



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5779

**Untersuchung zur Beschichtung von MANET II-Stahl mit Aluminium nach dem Tauchbeschichtungsverfahren und anschließender Oxidation der aufgetragenen Aluminiumschicht mittels verschiedener Verfahren**

**O. Wedemeyer**

Institut für Materialforschung

Juni 1996

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5779**

**Untersuchung zur Beschichtung von MANET II-Stahl mit  
Aluminium nach dem Tauchbeschichtungsverfahren und  
anschließender Oxidation der aufgebracht  
Aluminiumschicht mittels verschiedener Verfahren**

**Olaf Wedemeyer**  
**Institut für Materialforschung**

Von der Fachhochschule Aalen, Fachbereich Oberflächentechnik/Werkstoffkunde  
genehmigte Diplomarbeit

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1996**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

## **Zusammenfassung**

Proben des Stahls MANET II wurden durch ein Schmelztauchverfahren mit Aluminiumlegierungen beschichtet, wobei sich an der Grenzfläche intermetallische Phasen gebildet haben. Proben, die mit siliziumhaltigen Legierungen beschichtet wurden, zeigten eine dünne und unverletzte Verbindungsschicht zwischen der Aluminiumlegierung und dem Stahl. Die Oberflächenoxidation führte nach unterschiedlichen Verfahren bei allen Proben zu Oxidschichten, die von Poren durchsetzt waren und unterschiedliche Isolationseigenschaften aufwiesen.

## **Experiment with Hot-Dip Aluminised (HDA) SS MANET II and Oxidation of the coatings by Several Methods**

### **Abstract**

Samples of SS MANET II were coated with alloys of aluminium by a hot-dip method, whereas intermetallic phases were formed at the interface. Coatings with silicon containing alloys showed thin and compact layers at the boundary zone of the steel and the aluminium alloys. The oxidation of the surface led with different oxidation methods at all samples to oxide layers that were porous pointing-out different insulation properties.

# Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	2
2.1 Ausgangsmaterial/Probenvorbereitung	2
2.1.1 MANET II - Stahl	2
2.1.2 Tauchbeschichtung mit verschiedenen Aluminiumschmelzen	3
2.1.3 Passivschichten	5
2.2 Tauchversuche	5
2.2.1 Verschiedene Aluminiumschmelzen	5
2.2.2 Tauchen mit Flußmitteln	6
2.2.3 Tauchen unter einer Salzschnelze	7
2.2.4 Oberflächenbehandlung in flüssigem Natrium	8
2.3 Oxidation	8
2.3.1 Oxidation durch Hochtemperaturbehandlung	9
2.3.2 Elektrochemische Oxidation	9
2.3.3 Oxidation in Wasser	9
3. Ergebnisse	11
3.1 Getauchte Proben	11
3.1.1 Verschiedene Aluminiumschmelzen	11
3.1.2 Proben mit Flußmitteln	16
3.1.3 Proben unter Salzschnelze	16
3.1.4 Proben nach Natrium-Behandlung	16
3.2 Oxidierte Proben	16
3.2.1 Proben nach HT-Oxidation	16
3.2.2 Proben nach elektrochemischer Oxidation	18
3.2.3 In Wasser oxidierte Proben	20
4. Diskussion	21
5. Zusammenfassung	23
6. Literatur	24
7. Anhang	25

---

# 1 Einleitung

In den zukünftigen Kernfusionsanlagen soll die Energieerzeugung durch Kernverschmelzung von Deuterium und Tritium erfolgen:  ${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} + 17,01 \text{ MeV}$  [1]

Die hierzu erforderlichen Mengen an Deuterium stehen als Energieresource z.B. im Meerwasser unmittelbar zur Verfügung. Tritium dagegen ist auf der Erdoberfläche so gut wie nicht vorhanden. Daher soll in sogenannten Blankets das Tritium erzeugt werden. Hierzu eignet sich besonders gut die  $\text{Li}(n,\alpha)$  - Reaktion, wobei das Element Lithium durch Neutroneneinfang in Tritium und Helium gespalten wird:  ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He} + 4,78 \text{ Me}$  [2]

Solche Blanketsysteme sollen als "Inboard-" und "Outboard - Blanket" in der Gesamtanlage eines Fusionsreaktor mit der Bezeichnung TOKAMAK integriert werden [3,4]. Lithium steht auf der Erdoberfläche nach eingehenden Untersuchungen auch für den technologischen Einsatz zur Verfügung. So sind z.B. die umfangreichen Eukreptitlagerstätten ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) der südamerikanischen Andenregion bisher kaum erschlossen worden.

