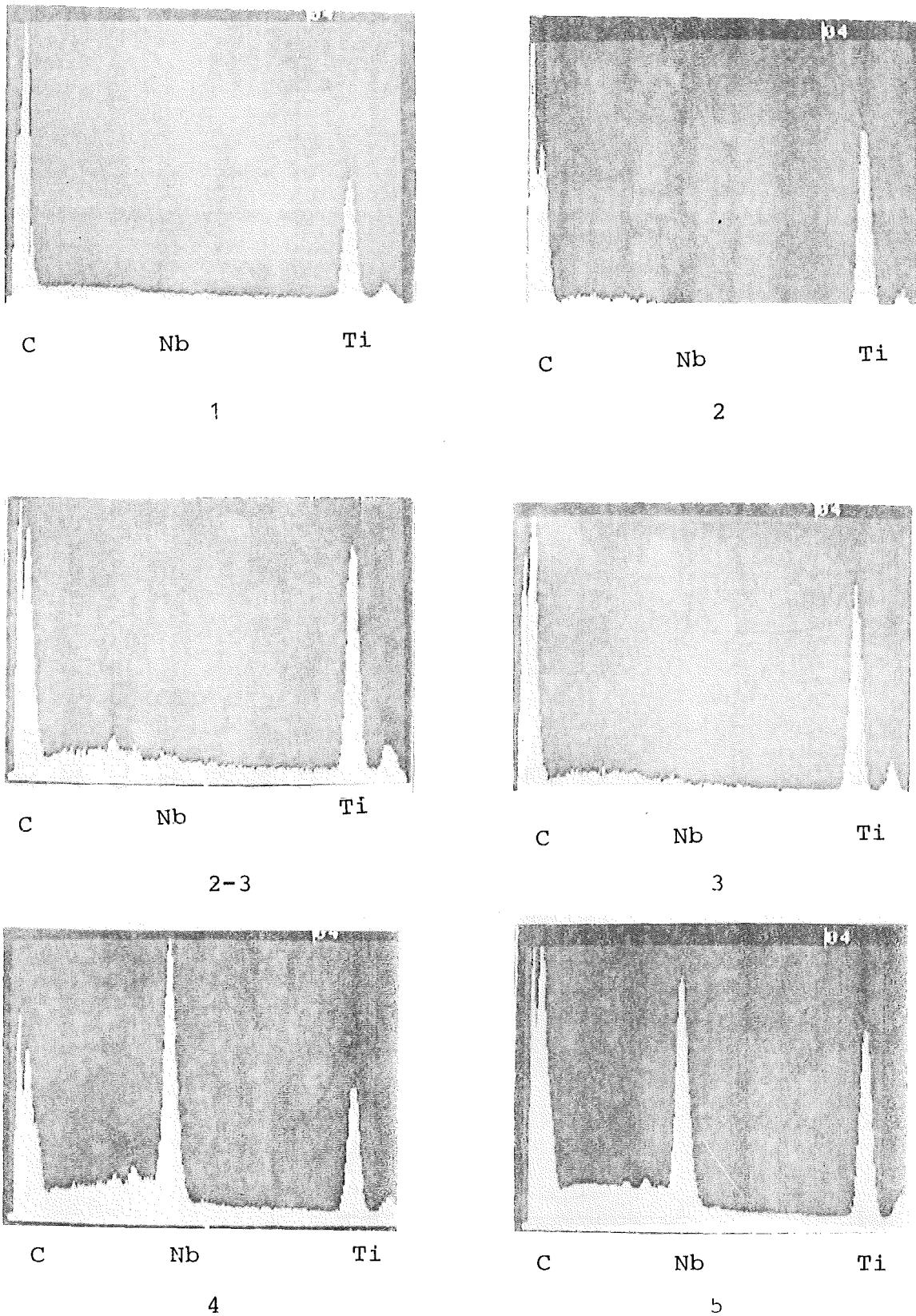
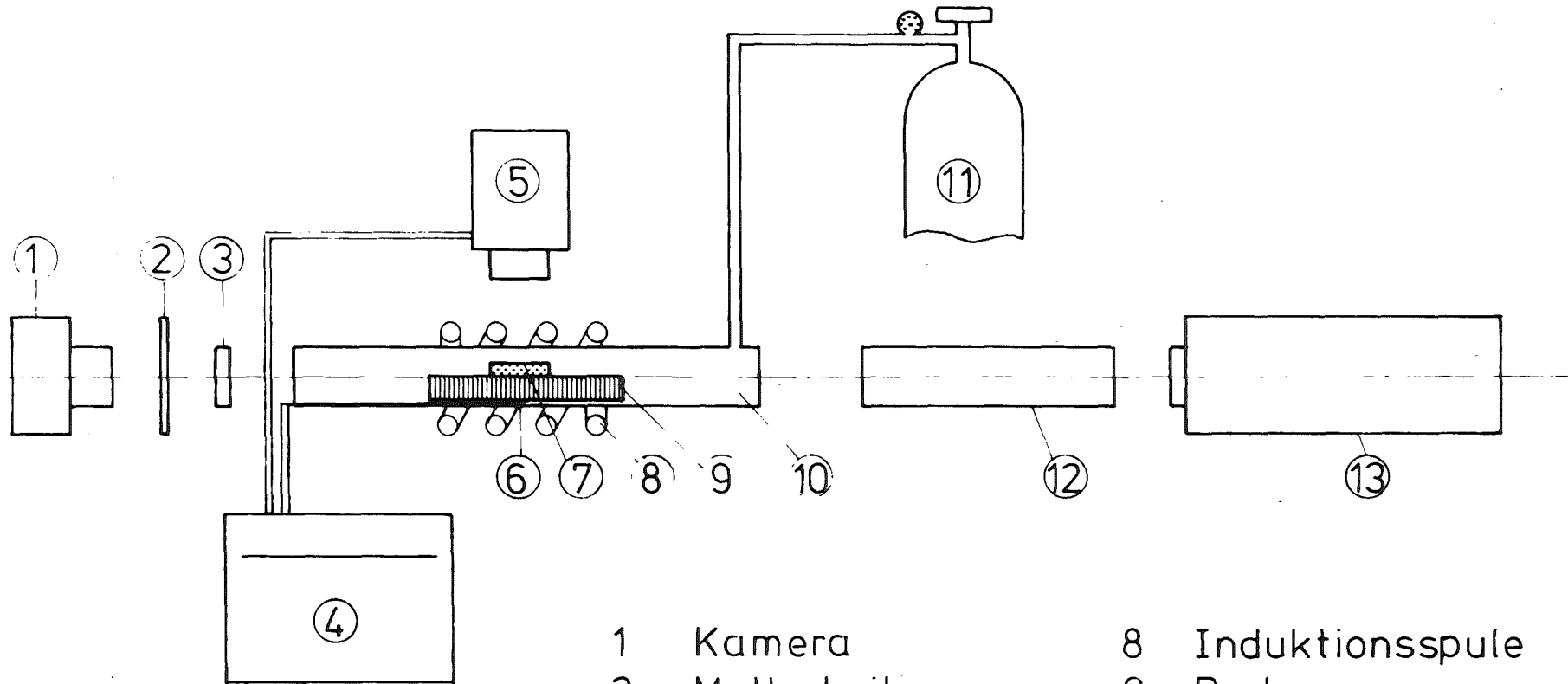


Abb. 6.16 Energiedispersives Röntgenspektrum der Schichtlagen des Typs 3. Linker Doppelpeak C u. N, rechter Peak Ti, dazwischen Nb.

- 1) obere Lage TiN: C nicht erkennbar, kein Nb
- 2) 2. Lage aus TiC: N stark reduziert, kein Nb
- 2-3) Übergang 2./3. Lage: N wächst, Spuren von Nb
- 3) 3. Lage aus TiN: viel C, Spuren von Nb
- 4) 4. Lage aus (Nb,Ti) C/N mit C-Überschuß
- 5) 5. Lage aus (Nb,Ti) C/N

Abb. 7.1 Versuchsanordnung für die Schmelztests



- |   |               |    |                 |
|---|---------------|----|-----------------|
| 1 | Kamera        | 8  | Induktionsspule |
| 2 | Mattscheibe   | 9  | Probe           |
| 3 | Filter        | 10 | Quarzrohr       |
| 4 | Schreiber     | 11 | Schutzgas       |
| 5 | Pyrometer     | 12 | Optik           |
| 6 | Thermoelement | 13 | Laser           |
| 7 | Stahl         |    |                 |

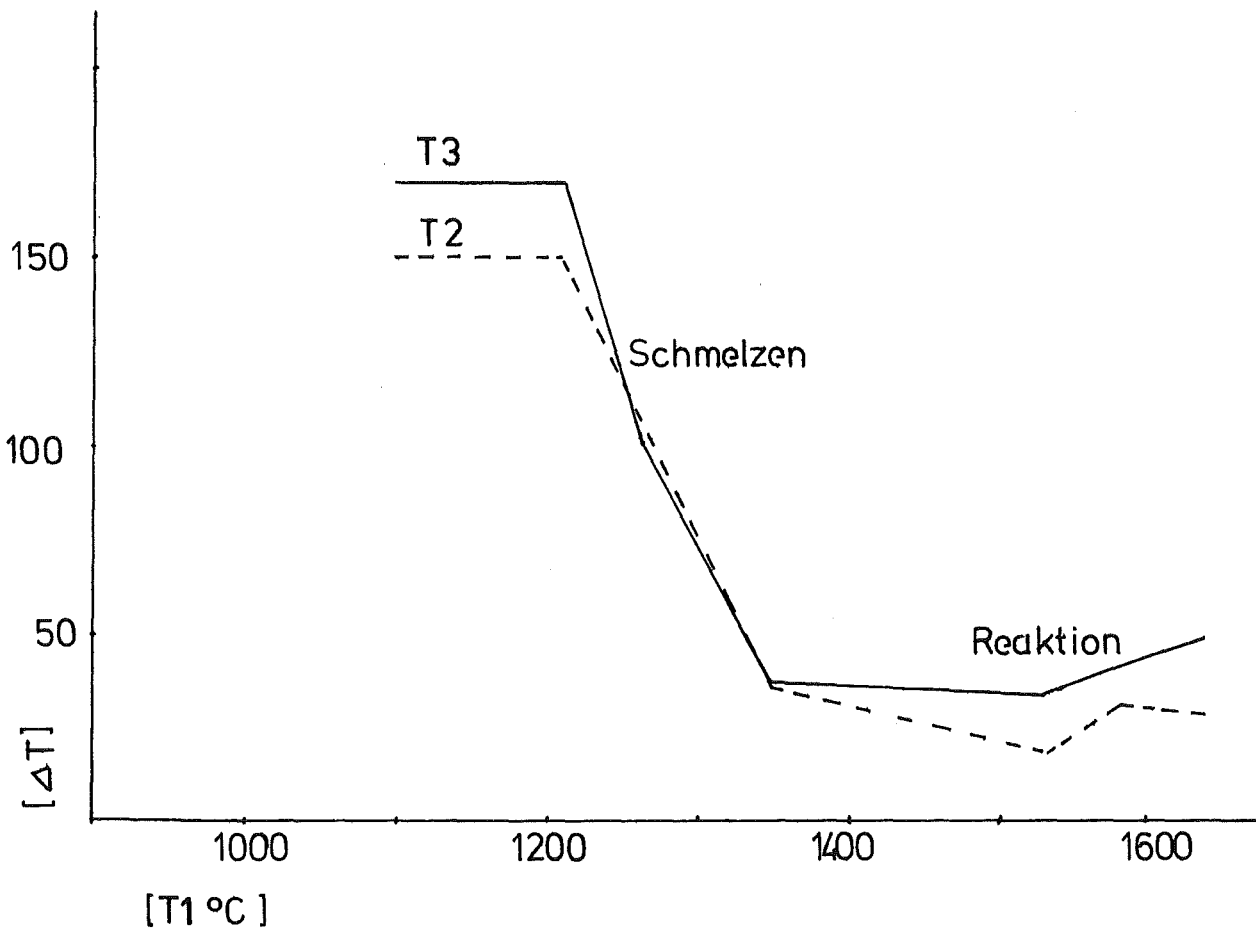
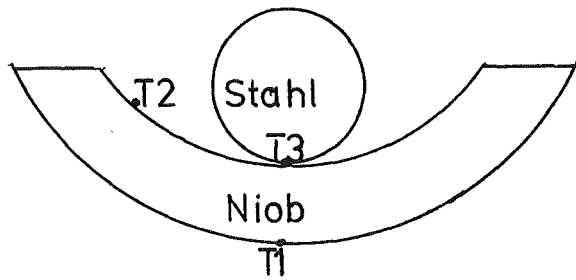
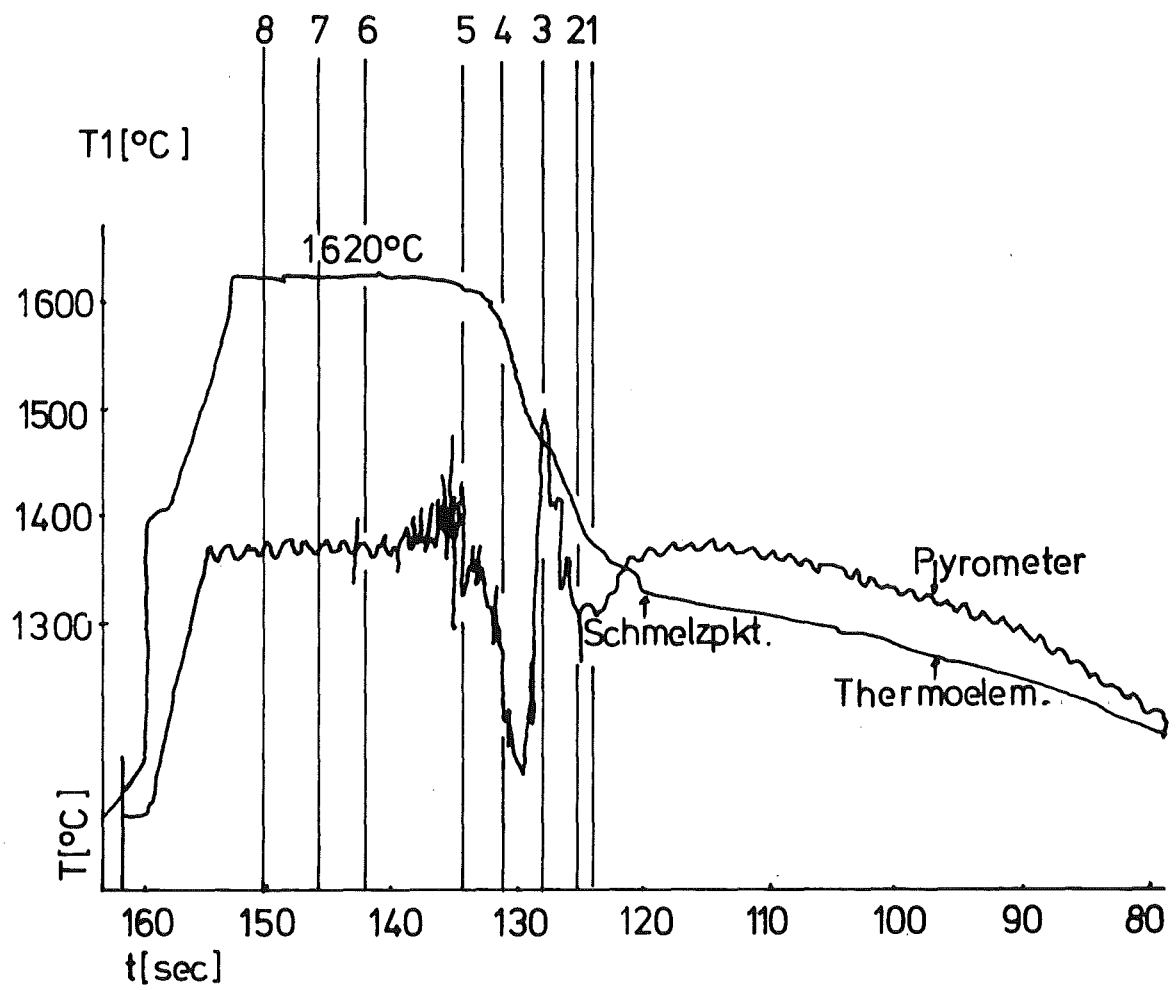
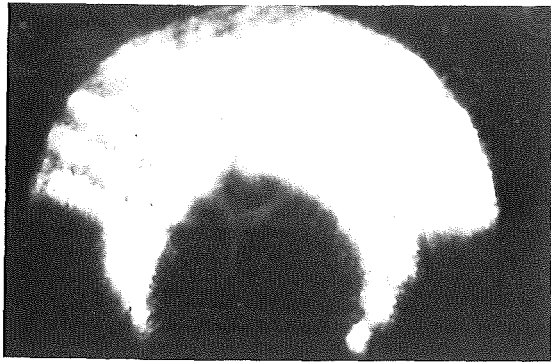


Abb. 7.2: Temperaturverteilung an der Schmelztestprobe bezogen auf das Referenzthermoelement

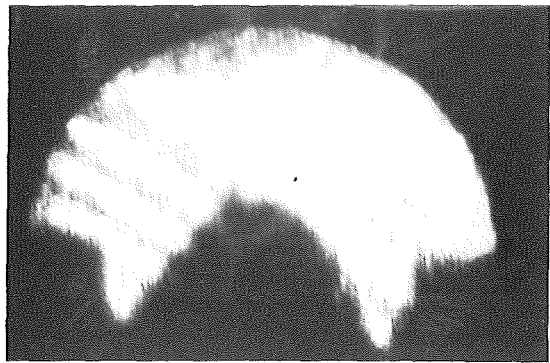


Abh. 7.3 Ablaufdiagramm des Versuchs 29





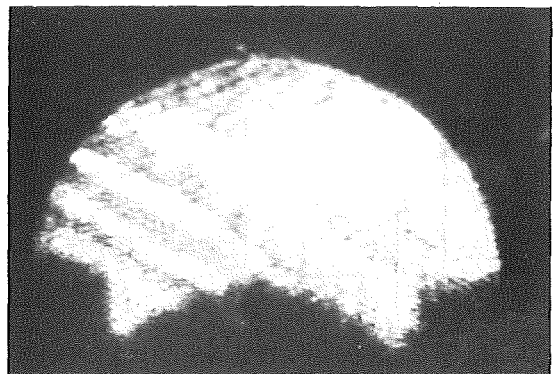
1



2



3



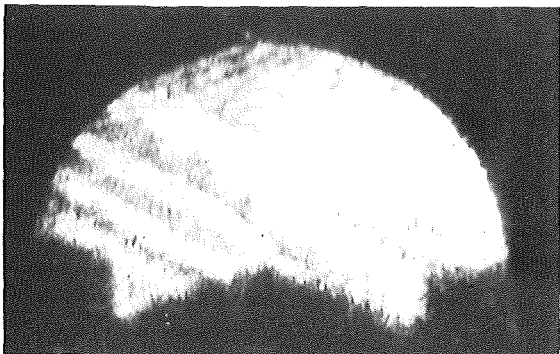
4



5



6



7



8

Abb. 7.4 Schattenbilder des Stahlstababschnittes und der beschichteten Niob Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 29. Die Zuordnung der Bilder zum Versuchsablauf gibt Abb. 7.3.