In Europa werden zwei unterschiedliche Blanketlinien entwickelt: Die Flüssigmetall - Blanket - Linie und die Feststoff - Blanket - Linie. Beim Flüssigmetall - Blanket wird das Lithium in Form der eutektischen Legierung Pb-17Li eingesetzt [5]. Bei den zwei Feststoffblankets soll entweder  $\text{LiAlO}_2$  oder  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  als Brutstoffkeramik eingesetzt werden. Bei dem Flüssigmetall-Konzept gibt es ein Verfahren, bei dem mit Wasser gekühlt wird (water-cooled). Bei dem im Forschungszentrum entwickeltem Konzept dient Pb-17Li direkt als Kühlmittel (self-cooled). Das Flüssigmetall soll dabei mit hoher Geschwindigkeit umgepumpt werden, damit ein guter Wärmeaustausch gewährleistet wird. Dabei treten magneto-hydro-dynamische Effekte (MHD) auf, die einen störenden Einfluß auf die Anlage haben. Aus diesem Grund soll das Flüssigmetall - Blanket elektrisch isoliert werden. Hierzu wird die Beschichtung des als Rohrleitungssystem verwendeten Stahls mit Aluminiumoxid entwickelt. Als Konstruktionswerkstoff für das Rohrleitungssystem ist der martensitische Stahl MANET II (MArtensitischer Stahl für Next European Torus, Werkstoffnummer: 1.4914, x 18 CrMoVNb 12 1) vorgesehen, der speziell für hohe Bestrahlungsdosen entwickelt worden ist. Der MANET II - Stahl zeichnet sich dadurch aus, daß er einen besonders niedrigen Einfangquerschnitt für Neutronen hat und somit das Auftreten größerer Mengen von aktiviertem Konstruktionsbestandteilen des TOKAMAK vermieden werden kann. Ein direktes Aufbringen von Aluminiumoxid auf den MANET II - Stahl ist z.B. durch das Plasmaspritzverfahren [6] möglich. Da sich die Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Aluminiumoxid sehr unterscheiden, und bei einem raschen Temperaturwechsel Risse auftreten können, soll der Stahl zuerst mit Aluminium beschichtet werden, welches anschließend oxidiert wird. Die Oxidschicht auf dem MANET - Stahl soll selbstheilend sein, d.h. wenn sie verletzt wird, soll die darunterliegende Aluminiumlegierung mit Sauerstoff aus dem Pb-17Li reagieren und erneut Aluminiumoxid bilden [7].

Es soll nun untersucht werden, wie sich MANET II - Stahl mit verschiedenen Aluminiumlegierungen beschichten läßt und wie diese Schichten oxidiert werden können, so daß eine geschlossene isolierende Aluminiumoxidschicht entsteht. Der Stahl soll durch Tauchen in flüssige Aluminiumschmelzen beschichtet werden (Hot-Dip-Verfahren)[8]. Für die Oxidation der aufgebrachten Schichten erscheint eine Hochtemperaturbehandlung an Luft geeignet. Auch eine elektrochemische Anodisation [9] der Aluminiumoberfläche könnte eine dichte homogene Oxidschicht erbringen, die zudem noch isolierende Eigenschaften besitzt.



---

## 2 Experimentelles

### 2.1 Ausgangsmaterial / Probenvorbereitung

#### 2.1.1 MANET II - Stahl

Bei dem zu beschichtenden Stahl handelte es sich um einen martensitischen Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4914, x18CrMoVNb 12 1.

Tabelle: 1

Chemische Zusammensetzung des MANET - Stahles in Massen-Prozent der Firma Saarstahl AG, Völklingen

Charge	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Nb
50806	0,10	0,18	0,76	0,0004	0,005	10,37	0,65	0,58	0,21	0,16

Co	Zr	Cu	B / ppm	Al / ppm	N / ppm
0,005	0,008	0,01	75	70	320

Aus MANET II - Stahlblech der Dicke 1 mm wurden für die Schmelzen 1-4 Blechstreifen mit den Maßen 50 mm x 15 mm hergestellt. Die eingesetzten Proben für die Schmelzen 5-8 hatten die Abmessungen 50 mm x 15 mm und eine Dicke von 1,5 mm. Die herstellungsbedingte Walzhaut auf dem Stahl konnte durch Sandstrahlen entfernt werden. Die Blechproben wurden unter Vakuum wie folgt wärmebehandelt: 960 °C / 2 h, 1075 °C / 30 min, 750 °C / 2 h. Diese Wärmebehandlung entspricht der üblichen Vergütungsbehandlung des Stahles Lit.[10]. Bei den Proben, die nach dem Tauchaluminieren bei hoher Temperatur oxidiert werden sollten, wurde die letzte Stufe der Wärmebehandlung (750 °C, 2 h) nicht sofort durchgeführt, sondern im Anschluß an die Hochtemperaturoxidation. Nach der Wärmebehandlung und einer Entfettungsbehandlung im Ultraschallbad mit Aceton der Firma E. Merck, Darmstadt kamen die Stahlblechproben zur Tauchbeschichtung in eine Handschuhbox mit Argonatmosphäre ( $p(\text{H}_2\text{O}) < 10^{-6}$  bar und  $p(\text{O}_2) < 10^{-6}$  bar). In der Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung dieser Handschuhbox wiedergegeben.

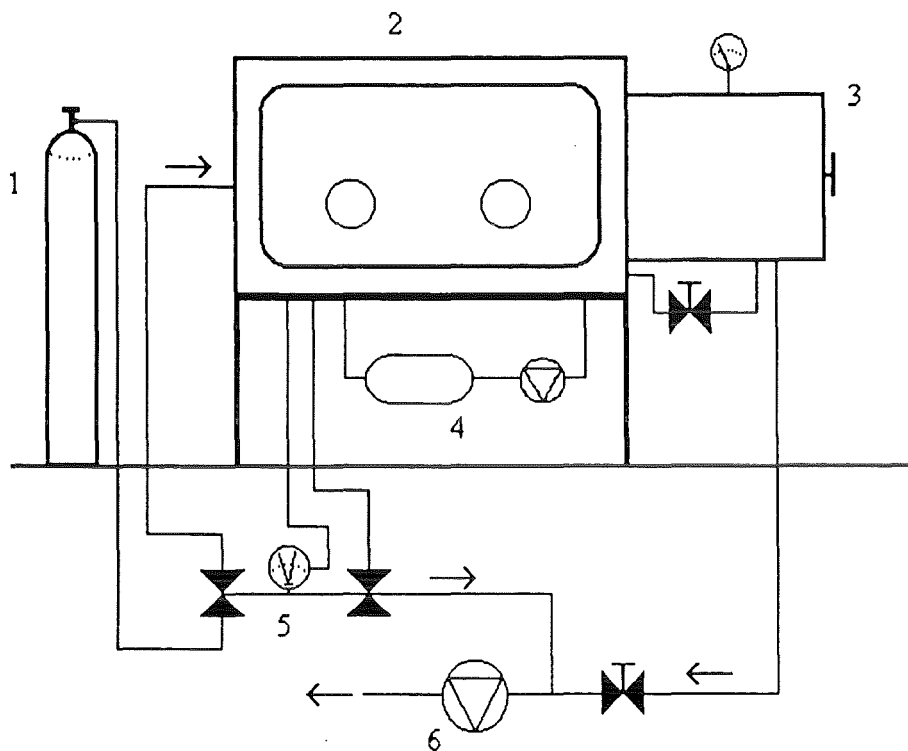


Abb. 1 : Handschuhbox: 1 Argongasflasche, 2 Handschuhbox, 3 Schleuse, 4 Umwälzpumpe mit Filtersystem, 5 Regelsystem, um leichten Überdruck in der Box zu halten, 6 Vakuumpumpe.

### 2.1.2 Tauchbeschichtung mit verschiedenen Aluminiumschmelzen

Die Tauchbeschichtung wurde in der oben beschriebenen Handschuhbox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Einwaage für die einzelnen Schmelzen betrug jeweils ca. 100 g Metall. Als Aluminiumanteil fand Aluminium mit der Reinheit 99,5% in Blechform nach DIN (1745) 1712 Verwendung.

Tabelle: 2

Zusammensetzung des eingesetzten Reinaluminiums in Massen-Prozent

Bezeichnung	Fe	Cu	Zn	Ti	Mn	Mg	Si
AL99,5	0,21	0,0075	0,0058	0,023	0,010	0,0061	0,095

Die Legierungsbestandteile wurden mit einem Reinheitsgrad von 99,999% in Blechform, als Draht oder als Granulat dem bereits aufgeschmolzenem Aluminium zulegiert.

Für die Tauchbeschichtung der MANET II - Stahlproben wurden Aluminiumschmelzen mit verschiedenen Zusammensetzungen verwendet. In der Technik werden für die Herstellung tauchaluminisierter Feinbleche Aluminiumschmelzen mit ca. 10 Gew.% Silizium verwendet. Häufig haben diese Schmelzen einen Siliziumanteil in der Nähe des Eutektikums (12,6 Gew.% Al, 577°C Lit.[11]). Durch die Zugabe von Silizium zu Aluminiumschmelzen wird die Viskosität der Schmelze herabgesetzt. Siliziumhaltige Aluminiumschichten auf einem Stahluntergrund zeigen einen besseren Schutz gegen Korrosion. Stahlbleche, die in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen beschichtet werden, bilden eine dünnere Legierungsschicht zwischen Grundmaterial und Aluminiumauflage aus als bei der Beschichtung in reinem Aluminium [12]. Für die Schmelztauchbeschichtung wurden Aluminiumschmelzen mit 5 Gew.%, und 10 Gew.% Siliziumanteil verwendet.