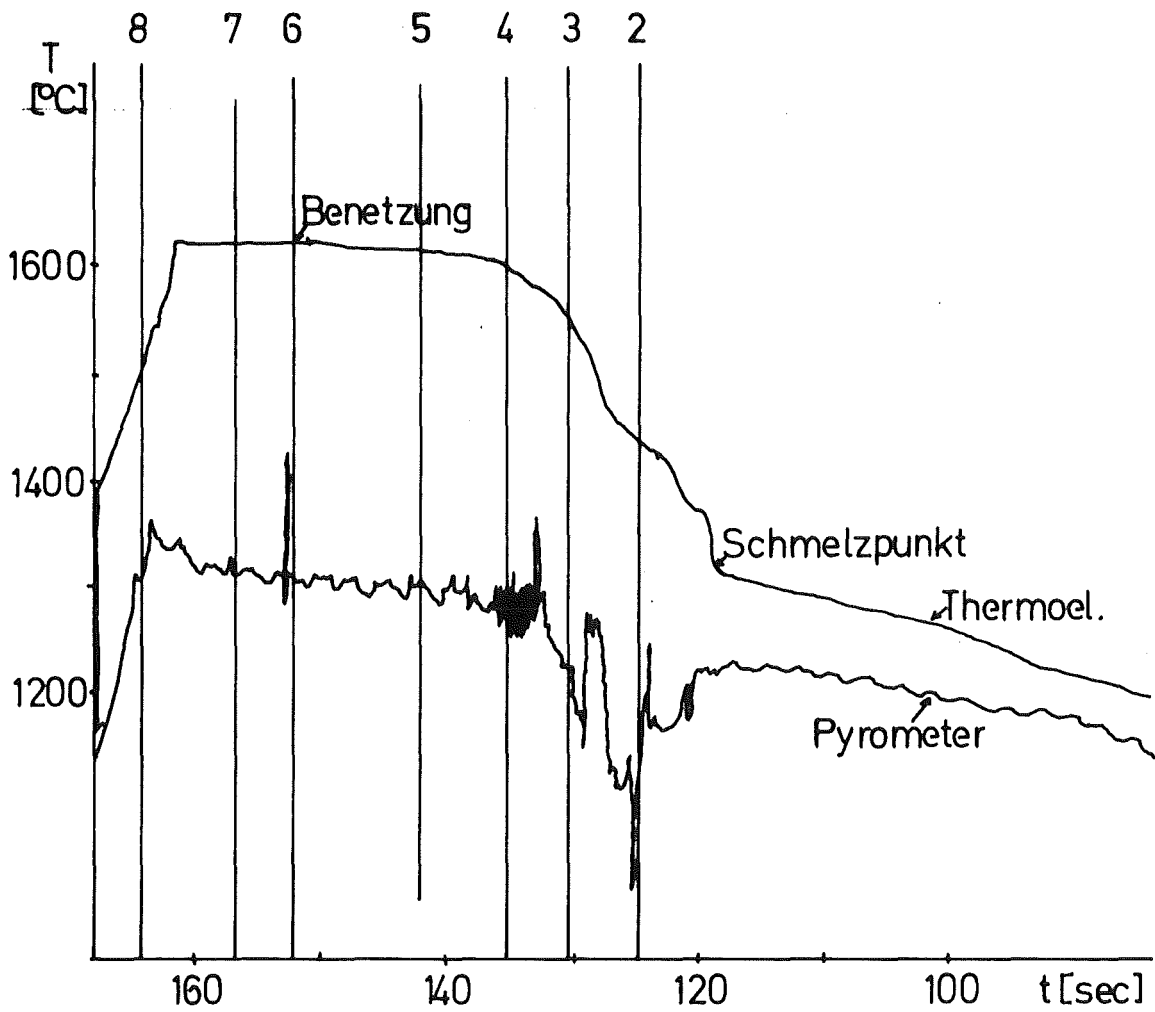
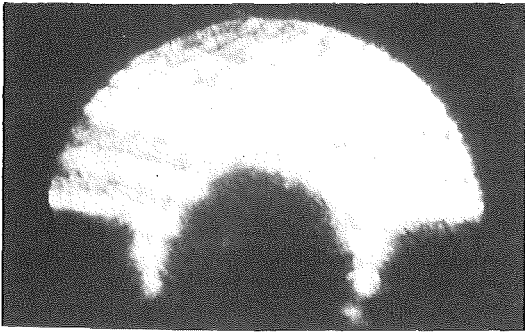
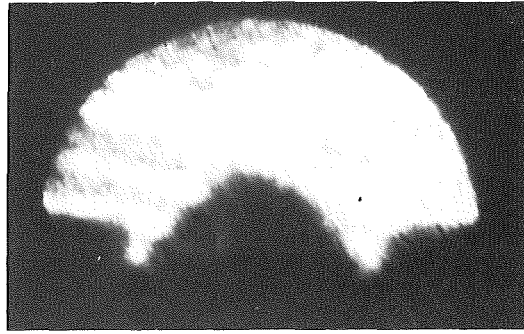


Abb.7.5. Ablaufdiagramm des Versuches 27

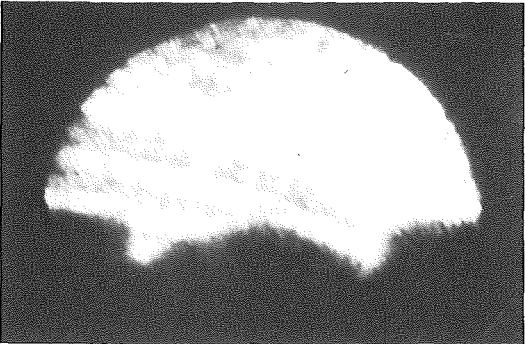




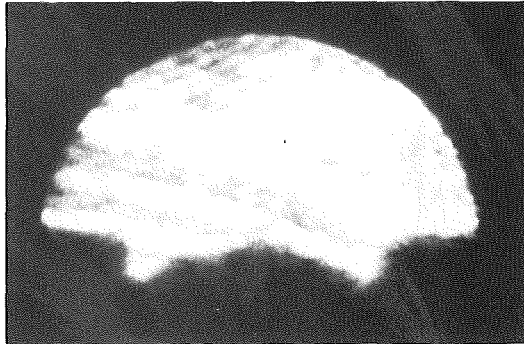
1



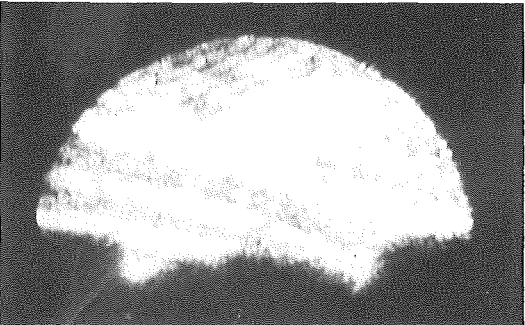
2



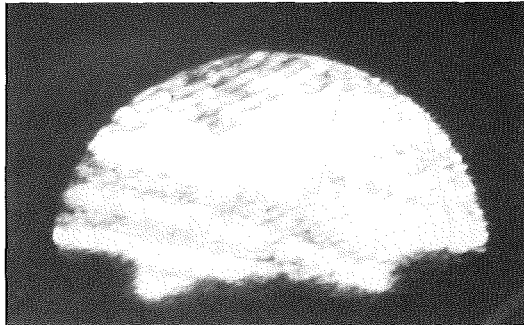
3



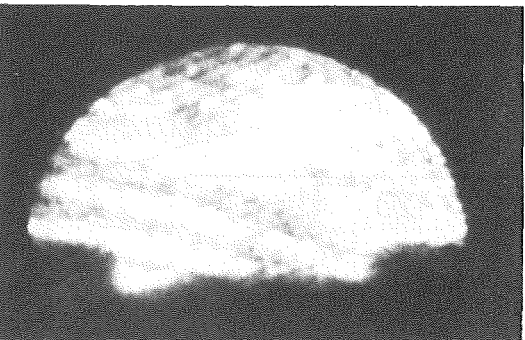
4



5



6

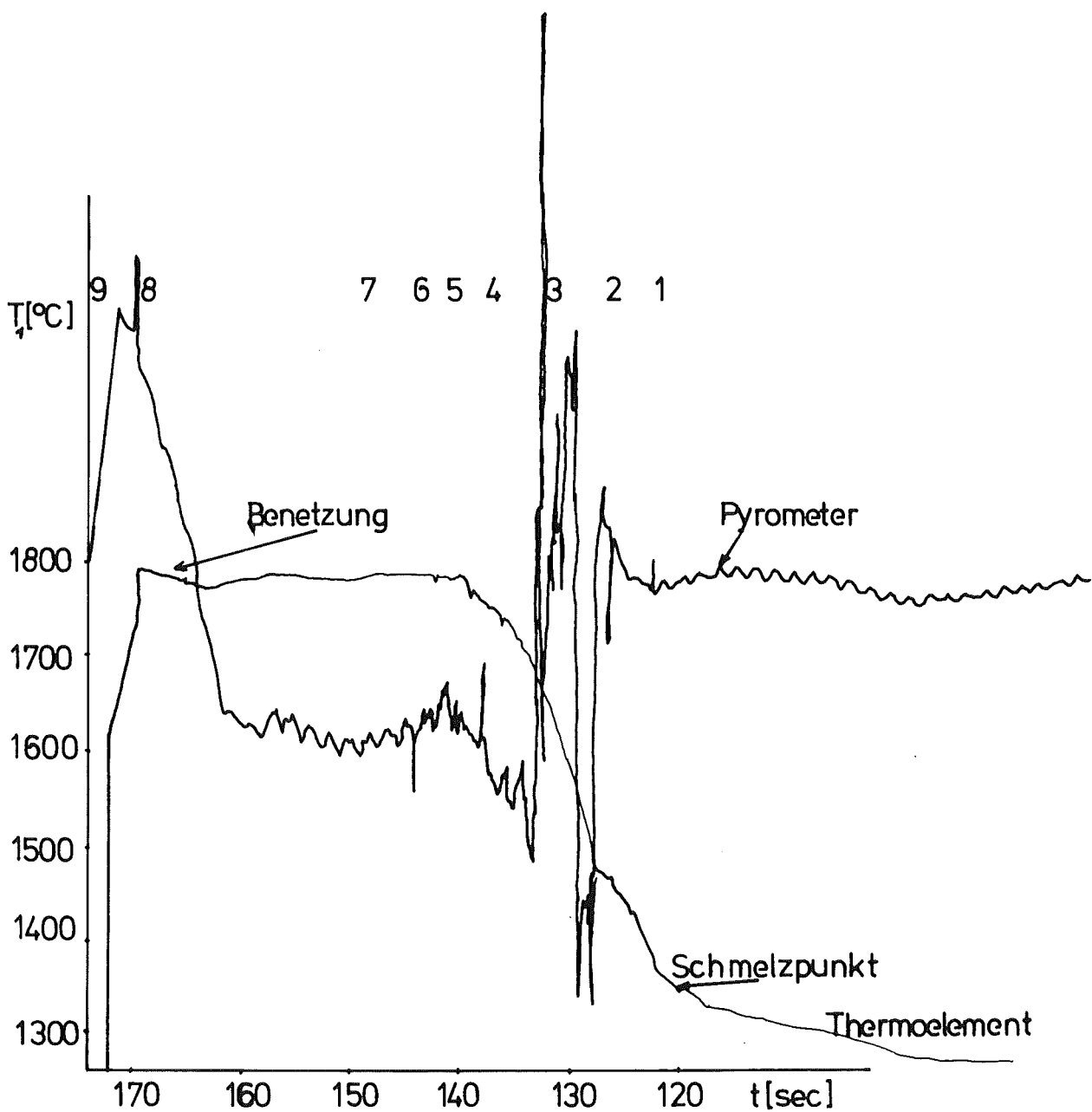


7

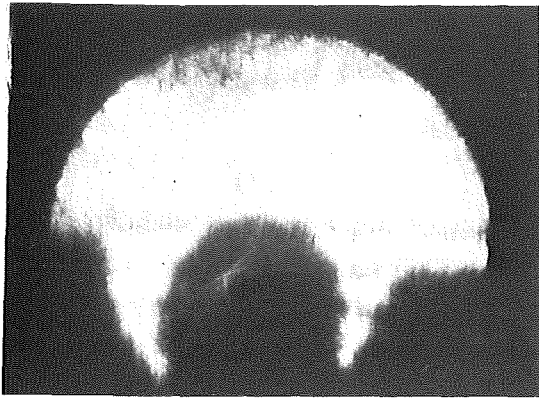


8

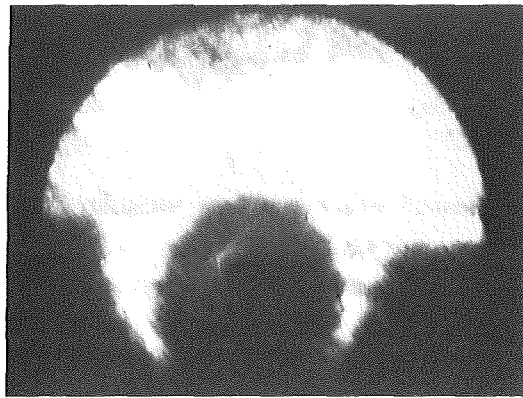
Abb. 7.6 Schattenbilder des Stahlabschnitts und der beschichteten Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 27. Die Zuordnung der Bilder zum Versuchsablauf gibt Abb. 7.5.



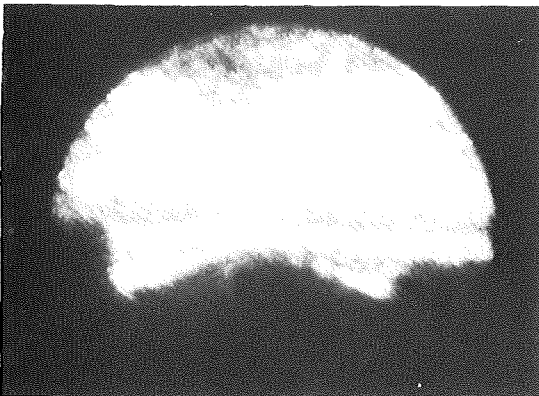
7.7. Ablaufdiagramm des Versuchs 24  
100 mm/min.



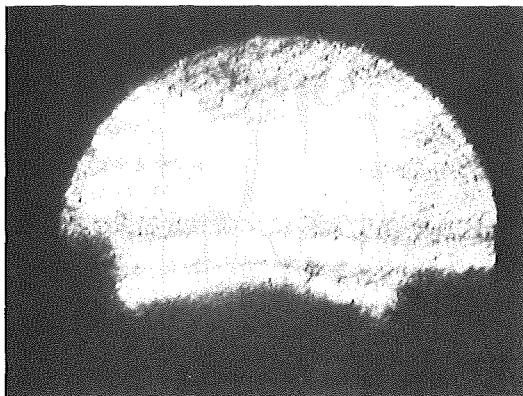
1



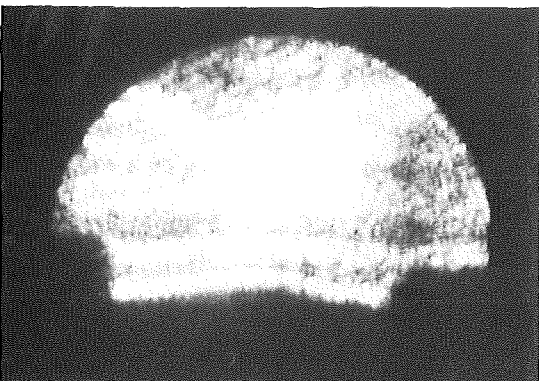
2



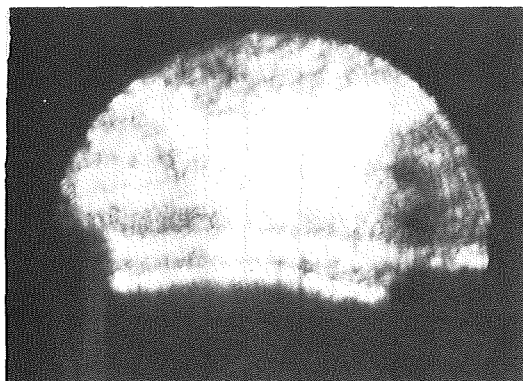
3



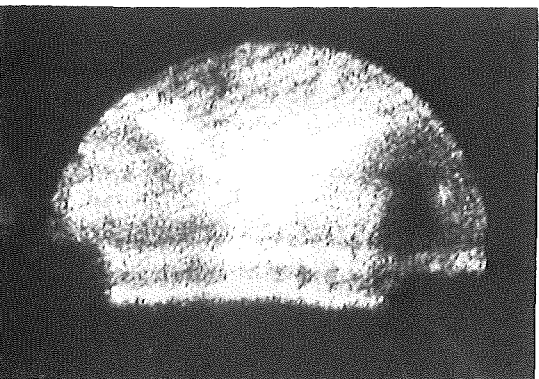
4



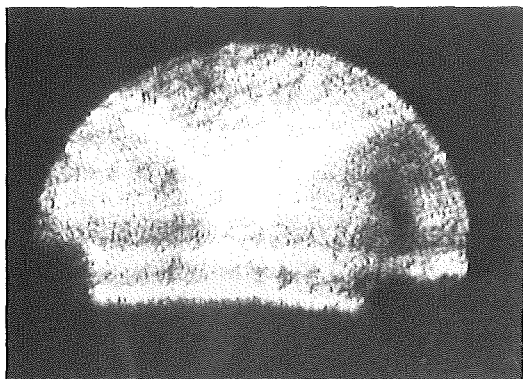
5



6



7



8

Abb. 7.8 Schattenbilder des Stahlabschnitts und der beschichteten Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 24. Die Zuordnung der Bilder zum Versuchsablauf gibt Abb. 7.7.