Durch die Zugabe von Metallen der vierten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie z.B. Molybdän, Wolfram, Titan, Zirkonium und Vanadium sollte ein positiver Einfluß auf die Schichteigenschaften sowie ein besseres Oxidationsverhalten der aluminiumhaltigen Deckschichten erreicht werden. Versuche zeigten, daß bei einer Hochtemperaturbehandlung an Luft Sauerstoff zwischen die Aluminiumschicht und den Stahl diffundieren kann und dort Poren und Hohlräume bildet. Um ein solches Eindiffundieren über die Korngrenzen bei der Hochtemperaturoxidation an Luft zu verhindern, sind den Aluminiumschmelzen diese Metalle in einer Konzentration von 0,5 und 1 Gew.% zulegiert worden. Tabelle 3 zeigt die Einwaagen für die eingesetzten Schmelzen, sowie die chemische Analyse der Schmelzen nach dem Aufschmelzen.

Tabelle 3:  
Die Aluminiumschmelzen und ihre Zusammensetzung (Angaben in Massenprozent)

Schmelze	Zusammensetzung	Einwaage	Chemische Analyse
1 (Si)	~10	9,93	9,94
2 (Si)	~10	9,85	----
3 (Si)	~5	5,02	5,08
4 (Mo)	~1	1,01	0,44
5 (W)	~1	1,02	0,29
6 (Ti)	~0,5	0,50	0,37
7 (Zr)	~0,5	0,50	0,45
8 (V)	~0,5	0,51	0,49

### 2.1.3 Passivschichten

Auf Stählen mit hohem Chromanteil bildet sich eine Passivschicht aus, die den Stahl vor Korrosion schützt. Diese Passivschichten aus chromhaltigen Oxiden behindern die Benetzung der Stahloberfläche mit flüssigem Aluminium. Um eine bessere Benetzung der Stahloberfläche mit Aluminium zu erreichen, sollte versucht werden, die Passivschicht auf dem Stahl durch verschiedene Vorbehandlungen der Oberfläche zu entfernen. Es wurden Flußmittel getestet, die nach Literaturangaben [13] für das Aluminiumlöten verwendet werden. In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung dieser als Flußmittel verwendeten Salzmischungen angegeben. Zusätzlich zu den in der Literatur gefundenen Flußmittelgemischen wurde ein zinnhaltiges Gemisch (Nr.5) verwendet.

Tabelle 4:  
Zusammensetzung von Flußmittelsalzmischungen für das Aluminiumlöten  
(Angaben in Massenprozent)

Nr.	NaCl	KCl	LiCl	BaCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	NaF	LiF	SnCl <sub>2</sub>
1	20	25	---	50	---	---	5	---
2	28	15	15	---	36	---	6	---
3	26	54	---	---	12	---	8	---
4	---	50	32	---	8	10	---	---
5	---	50	32	---	---	10	---	8

In einem weiteren Versuch ist untersucht worden, die oxidische Passivschicht durch Tauchen in 300 °C heißes Natrium zu reduzieren, bevor die Probe in Aluminium getaucht wird.

Eine weitere Möglichkeit Stahloberflächen vor der Beschichtung mit Aluminium zu reinigen, ist die folgende: Über der Aluminiumschmelze befindet sich eine Salzschnmelze, in der die Probe gleichzeitig vorgewärmt und von Oxidschichten befreit wird, bevor diese in die Aluminiumschmelze getaucht wird. Die Zusammensetzung für die Salzschnmelze für unsere Versuche (51 Gew.% KCl, 39 Gew.% NaCl und 10 Gew.% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) wurde der Literatur [14] entnommen.

## 2.2 Tauchversuche

### 2.2.1 Verschiedene Aluminiumschmelzen

#### Siliziumschmelzen

Aus 2 mm starkem Aluminiumblech mit der Reinheit 99,5 % (nach DIN 1745) und Siliziumgranulat der Firma Goodfellow GmbH, England mit einer Reinheit von 99,9995 Gew.% wurde eine Schmelze hergestellt, die ca. 10 Gew.% Silizium enthielt. Dazu wurden zunächst 90,7 g Aluminiumblech in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel im Tiegelofen geschmolzen, dann nach und

---

nach 10,0 g Silizium der 700 °C heißen Schmelze unter Rühren zugegeben und schließlich die vorbereiteten MANET II - Stahlblechproben mit einer Verweilzeit von 1, 2, 5 und 7 Minuten in die Schmelze getaucht. Für jede Verweildauer wurden sechs Proben getaucht und nach dem Eintauchen in die Schmelze bis zur vollständigen Benetzung zunächst hin und her bewegt. Dann erst wurden die Proben in der Schmelze auf den Grund des Tiegels gestellt. Nach der jeweiligen Tauchzeit wurden die Stahlbleche mit einer Pinzette aus der Schmelze genommen und schnell auf ein großes Stahlblech gelegt, um ein rasches Abkühlen zu erreichen, wobei vermieden wird, daß das anhaftende Aluminium noch nach dem Tauchvorgang mit dem Stahl reagieren kann. Die Schmelze 2 enthielt mit 10,93 g Siliziumgranulat und 99,98 g Aluminiumblech einen Siliziumanteil von etwa 10 Gew.%. In diese Schmelze wurden sechs Stahlblechproben mit einer Einwirkzeit von zehn Minuten getaucht. Die Schmelze 3 enthielt 5,52 g Siliziumgranulat und 104,35 g Aluminiumblech. Hierin wurden jeweils drei Stahlblechproben mit jeder der oben genannten Verweilzeiten getaucht. Von den Schmelzen 2 und 3 wurden vor und nach dem Beschichten für die analytische Nachuntersuchung eine kleine Probenmenge entnommen und von den Schmelzen 1-3 Querschliffe für metallographische Untersuchungen von Proben jeder der Tauchzeiten angefertigt. Die Zusammensetzung der jeweiligen Schmelzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

#### Aluminiumschmelze mit verschiedenen Legierungszusätzen

Für die Herstellung der Schmelzen 4-8 wurde Aluminiumblech aufgeschmolzen zu der dann die Legierungsmetalle in Form von Draht oder dünnem Blech zur Schmelze gegeben wurden. Die genauen Einwaagen dieser Schmelzen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die zu beschichtenden Proben wurden jeweils 1, 2, 5, 7 und 10 Minuten in die Aluminiumschmelzen getaucht. Ein Bewegen der Proben in der Schmelze sorgte für ein rasches Benetzen. Nach der Beschichtung wurde jede der fünf Minuten lang getauchten Proben aus jeder Schmelze im Rasterelektronenmikroskop untersucht und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die Oberflächenkonzentrationen des dem Aluminium zulegierten Metalls, sowie Stahlbestandteile wie Eisen, Chrom, Mangan und der Gehalt an Aluminium bestimmt. Außerdem sind alle beschichteten Proben metallographisch untersucht worden.

#### 2.2.2 Tauchen mit Flußmitteln

Entsprechend der Tabelle 4 sind fünf verschiedene Flußmittel-Salzmische mit einer Gesamtmasse von jeweils 100 g hergestellt worden. Hierzu wurden die eingewogenen Salzportionen in einem Becherglas vermischt, mit 200 ml vollentsalzten Wasser aufgelöst und in verschließbare Kunststofffläschchen gefüllt. Die für das Schmelztauchen mit Flußmitteln verwendeten Stahlproben wurden nach der Wärmebehandlung mit Aceton p.A. im Ultraschallbad entfettet und danach in 1:1 verdünnter Salzsäure gebeizt und getrocknet. Je drei der MANET II - Stahlblechproben wurden in die verschiedenen Salzlösungen getaucht, anschließend in einem Heißluftstrom getrocknet und die trockenen, mit einem feinen Salzfilm überzogenen Stahlproben anschließend in die Handschuhbox zur Tauchaluminierung eingeschleust. Bei den jeweils drei Minuten lang in einer Schmelze aus Reinaluminium (99,5 %) getauchten Stahlproben konnte beobachtet werden, wie der Flußmitteleinsatz die Beschichtung des Stahles mit

Aluminium beeinflusst, und ob das Stahlblech schneller und ohne Schwenken in der Schmelze mit Aluminium benetzt wird.