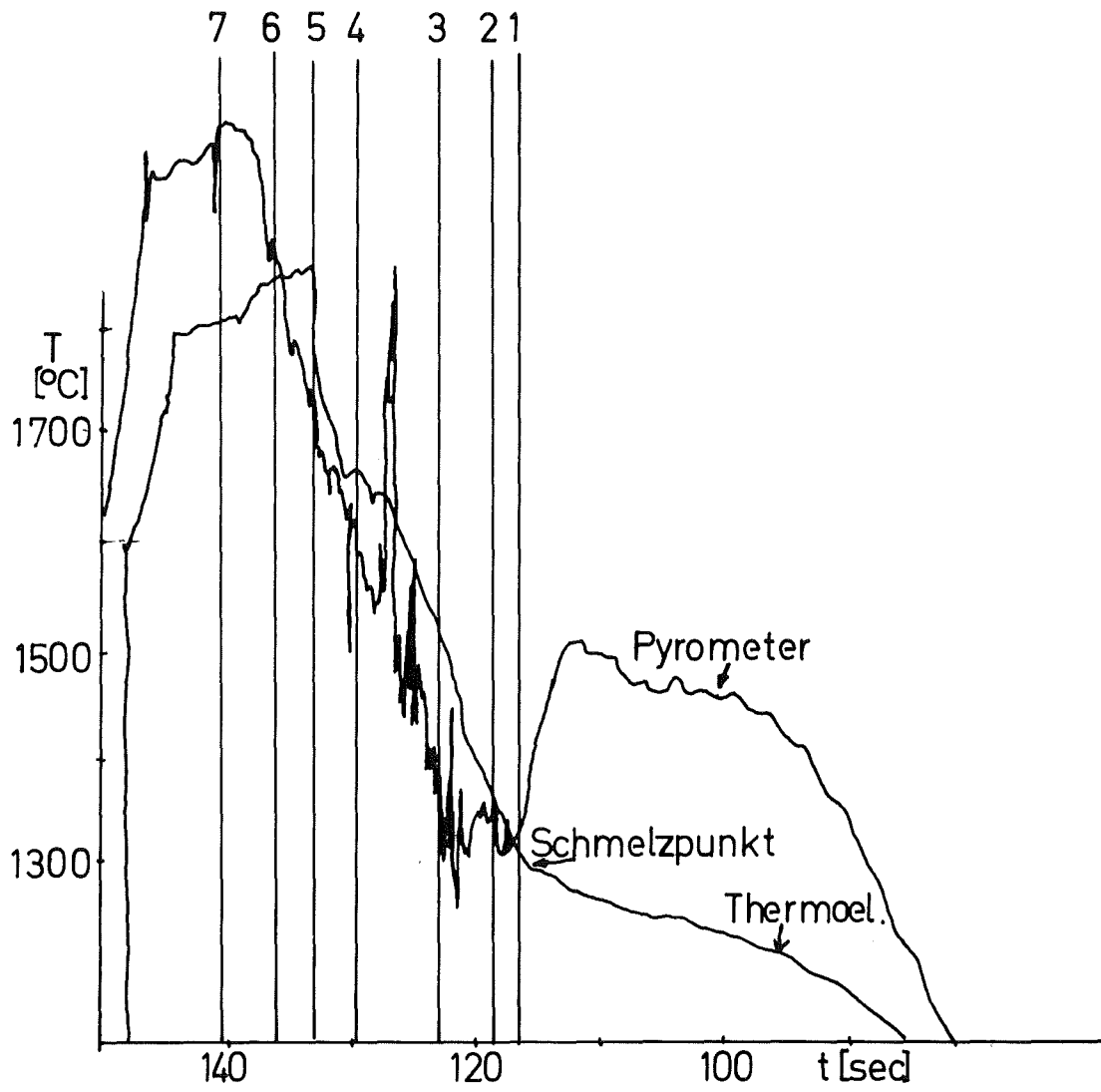
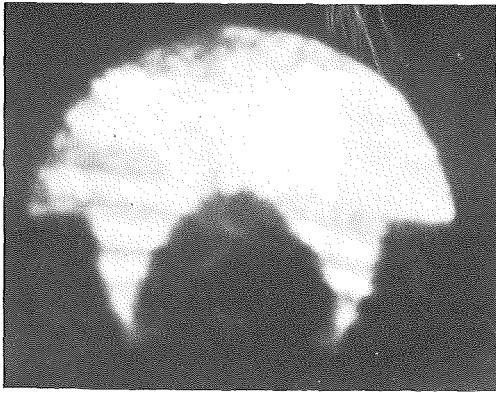
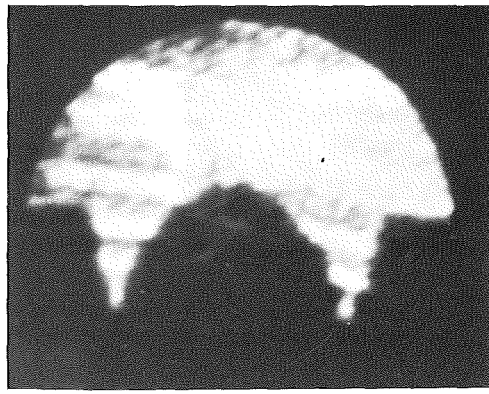


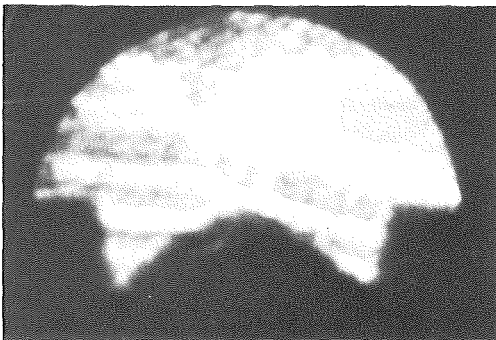
Abb.79. Ablaufdiagramm des Versuches 25 (unbeschichtet)



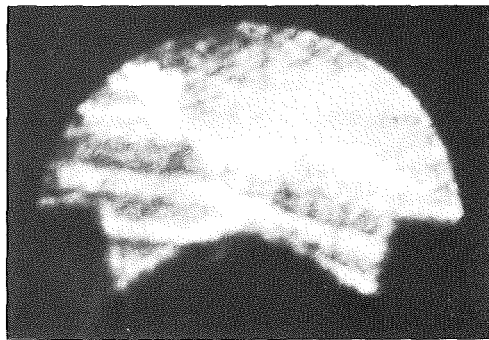
1



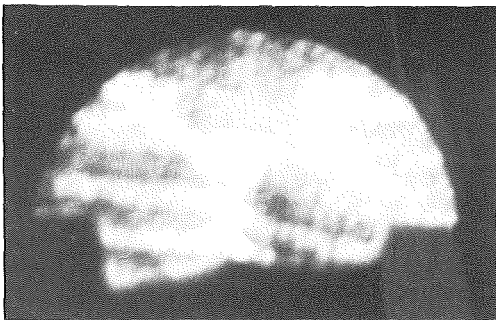
2



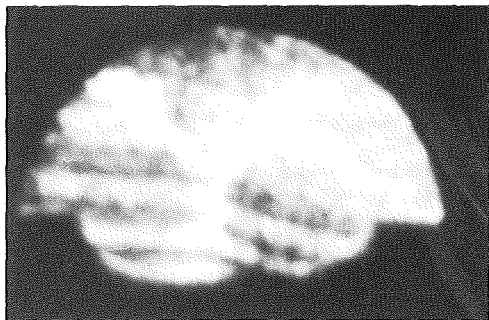
3



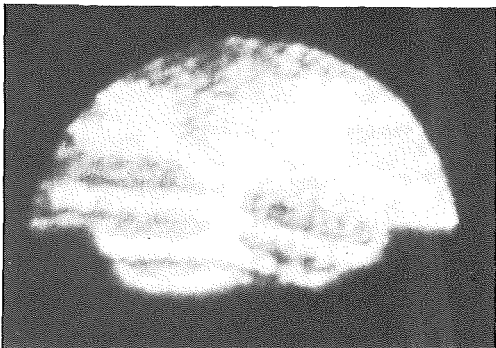
4



5



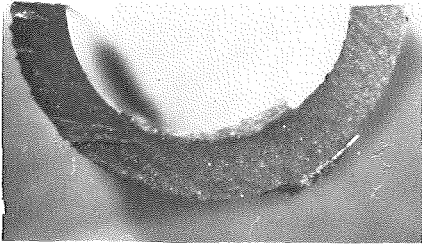
6



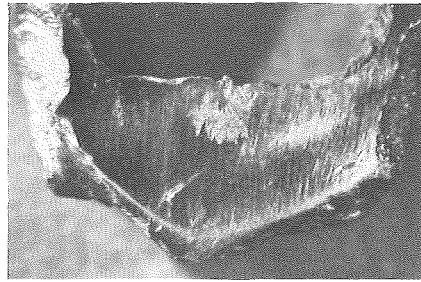
7

Abb. 7.10 Schattenbilder des Stahlabschnitts und der beschichteten Niob-Halbschale im Laserstrahl bei Versuch 25. Die Zuordnung der Bilder zum Versuchsablauf gibt Abb. 7.9.

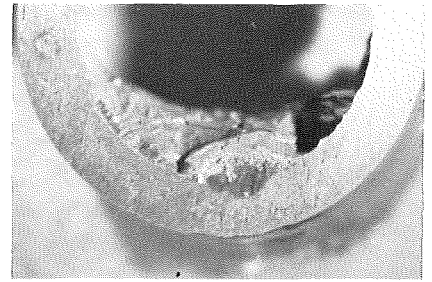




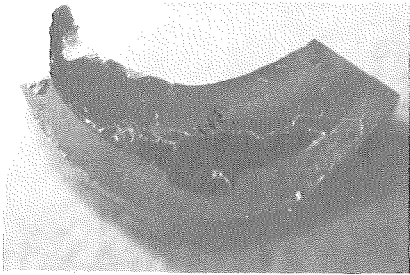
2



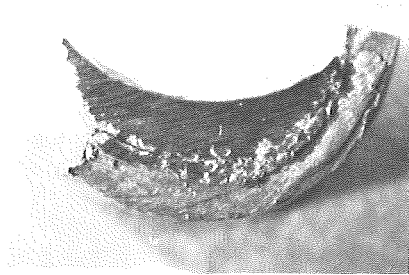
3



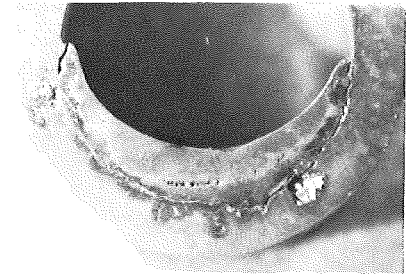
4



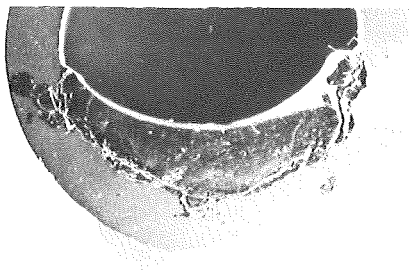
5



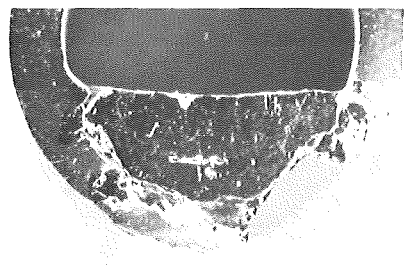
6



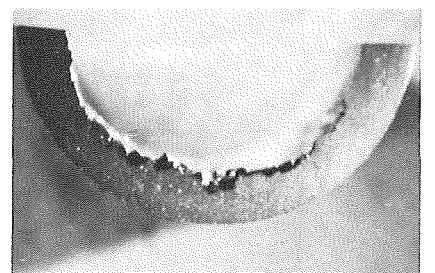
7



8



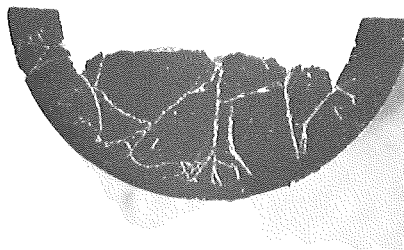
9



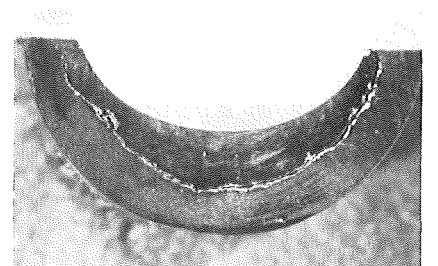
10



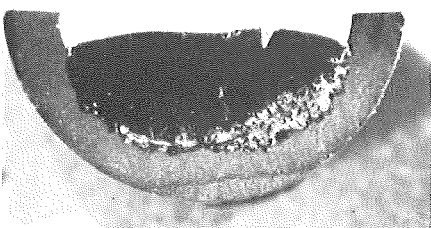
11



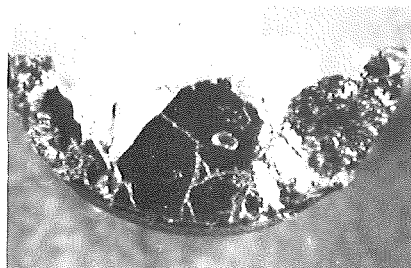
12



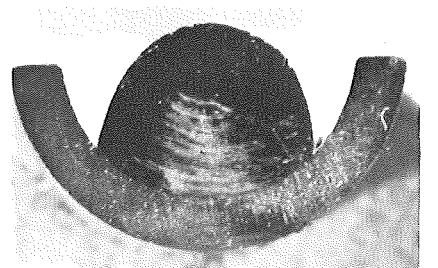
13



14

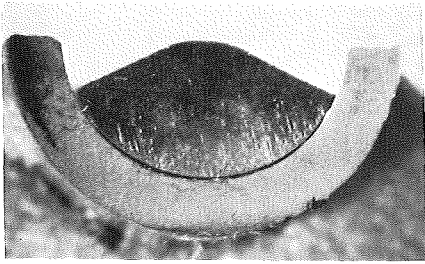


15

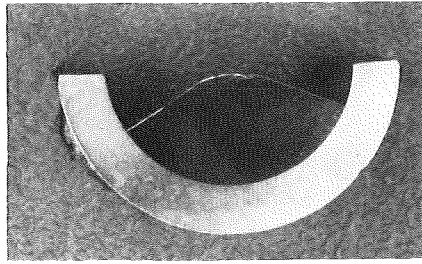


16

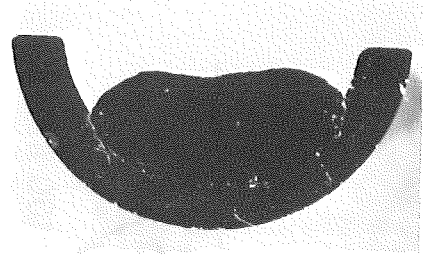
7.11 Querschnitt des Kontaktbereichs SS/Niob; Probe 2 bis 16 (3,5 x)