### 2.2.3 Tauchen unter einer Salzschnmelze

Die für dieses Experiment eingesetzten Stahlproben, hatten die Maße 15 mm x 15 mm x 1 mm, 15 mm x 20 mm x 1 mm und 15 mm x 5 mm x 1 mm. Die Proben hatten zur Befestigung eines Edelstahldrahtes im oberen Drittel eine Bohrung mit 2 mm Durchmesser. Die vorbehandelten Stahlproben wurden vor dem Einschleusen in die Handschuhbox mit 1:1 verdünnter Salzsäure gebeizt und getrocknet und in einem Aluminiumoxidtiegel eine Schmelze aus Aluminium (99,5% Reinheit) bereitet. Nach dem Schmelzen des Aluminiums wurde die Temperatur der Schmelze auf 800 °C erhöht und auf das geschmolzene Aluminium ein Salzgemisch aus 51 Gew.% KCl, 39 Gew.% NaCl und 10 Gew.%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  gegeben. Der Füllstand des Tiegels für das Aluminium und die Salzschnmelze betrug jeweils etwa 20 mm. Nach dem Schmelzen dieses Salzgemisches wurden in die Aluminiumschmelze durch die Salzschnmelze drei MANET II - Stahlproben getaucht. Probe 1 wurde jeweils eine Minute in der Salzschnmelze und eine Minute in der Aluminiumschmelze gehalten, danach rasch aus der Schmelze genommen und abgekühlt. Die Probe 2 wurde in beiden Phasen je zwei Minuten gehalten und eine dritte Stahlprobe rasch durch beide Phasen gezogen (~5 s). Abbildung 2 gibt eine schematische Darstellung der Tauchvorrichtung wieder.

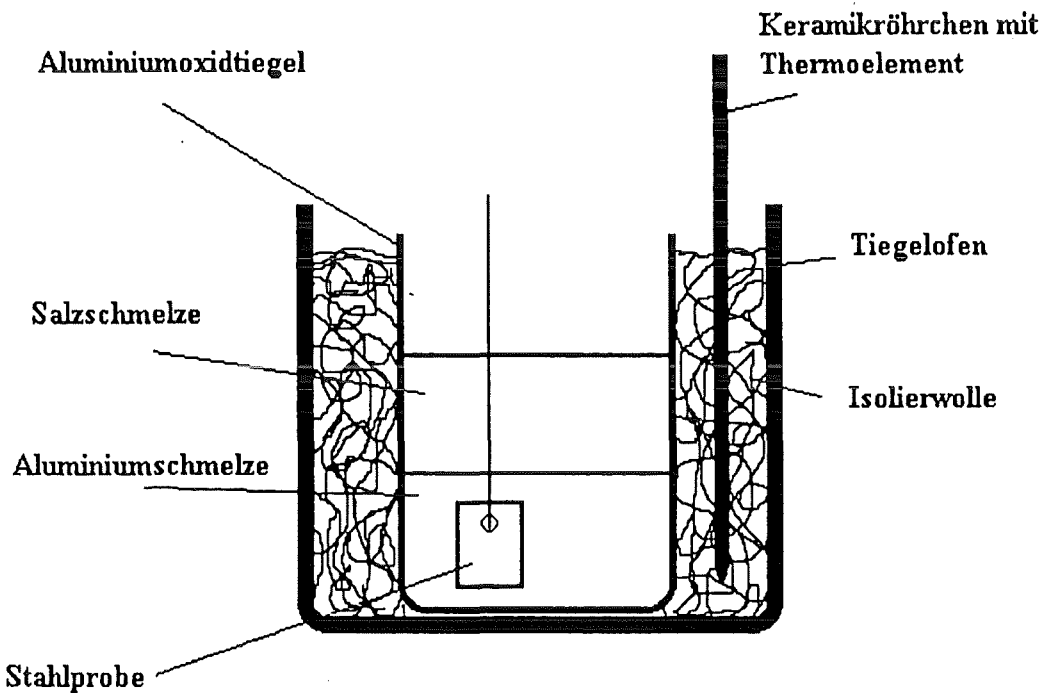


Abb. 2 : Vorrichtung zum Tauchbeschichten unter einer Salzschnmelze

## 2.2.4 Oberflächenbehandlung in flüssigem Natrium

Die Proben wurden drei Minuten mit 300 °C heißen Natrium behandelt, und anschließend drei Minuten lang in eine Aluminiumschmelze getaucht. Die Abkühlung der Proben nach dem Tauchvorgang geschah in Argon. In Abbildung 3 ist die Vorbehandlung in Natrium und die anschließende Tauchbeschichtung in Aluminium dargestellt.

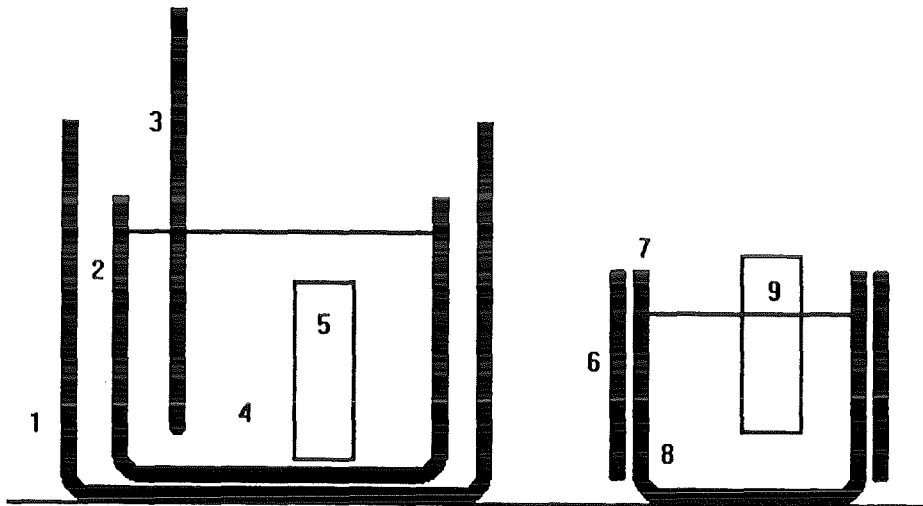


Abb. 3 : Vorbehandlung in flüssigem Natrium: 1 Tiegelofen, 2 Aluminiumoxidtiegel, 3 Thermoelement in Keramikröhrchen, 4 Al-Schmelze, 5 Probe, 6 Manschettenheizung, 7 Stahltiegel, 8 Na-Schmelze, 9 Probe

## 2.3 Oxidation

Die Oxidation der auf den Stahl aufgetragenen Aluminiumschicht erfolgte nach zwei Methoden: elektrochemisch nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren (GS-Verfahren) [15, 16, 17], oder durch Hochtemperaturbehandlung an Luft. Bei der Hochtemperaturoxidation wurden zwei verschiedene Temperaturen angewendet :

1. bei 750°C an Luft
2. bei 950°C an Luft

Es wurde ferner versucht, durch Auslagern der Proben in heißem Wasser eine dichte, isolierende Oxidschicht auf der Aluminiumoberfläche zu erzeugen.

---

### 2.3.1 Oxidation durch Hochtemperaturbehandlung

#### Oxidation bei 750 °C

Die Proben der Schmelzen 1-8 wurden mit einer Aufheizrate von 200 °C/h auf 750 °C erhitzt, 30 Stunden lang bei 750 °C an Luft gehalten und anschließend langsam mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 60 °C/h wieder abgekühlt. Die Proben wurden vermessen sowie vor und nach der Oxidation gewogen. So konnte der flächenbezogene Massenzuwachs der Proben durch die Oxidation ermittelt werden (siehe Anhang Abb. 51, Seite 48 und Tabelle 11, Seite 46). Die Zusammensetzung der Schmelzen sind in der Tabelle 3, Seite 4 zusammengestellt.

#### Oxidation bei 950 °C

Bei dieser Oxidation waren die Parameter die gleichen wie bei der Oxidation bei 750 °C, nur lag die Haltezeit bei 950 °C.

Nach der Hochtemperaturoxidation an Luft wurden die Oberflächen der Proben im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX untersucht und die Konzentrationen an der Probenoberfläche der Elemente Eisen, Chrom, Mangan, Aluminium und die des zulegierten Metalls bestimmt. Von je einer der Proben wurde ein Querschliff hergestellt und metallographisch untersucht. Durch Vermessen und durch das Wägen der Proben vor und nach der Oxidation konnte der flächenbezogene Massenzuwachs bestimmt werden (siehe Anhang Abb. 52, Seite 48 und Tabelle 12, Seite 47).

### 2.3.2 Elektrochemische Oxidation

Nach dem Beschichten der Stahlproben mit Aluminium wurden einige Proben nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren anodisch oxidiert. Für die anodische Oxidation fanden Proben der Schmelze 1 und 2 Verwendung (siehe Tabelle 3, Seite 4). Die Proben wurden 2 Minuten lang in einem Bad aus 60 g NaOH/l und 10 g Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub>/l gebeizt, anschließend in fließendem Wasser gespült und 30 Sekunden lang unter Bewegung in einem Bad mit 5 Gew.% HNO<sub>3</sub> neutralisiert. Nachdem diese erneut in fließendem Wasser gespült worden waren, wurden die Proben in das Eloxalbad mit 220 g H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>/l gebracht. Die Oxidation konnte dann bei 18 °C, und einer Stromdichte bis zu 1,5 A/dm<sup>2</sup> und 3 V innerhalb von 30 Minuten durchgeführt werden.

### 2.3.3 Oxidation in Wasser

Eine Probe der Schmelze 3 (siehe Tabelle 3, Seite 4) mit einer Aluminisierzeit von fünf Minuten wurde in ein 1000 ml Becherglas, gefüllt mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser), gegeben, auf Siedetemperatur erhitzt und diese Temperatur acht Stunden gehalten, dann die Heizung abgeschaltet. Das nun abgekühlte Wasser wurde nach 16 Stunden gegen neues VE-Wasser ausgetauscht und wiederum 8 Stunden lang erhitzt. Dieser Arbeitsvorgang wurde vier Wochen hintereinander fortgeführt.