18



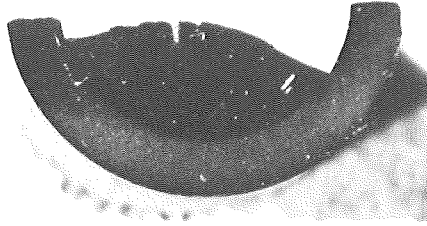
19



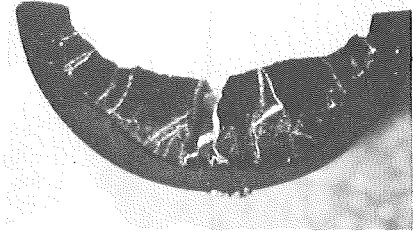
20



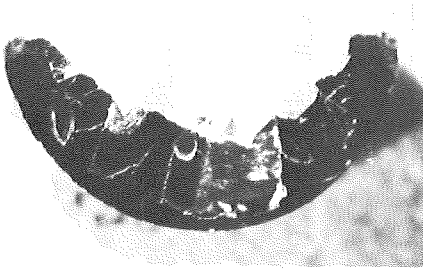
22



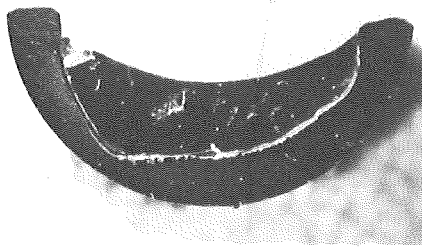
23



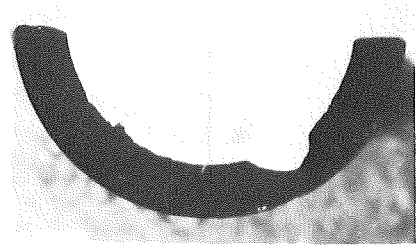
24



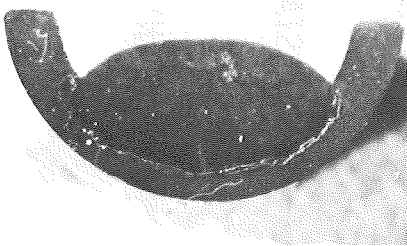
25



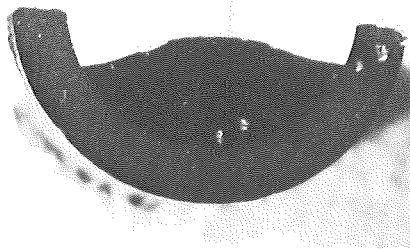
26



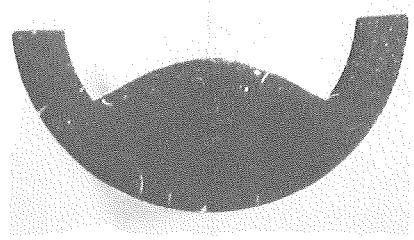
27



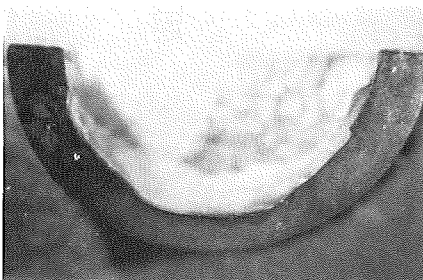
28



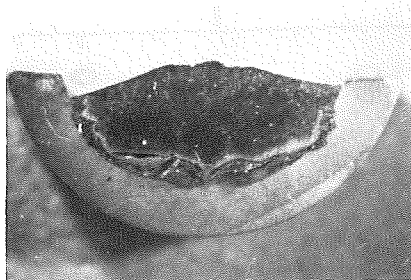
29



30



31



32

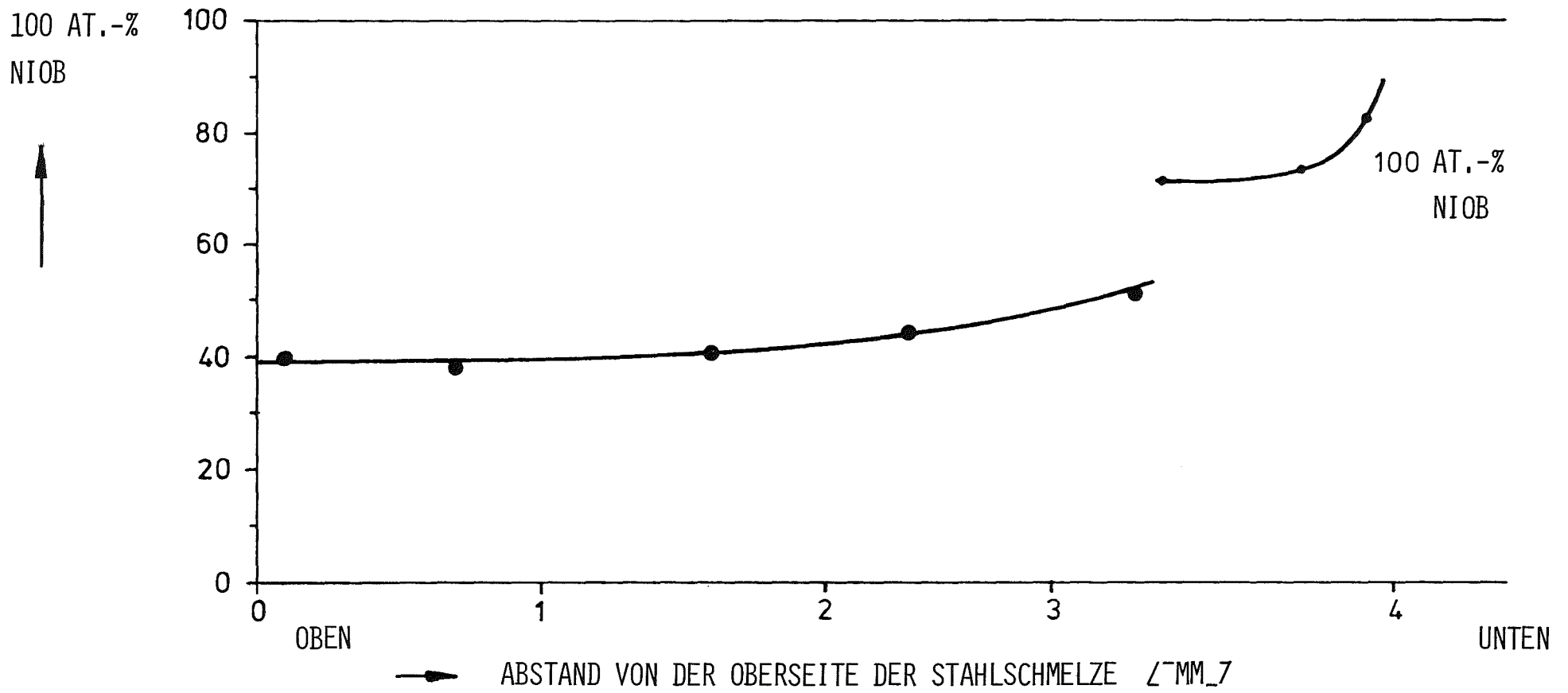


ABB. 8.1: NIOBKONZENTRATION IM SCHMELZENBEREICH DER PROBE 28



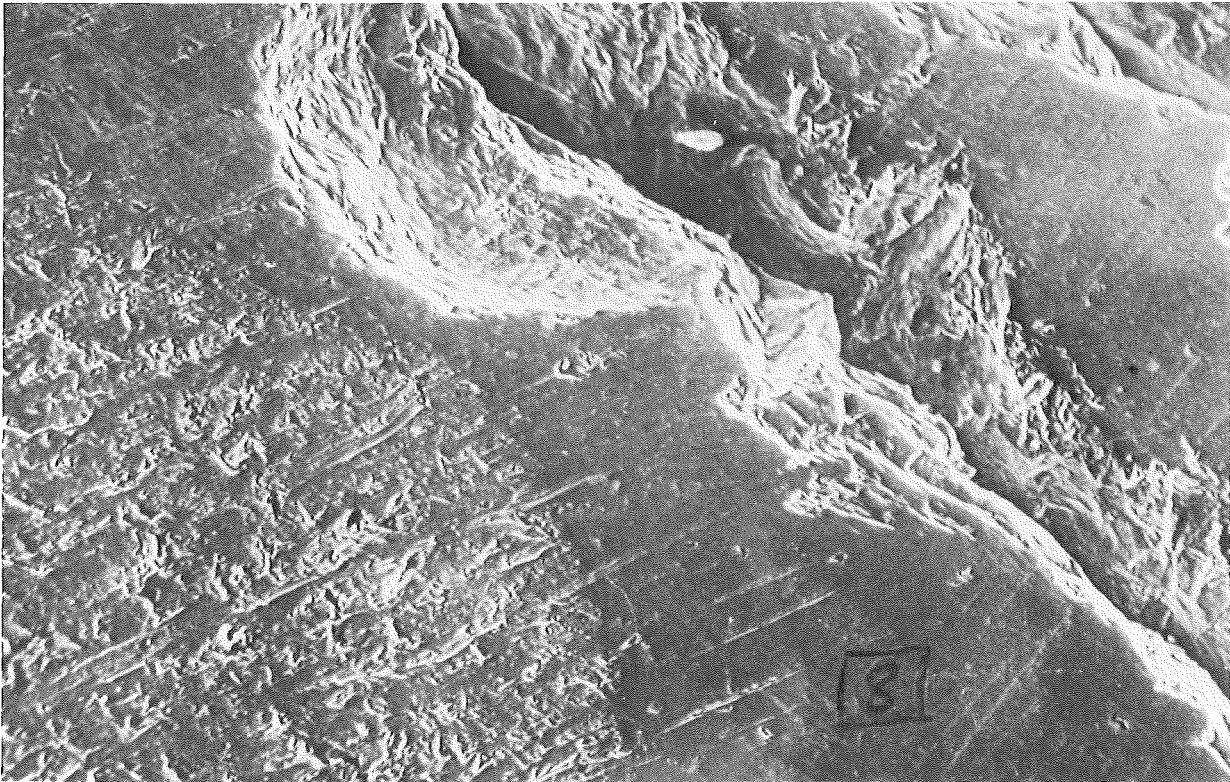


Abb. 8.2: Probe 28; Übergangsbereich von der Schmelze mit ca. 50 At.-% Niob (rechte obere Ecke) zum reinen Niob (links unten). Die dunkle Zone auf beiden Seiten der Bruchlinie enthält 70 bis 80 At.-% Niob (400 x).

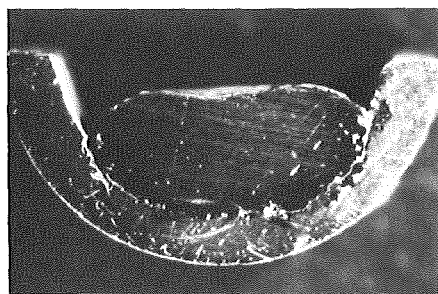


Abb. 8.3: Probe 20 mit unbeschichtetem Niob und flüssigem Stahl nach einer Standzeit von 19 sec. (2 x)

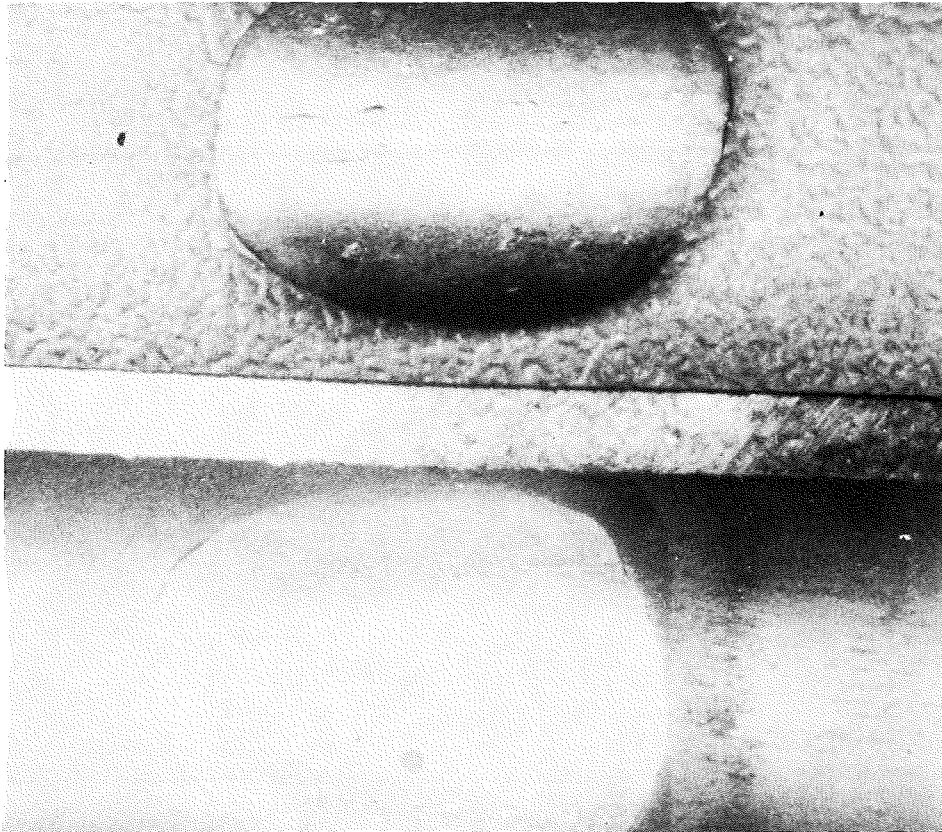
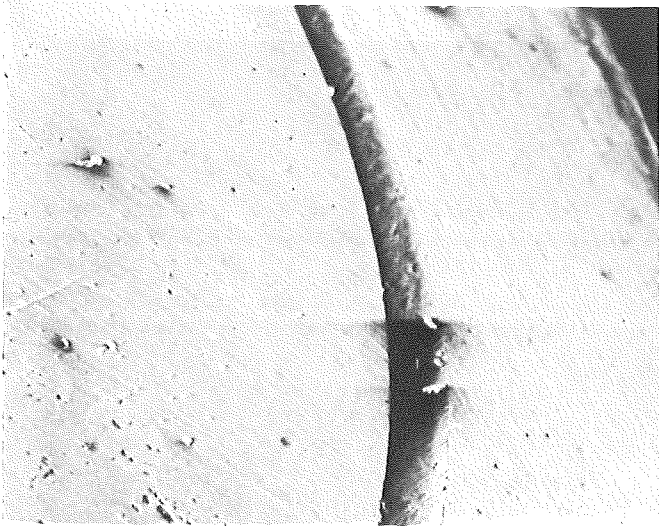


Abb. 8.4: Probe 2 nach dem Erkalten

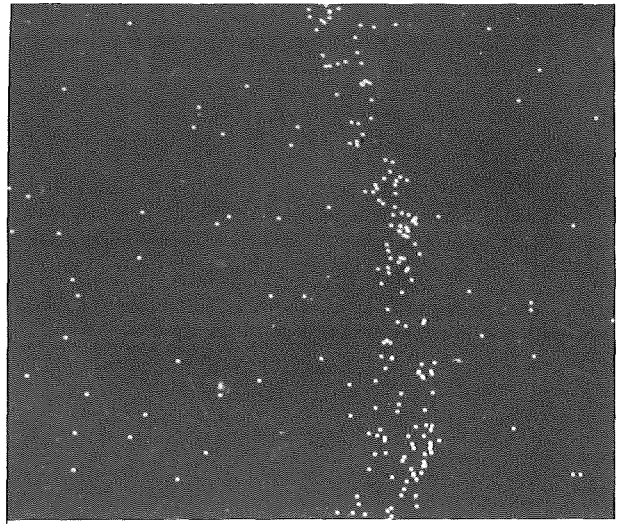
obere Bildhälfte: Stahlteil von der Kontakt-  
seite her gesehen neben dem Rohr

untere Bildhälfte: Kontaktfläche im Inneren der  
Niobhalbschale

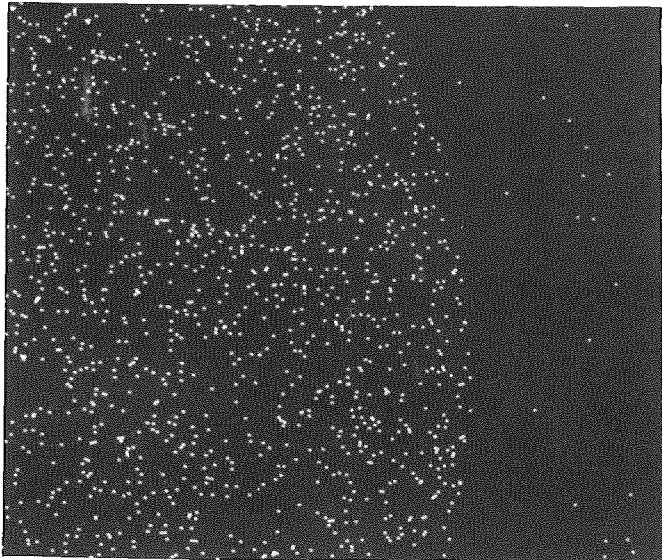
Die beiden Streifen auf den Kontaktflächen  
zeigen lokale Fehler, an denen das Versagen  
der Beschichtung in den Zeitbereich des Ab-  
schaltens der Heizung fällt.



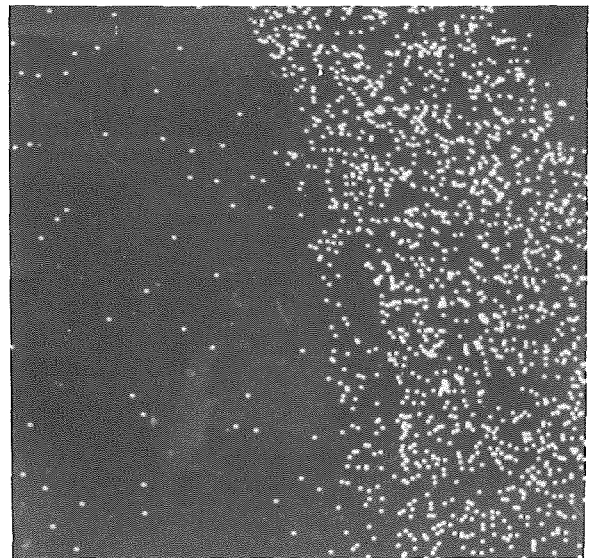
a



b



c



d

Abb. 8.5: Probe Nr. 19 ohne Angriff nach 19 sec bei 1560°C.  
a: Aufnahme mit dem Elektronenmikroskop (25-fache Vergrößerung); links: Stahlschmelzzone; rechts: Niobrohrprobe; Übergang: Querschnitt durch die Beschichtung  
b: Ti-scan; c: Fe-scan; d: Nb-scan jeweils von Aufnahme a.

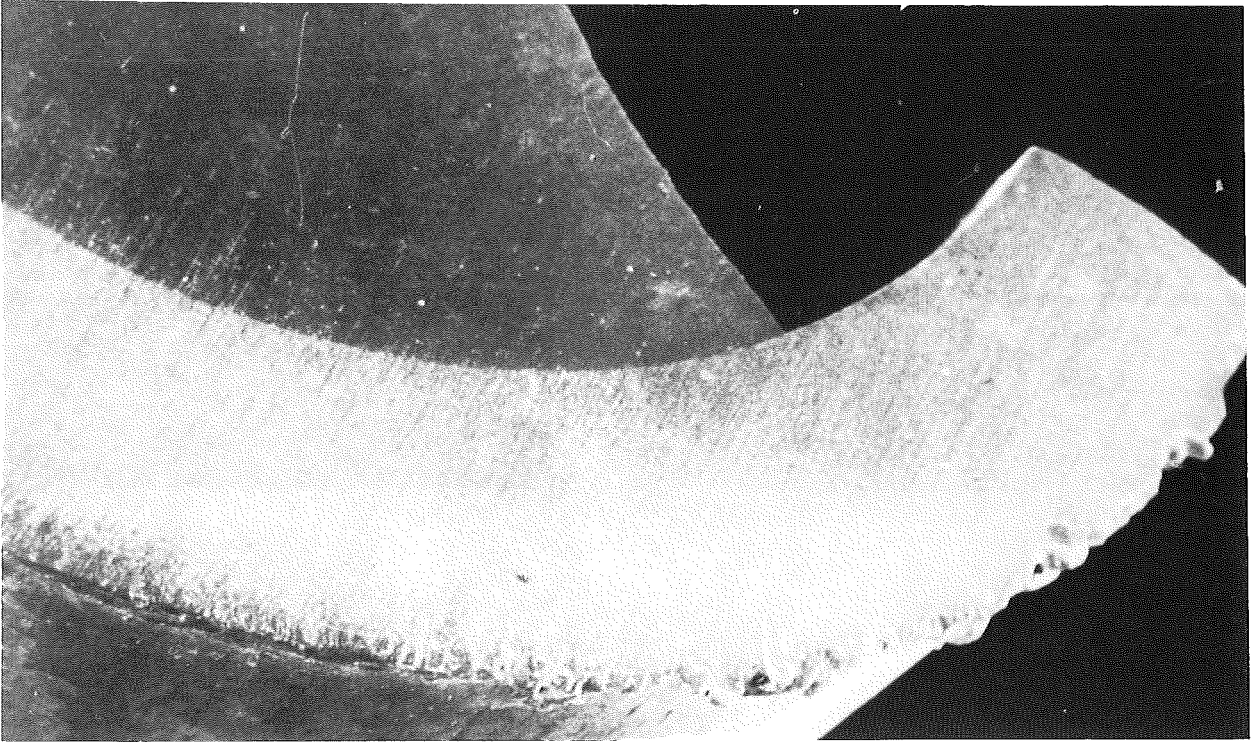


Abb. 8.6: Probe 23; oberer Kontaktbereich; oben Stahl, unten Niobhalbschale (15 fach)

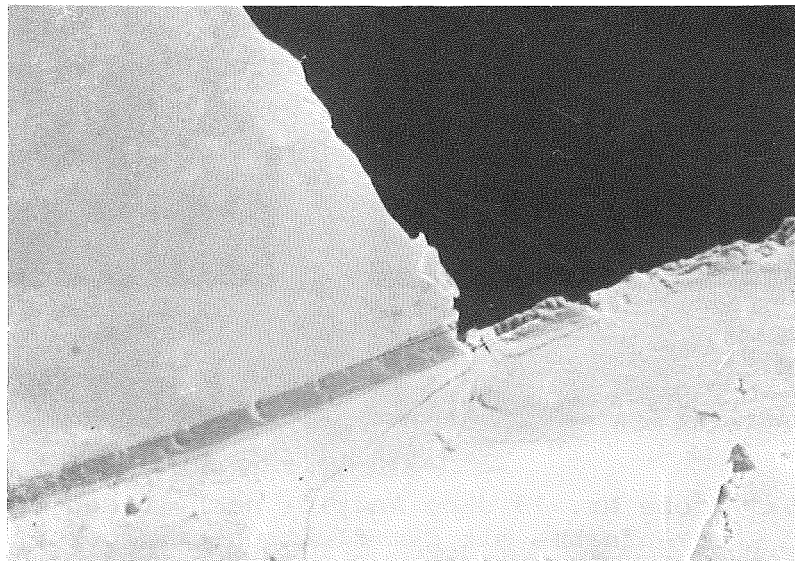
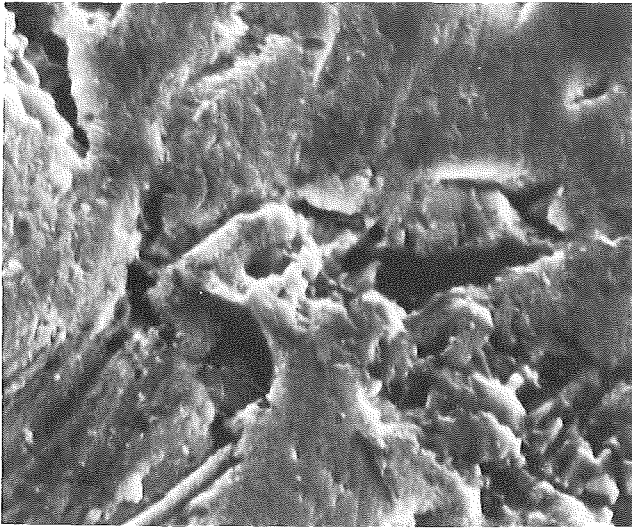


Abb. 8.7: Probe 23; Ausschnitt von Abb. 8.6 mit dem oberen Rand der Schmelze; oben Stahl, unten Niob; der breite dunkle Streifen stellt die Beschichtung dar (720-fach)

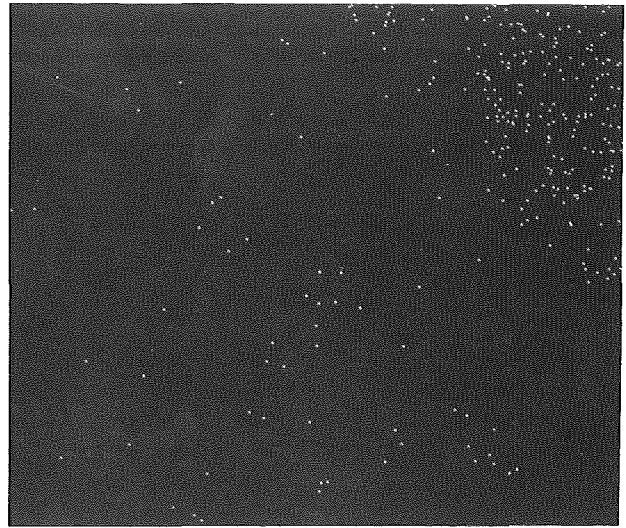




Abb. 8.8: Probe 23; das poröse Band von links oben nach rechts unten entspricht der Schicht im unteren Bereich der Halbschale. Die Schmelze stand hier die volle Testzeit an. (1100 x)



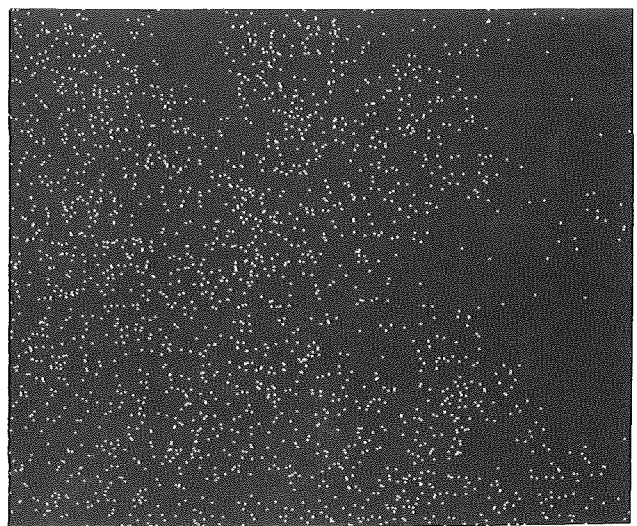
8.9 a



8.9b

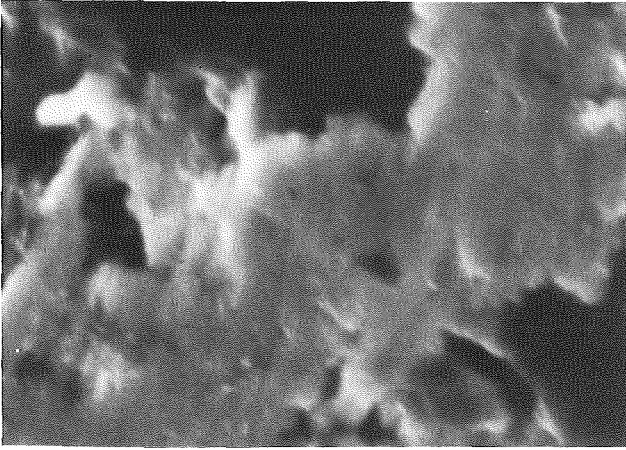


8.9 c



8.9 d

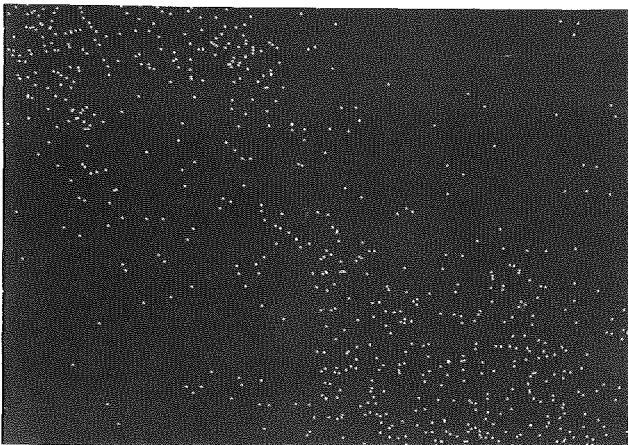
Abb. 8.9: Probe 23; Die Schicht verläuft von rechts unten nach links oben, wobei sie links oben eine Durchdringung aus nahezu reinem Niob enthält. Dies wird durch Scans in 8.9b für Fe, 8.9c für Ti und 8.9d für Nb deutlich. (Niob links unten, Stahl rechts oben; 3760-fach)



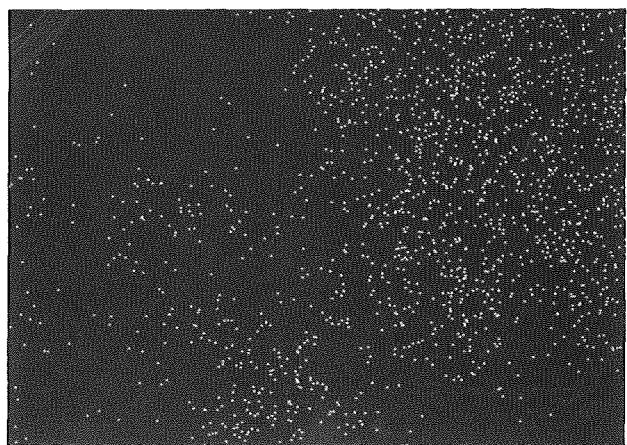
a



b. Fe-scan



c. Ti-scan



d. Nb-scan

Abb. 8.10: Probe 23; Die Schicht verläuft von links oben nach rechts unten und wird durch eine niobreiche Brücke zum Stahl hin unterbrochen; rechts oben Stahlbereich. (7200-fach)



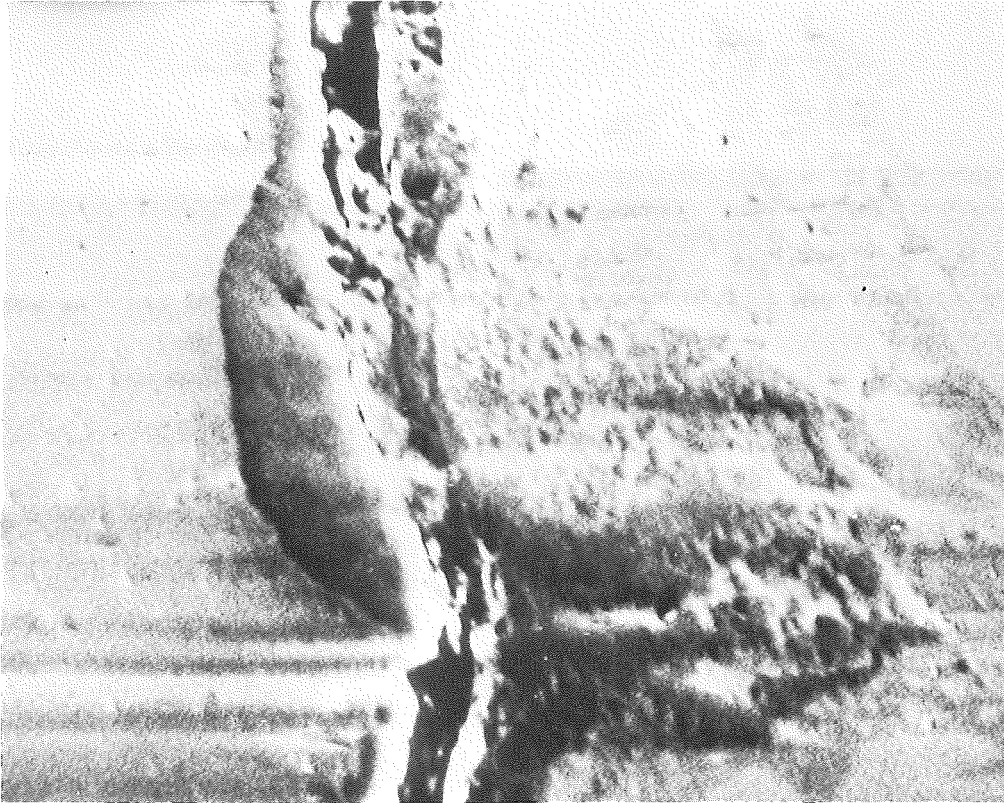


Abb. 8.11: Probe Nr. 30; Durch einen Fehler in der Beschichtung ist Stahl (links) in das Niob (rechts) eingedrungen. (3000 x)

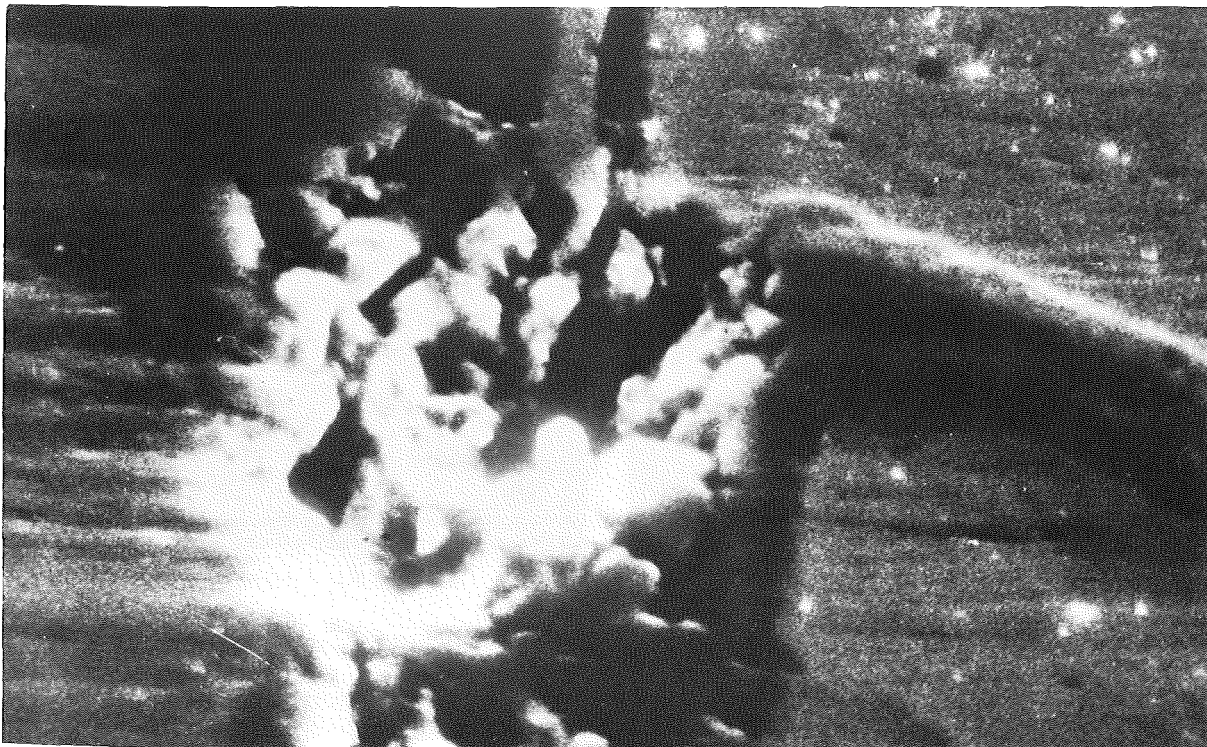


Abb. 8.12: Beschichtungslücke (Probe 30) über einem Rißaustritt. Der Riß ist mit TiN aufgefüllt (links Stahl, rechts Niob). Die Legierungsbildung hat an dieser Stelle jedoch noch nicht eingesetzt. (8000 x)



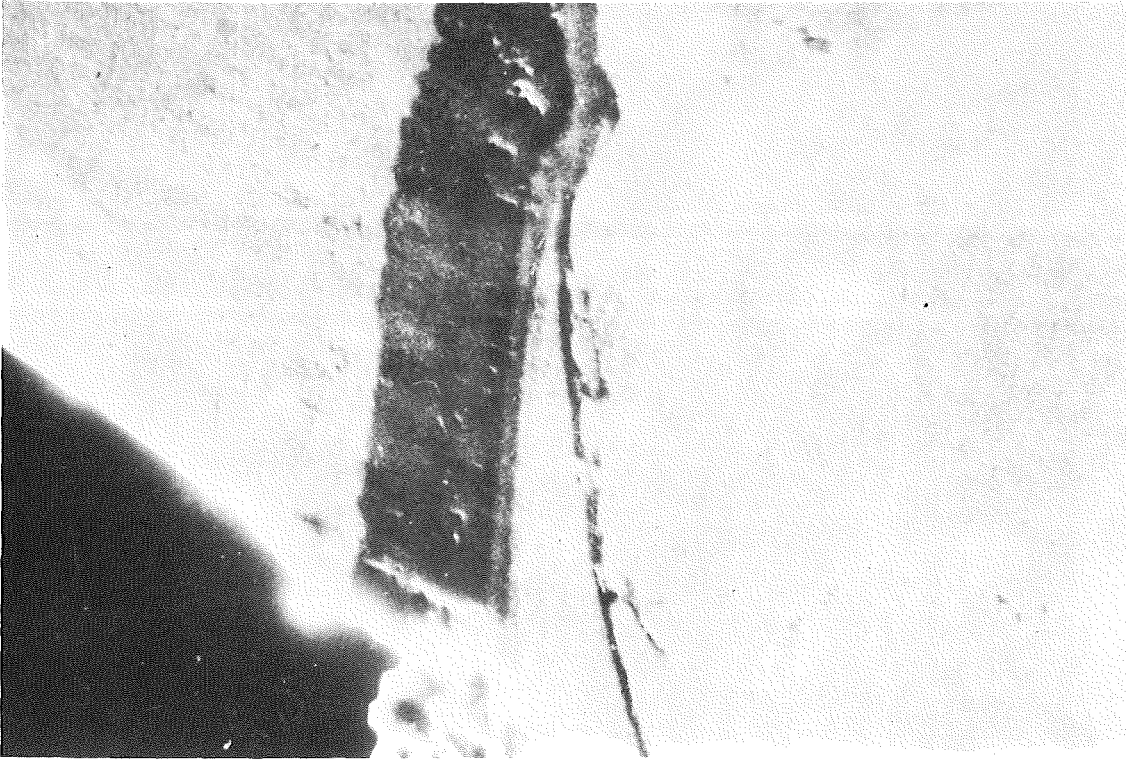


Abb. 8.13: Probe 30; links oben Stahl, rechts unten Niob. Die Probe wurde 7 sec bei  $1660^{\circ}\text{C}$  gehalten, wobei die Zeit zwischen Schmelzpunkt und Abschalten der Heizung 17 sec betrug. (3100 x)

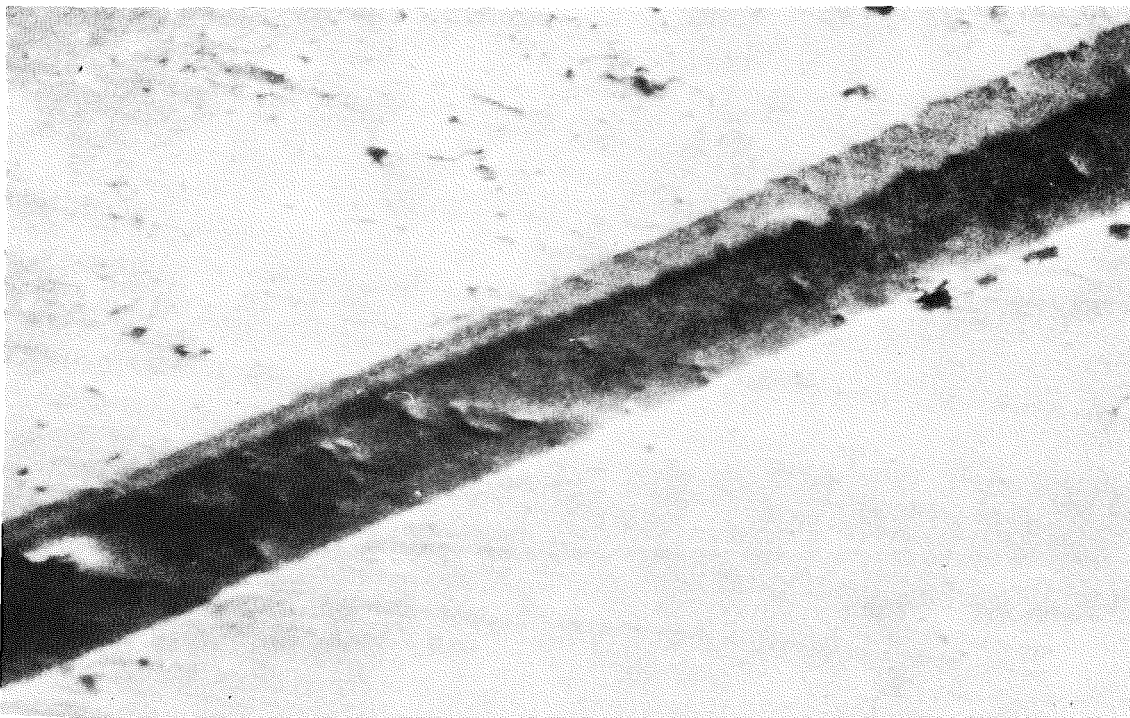


Abb. 8.14: Probe 23; Links Niob, rechts Stahl; die von oben kommende Schuppe wird am Ende bereits von der NbC-Grundschrift vollständig abgedeckt (3300 x)

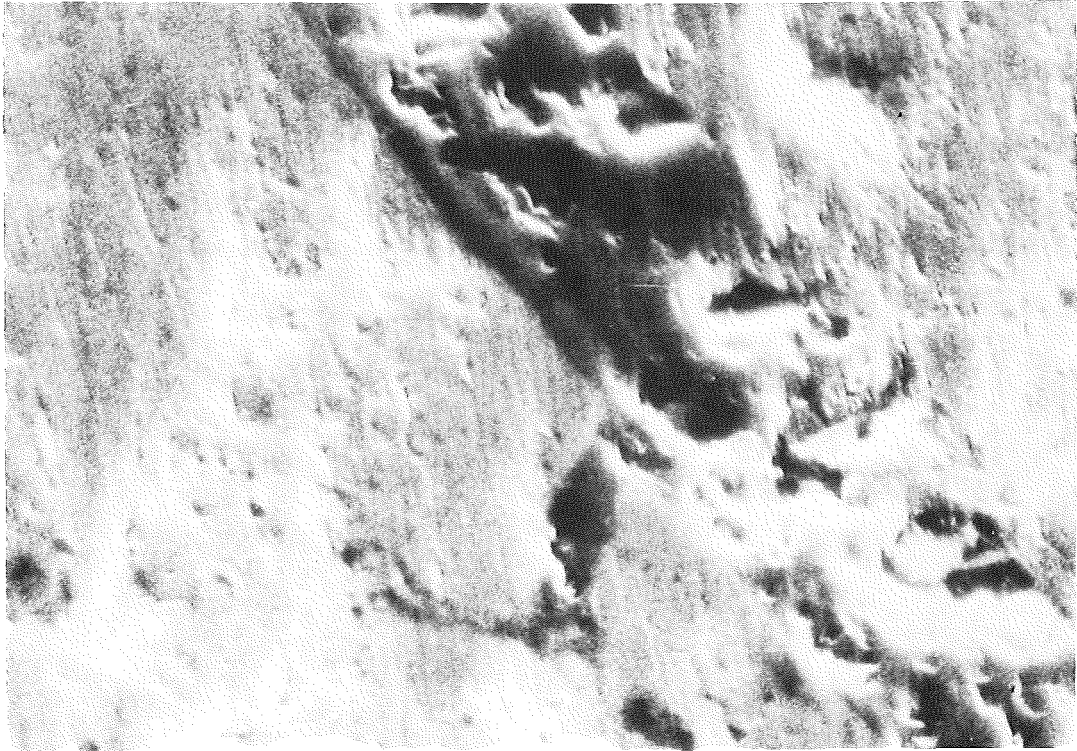


Abb. 8.15: Probe 23; Ein gut überdeckter und durch TiN ausgefüllter Riß im Niobsubstrat hat keinen Einfluß auf die Lebensdauer der Beschichtung. (Niob links, 4460-fach)

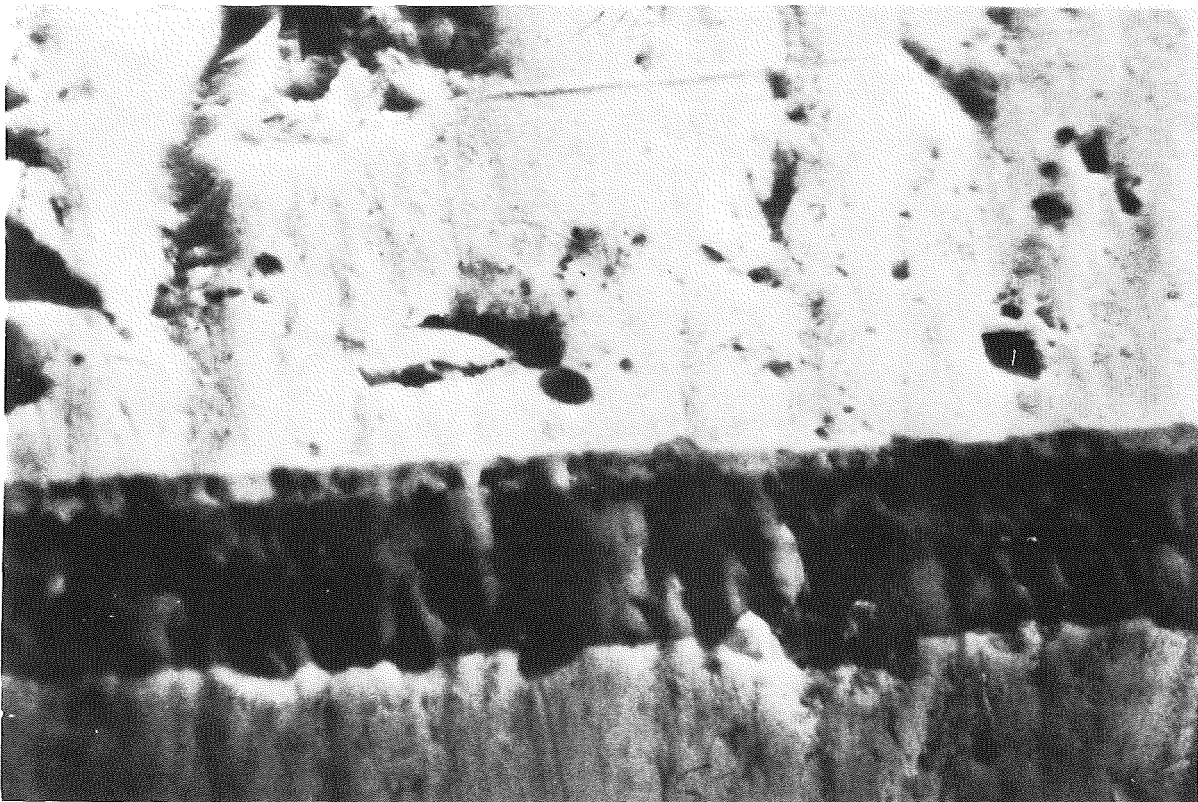


Abb. 8.16: Probe 23; Die Gesamtschicht beginnt sich aufzulockern. Das dunkle Band ist die Schicht. Die Linie mit abgestuftem Grauton zum Niob hin gibt die NbC-Schicht wieder. (Probe 23, 2400-fach)



Abb. 8.17: Probe 29; rechts oben Stahl, links unten Niob.  
Die stark zersetzte Schicht verhindert noch den  
Kontakt zwischen Stahl und Niob (4440-fach)

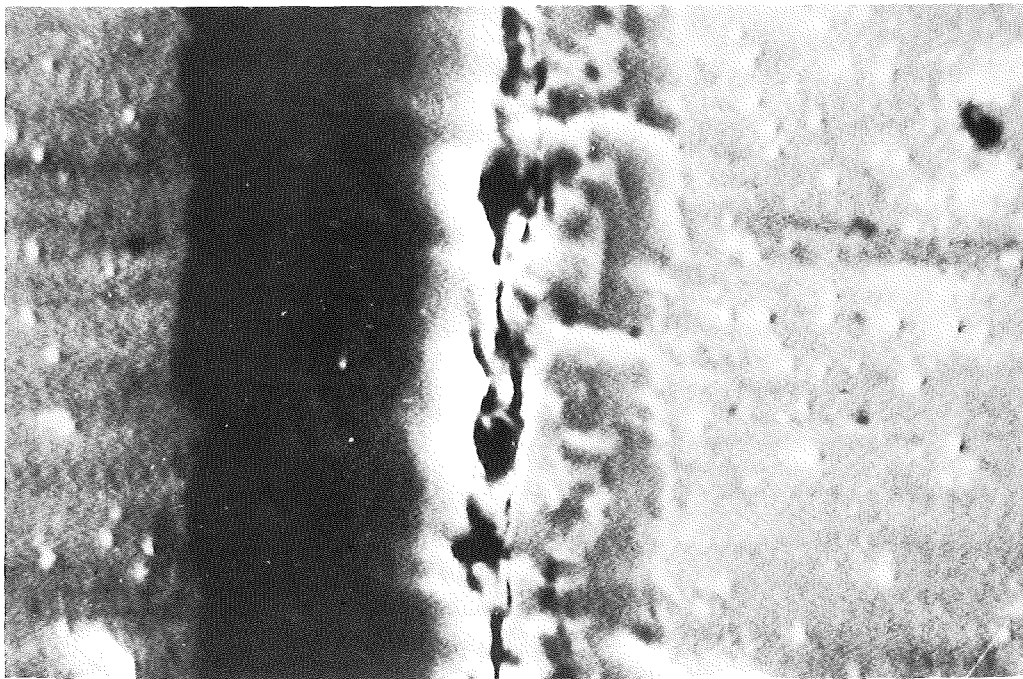


Abb. 8.18: Probe 30; rechts Niob, links Stahl; (5200-fach)



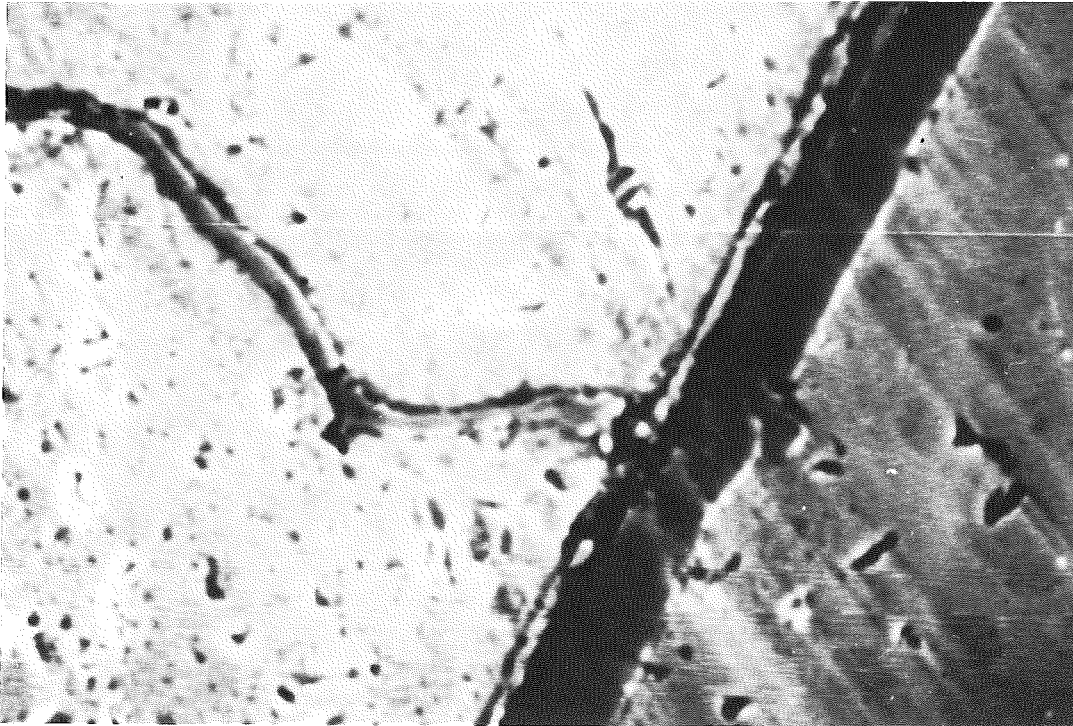


Abb. 8.19: Probe 30; links Niob; rechts Stahl; Ein breiter RiB im Substrat setzt sich durch die geteilte Schicht fort (1520-fach)

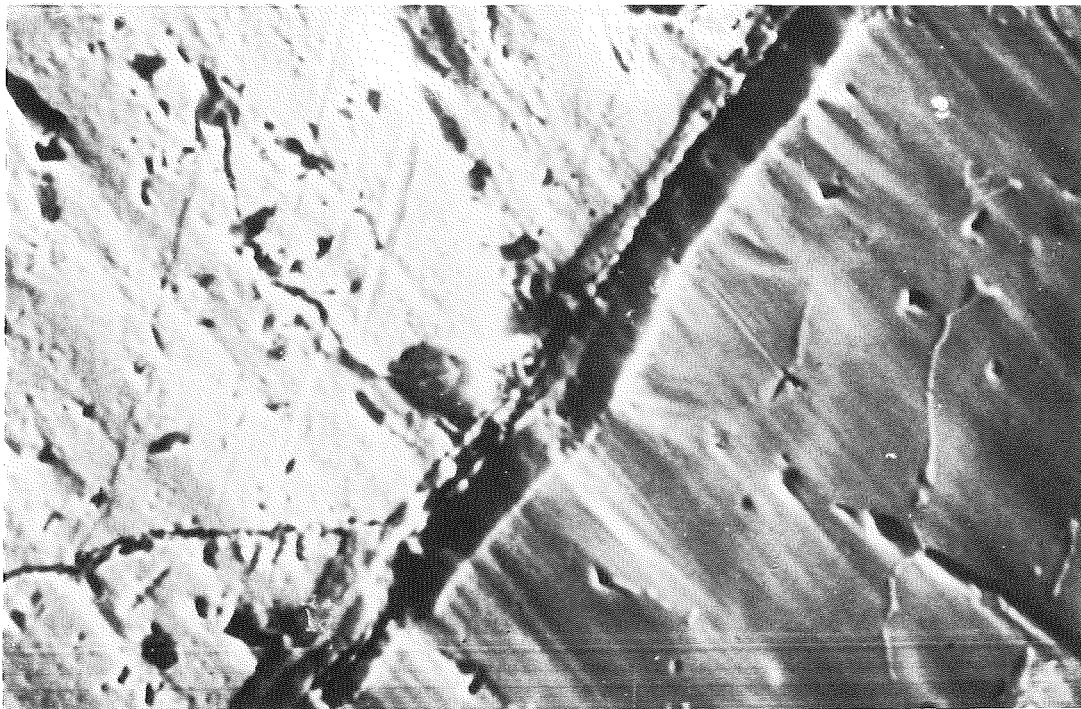


Abb. 8.20: Probe 30; links Niob; rechts Stahl; Der schmale RiB im Substrat wird auch von der geteilten Schicht überdeckt. (1200-fach)

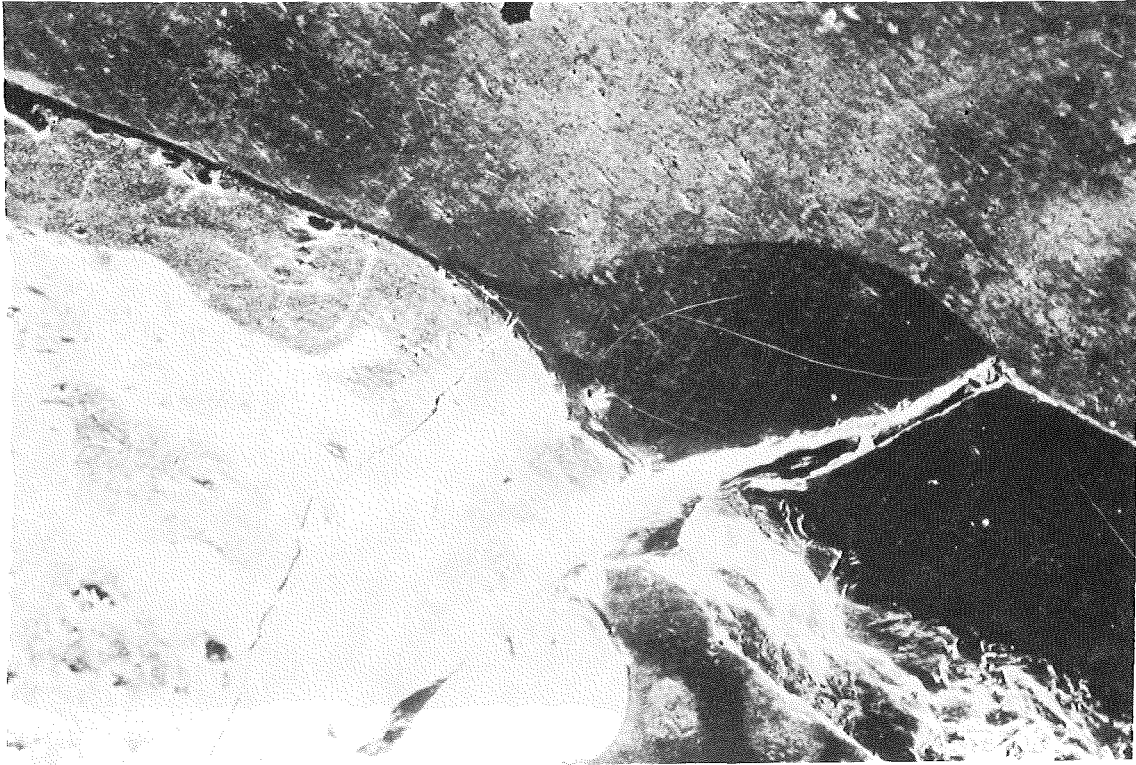
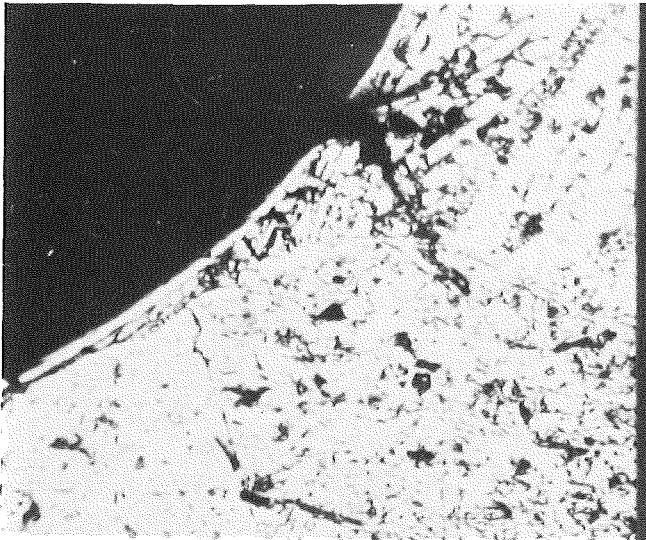
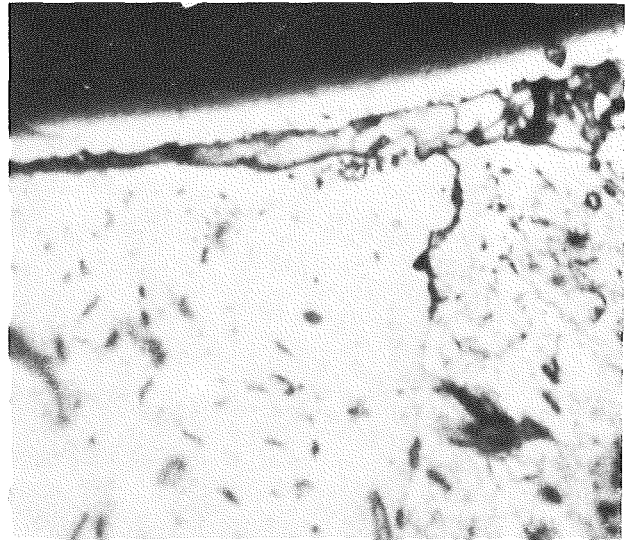


Abb. 8.21: Probe 8; oben Niob; die helle Fläche links unten stellt die Schicht dar; von rechts kommend die Stahlschmelze, (160-fach)



a



b

Abb. 8.22: Probe 7; unten Niob, zwischen Schicht und Niob die Stahlschmelze. (8.22a: 360-fach; 8.22b: 860-fach)

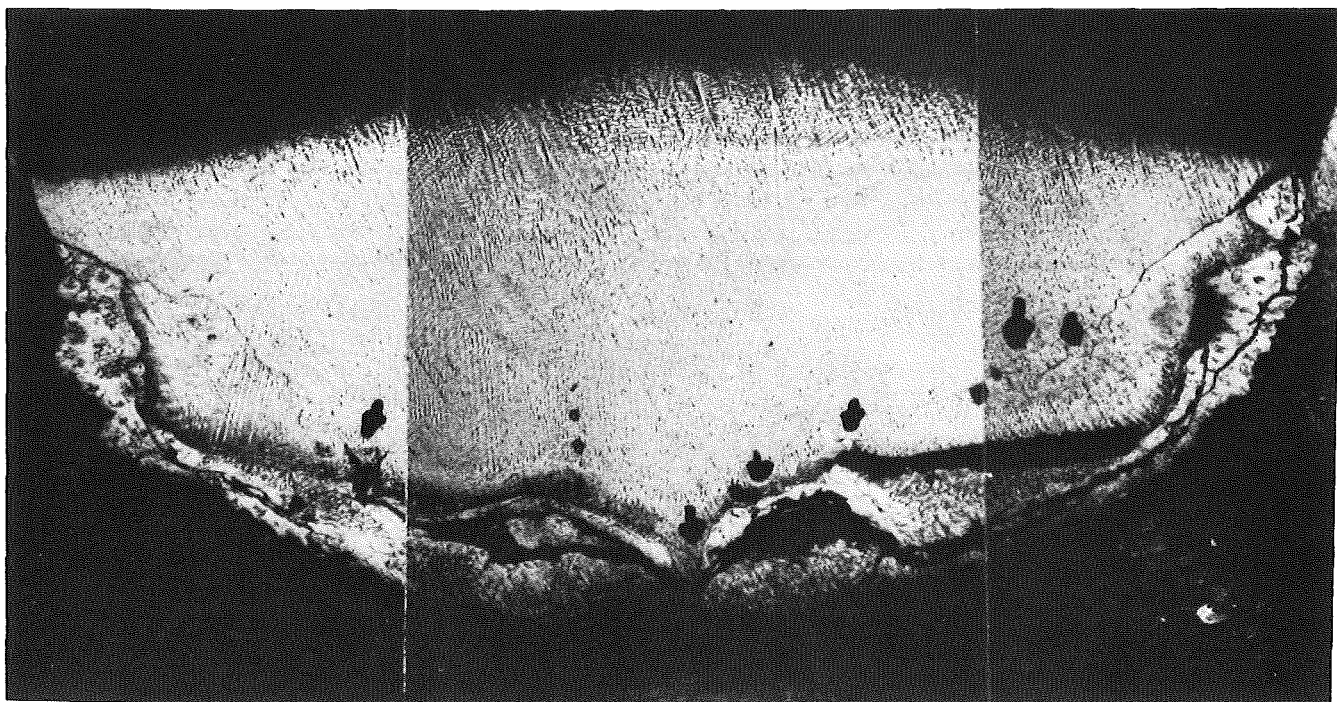


Abb. 8.23: Probe 32; unten Niobhalbschale, oben  
Stahlschmelze; die Schicht ist an den  
markierten Stellen unterbrochen. (16 x)



Abb. 8.24: Probe 31; Schichtreste im Schmelzenbereich (400 x)



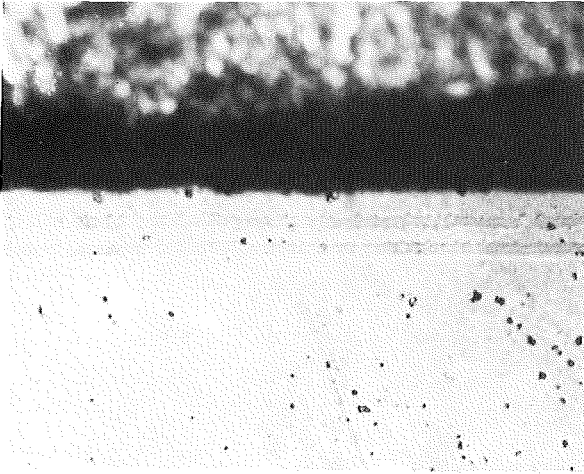


Abb. 8.25: Schichttyp 3. Probe 30  
(unten Niob) (860 x)

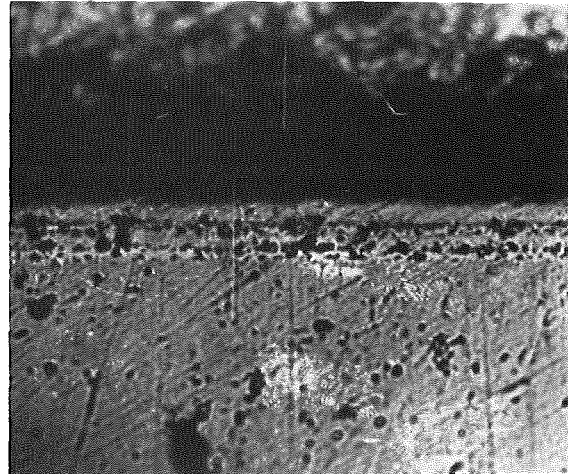


Abb. 8.26: Schichttyp 3.  
Probe 26 (860 x)

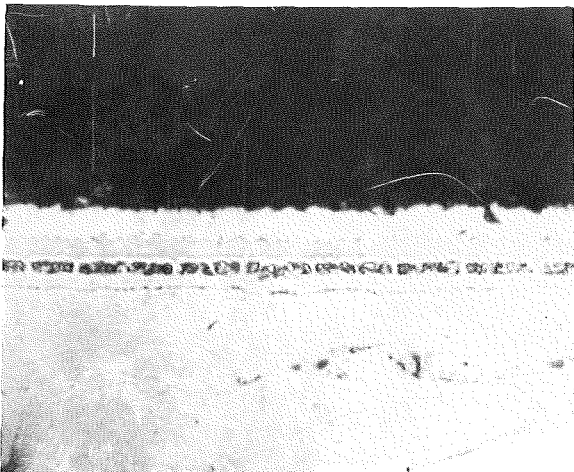


Abb. 8.27: Schichttyp 1, Probe 2  
(860 x)

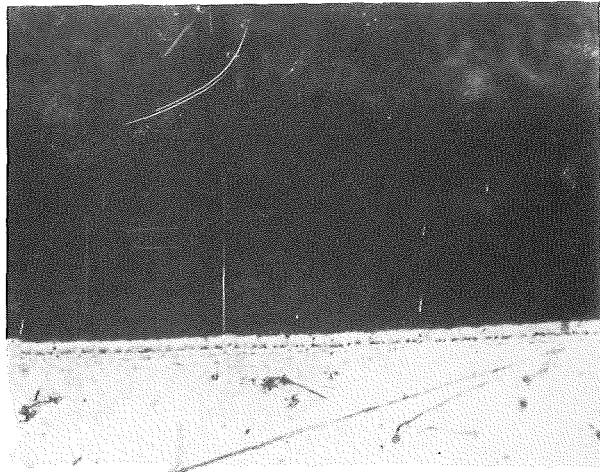


Abb. 8.28: Schichttyp 1  
Probe 13 (430 x)

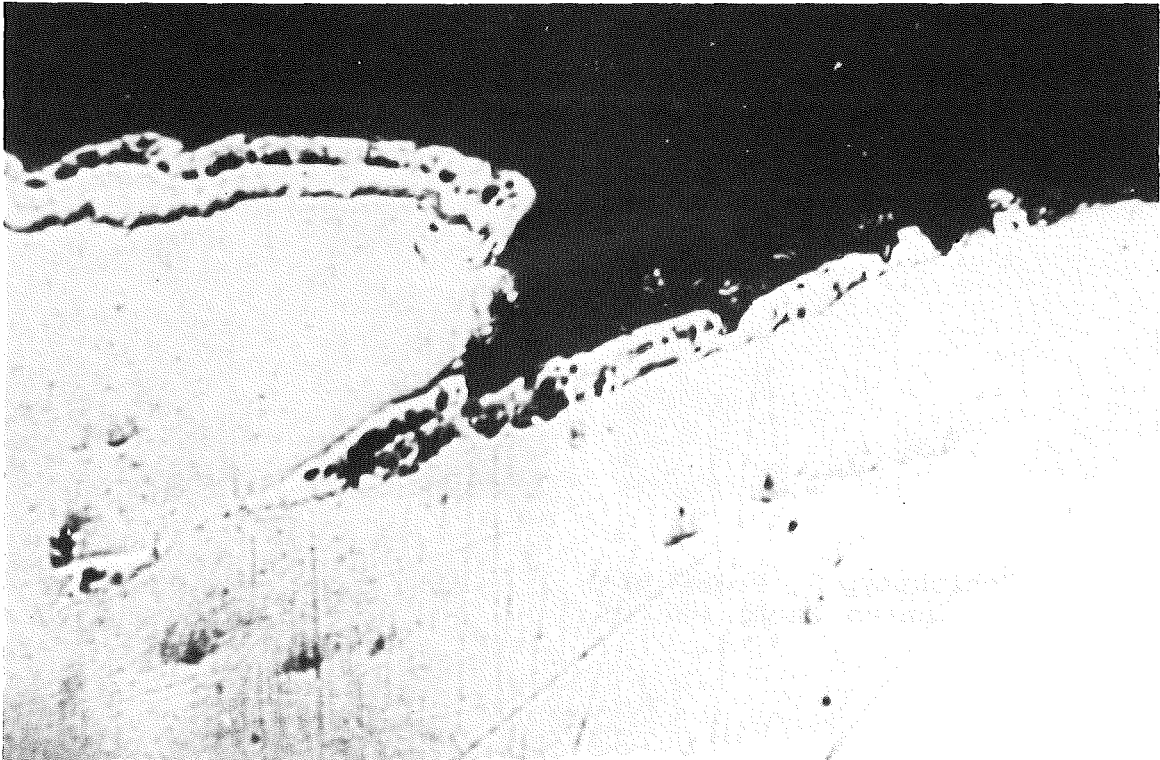
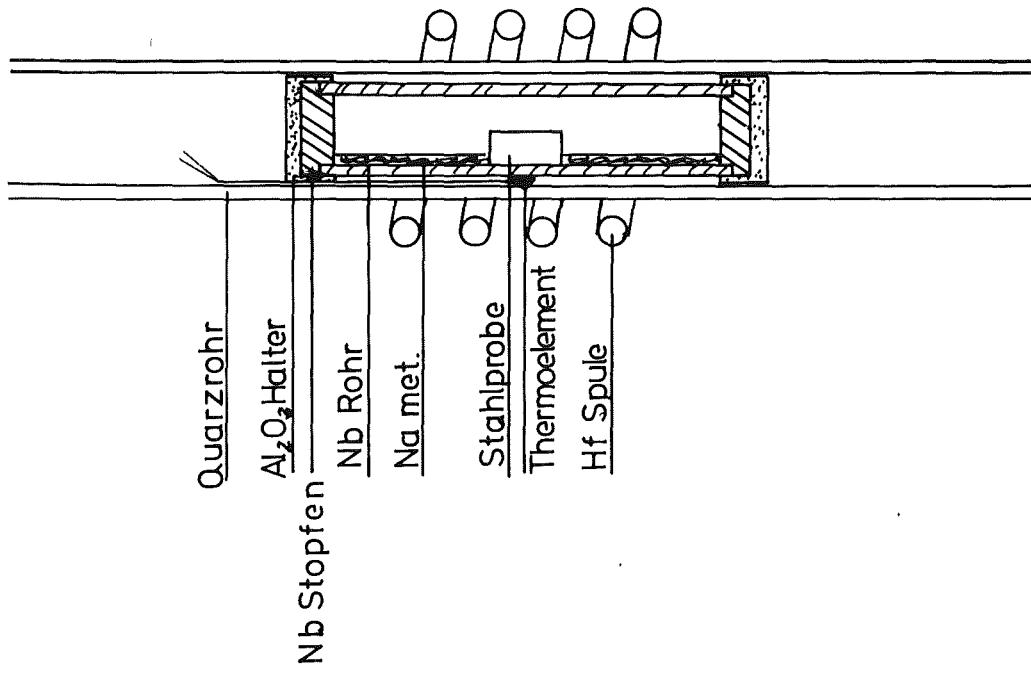


Abb. 8.29: Schichttyp 2, Probe 5  
(unten Niob) (1600 x)





9.1 Skizze des Probenhalters für die Natriumtests

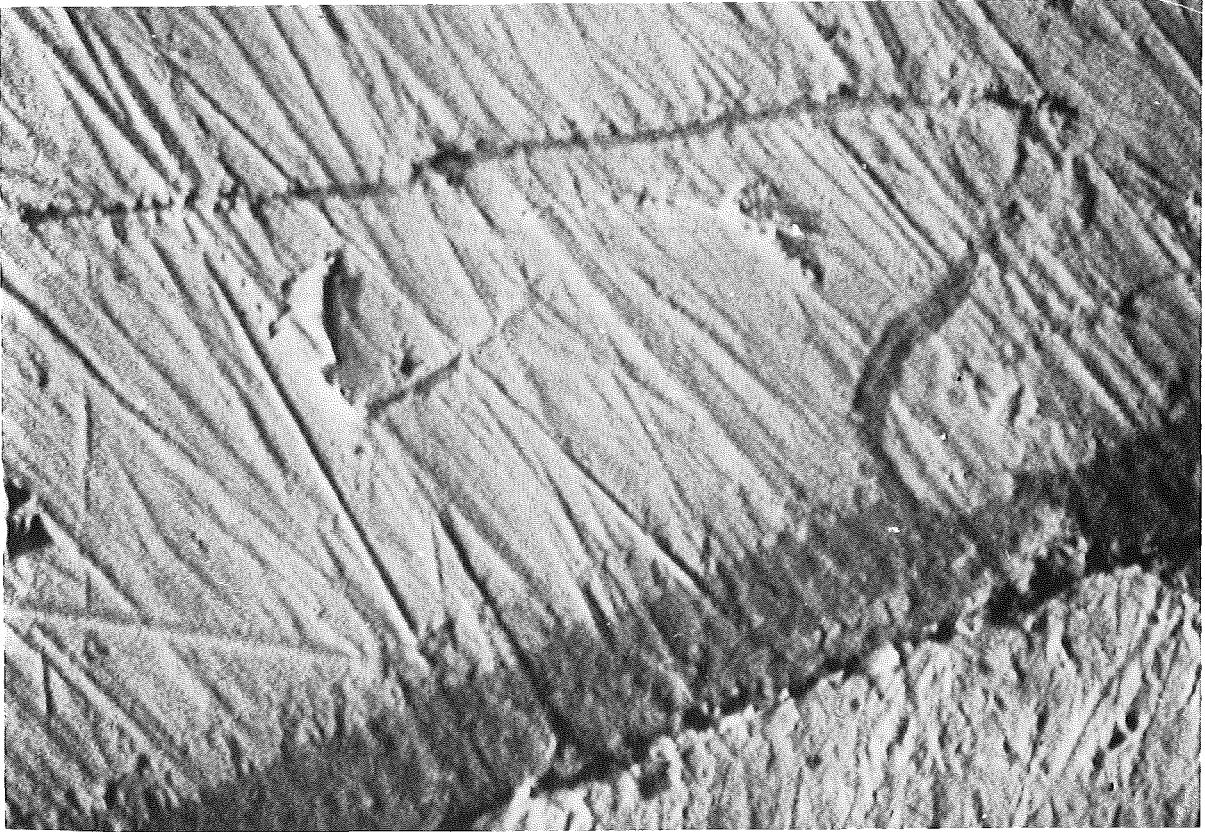


Abb. 9.2 Schichttyp 1 nach dem Na-Test bei 500°C (3300 x)

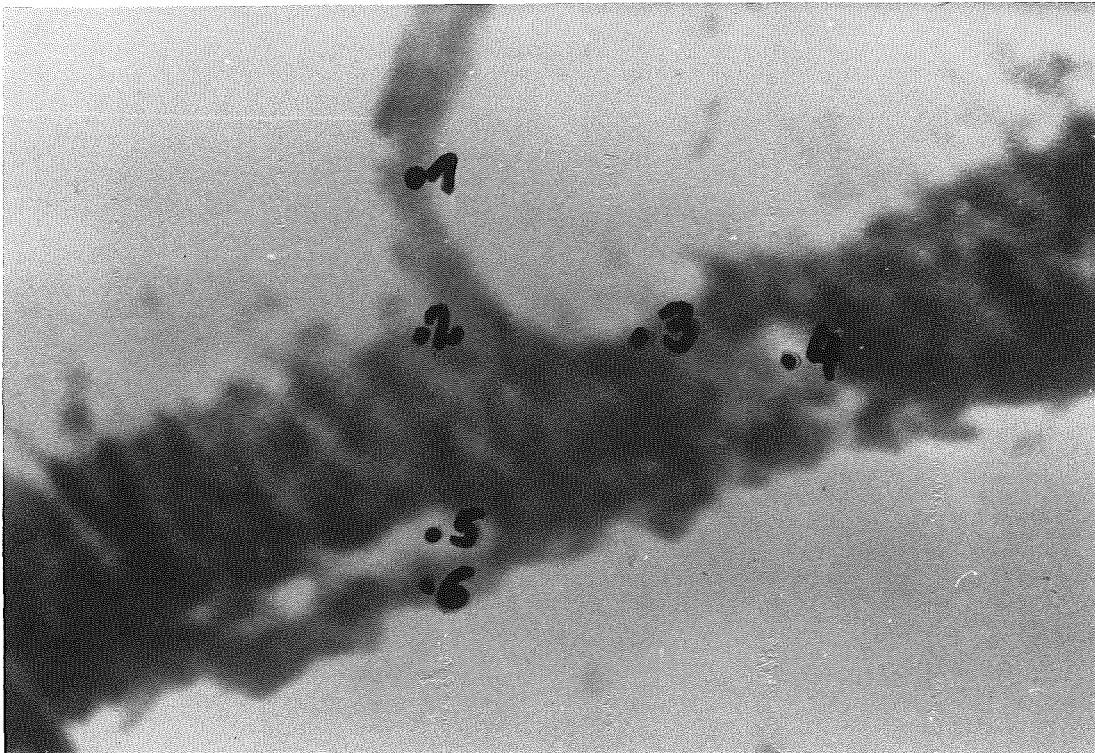


Abb. 9.3 Schichttyp 1; Vergrößerung des Rißaustritts von Abb. 9.2. Die hellen Punkte 4 und 5 sind oxidischer Natur. Nur an Punkt 5 findet sich Natrium. (4500 x)

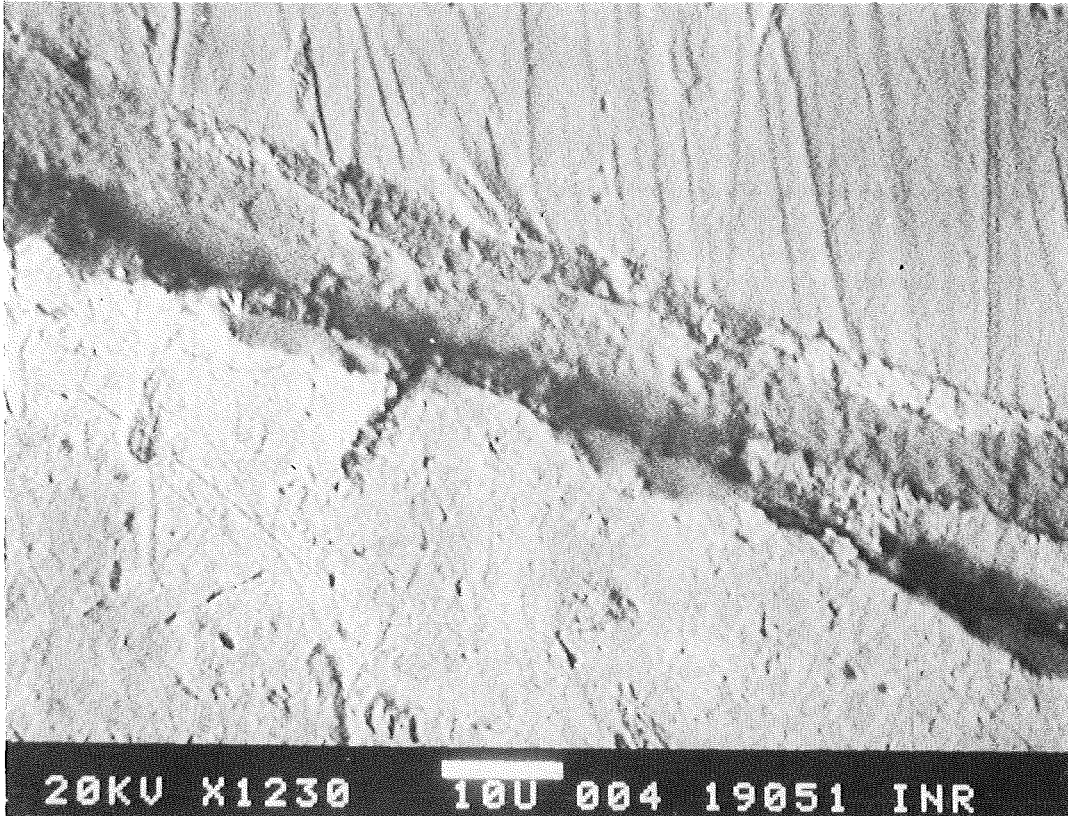


Abb. 9.4: Schichttyp 2; (oben Niob, unten Einbettmasse), REM. 1230 x

Das durchgehende graue Band enthält in der Metallphase nur Ti. Zwischen diesem und dem Niobbasismaterial befindet sich NbC. Natrium ist sowohl über der Schicht als auch an den Durchbrüchen durch das TiN zu finden.

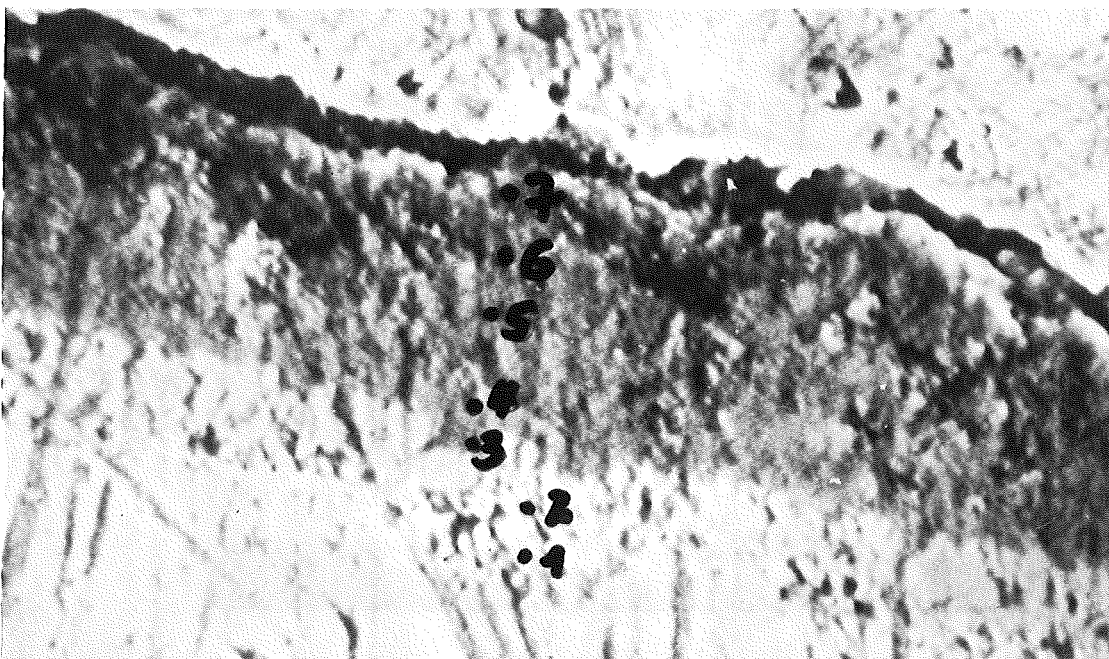


Abb. 9.5: Schichttyp 3; unten Niob; nur an Punkt 7 läßt sich Natrium nachweisen. Das dunkle Band besteht aus TiN und TiC. Zwischen dem reinen Niob und der TiN/C Schicht ist das NbC deutlich erkennbar.



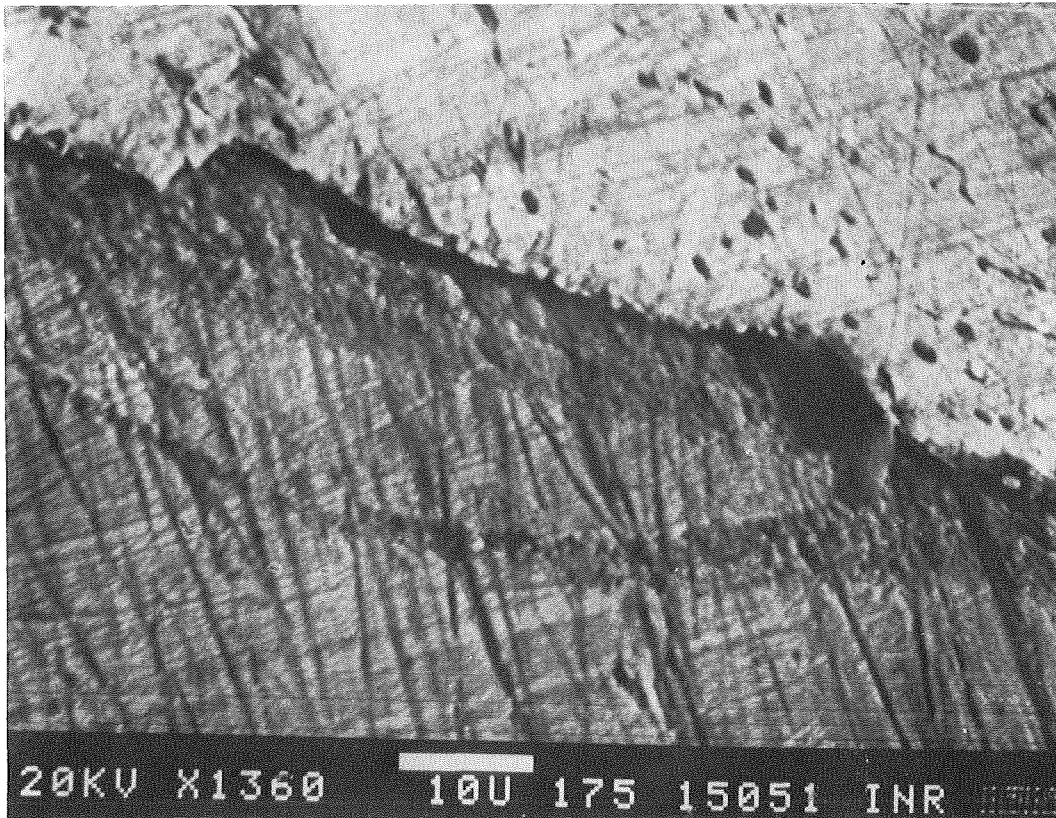


Abb. 9.6: Schichttyp 3; mit TiN ausgefüllter Riß mit der typischen Struktur eines Schuppenendes, REM. 1360 x

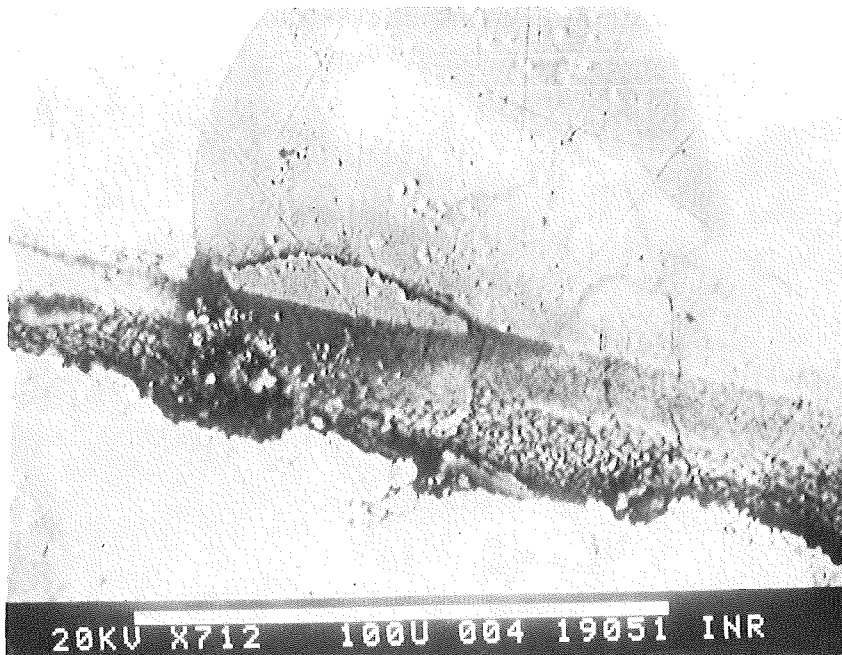


Abb. 9.7: Schichttyp 3: Schuppenende, das einen durch die Beschichtung führenden Riß bewirkte, (der runde Flecken ist durch ein Lösungsmittel beim Reinigen entstanden) REM. 712 x.