Zum Vergleich sind vier Blechproben aus Reinaluminium gleichermaßen behandelt worden. In Tabelle 5 sind die Maße und Massen der Blechproben zusammengestellt.



---

Tabelle 5 :  
Eingesetzte Aluminiumbleche für die Oxidation in Wasser

Probe	Länge x Breite x Höhe [mm]	Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	Masse [g]
Probe (5Min)			
Blech 1	50,3 x 29,8 x 2,0	33,2	7,9662
Blech 2	49,7 x 29,9 x 2,0	32,9	7,9061
Blech 3	50,2 x 29,8 x 2,0	33,1	7,9687
Blech 4	48,9 x 29,9 x 2,0	32,4	7,6963

---

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Getauchte Proben

#### 3.1.1 Verschiedene Aluminiumschmelzen

##### Proben mit Siliziumlegierungen

Die Herstellung von Schmelze 1 (siehe Tabelle 3, Seite 4) verlief problemlos. Das zu der Aluminiumschmelze zugegebene Siliziumgranulat löste sich innerhalb von einer halben Stunde vollständig auf. Die Proben ließen sich von der Schmelze gut benetzen. Die Schmelze war dünnflüssiger als eine Schmelze aus Reinaluminium. Bei den letzten Proben war nach dem Herausnehmen aus der Schmelze ein sandiges Aussehen der Aluminiumschicht auf den Stahlproben zu beobachten. Dieses sandige Aussehen ist wahrscheinlich auf in Lösung gegangene Stahlbestandteile (Eisen) zurückzuführen. Diese bilden mit Aluminium intermetallische Verbindungen, deren Schmelzpunkte weit über 700 °C liegen und die daher als feine Kristallite in der Schmelze ausfallen (siehe Zweistoffsystem Eisen-Aluminium [18]). Abbildung 4 zeigt einen Querschliff der Schmelze 1 nach den Tauchbeschichtungen. Auf der Abbildung kann man einzelne Aluminiumkristalle (hell) und dazwischen ein Aluminium-Silizium-Eutektikum erkennen. Vereinzelt sind nadelförmige Ausscheidungen von vermutlich eisenreichen intermetallischen Phasen zu erkennen. Unter dieser Aluminiumschicht befindet sich die gebildete Legierungsschicht, die zum Stahl hin eine scharfe Begrenzung aufweist. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung sind in Abbildung 53, Seite 49 und in Tabelle 13, Seite 49 aufgeführt. Bei Proben mit längerer Tauchzeit teilte sich diese Schicht in zwei farblich unterschiedene Bereiche auf.

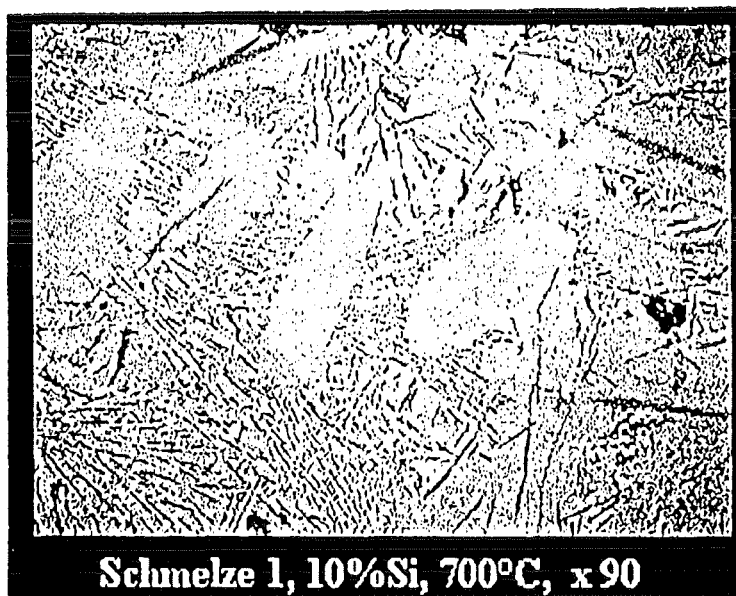


Abb. 4 : Querschliff von Schmelze 1, 90:1

In der Abbildung 5 ist die Konzentrationsänderung der von den Proben in Lösung gegangenen Stahlbestandteile (Eisen, Chrom) sowie des zulegierten Siliziums von Schmelze 1 (siehe Tabelle 3, Seite 4) dargestellt. Man kann sehen, wie die Eisenkonzentration in der Aluminiumschmelze geringfügig zunahm, die Konzentration an Silizium jedoch geringfügig abnahm.

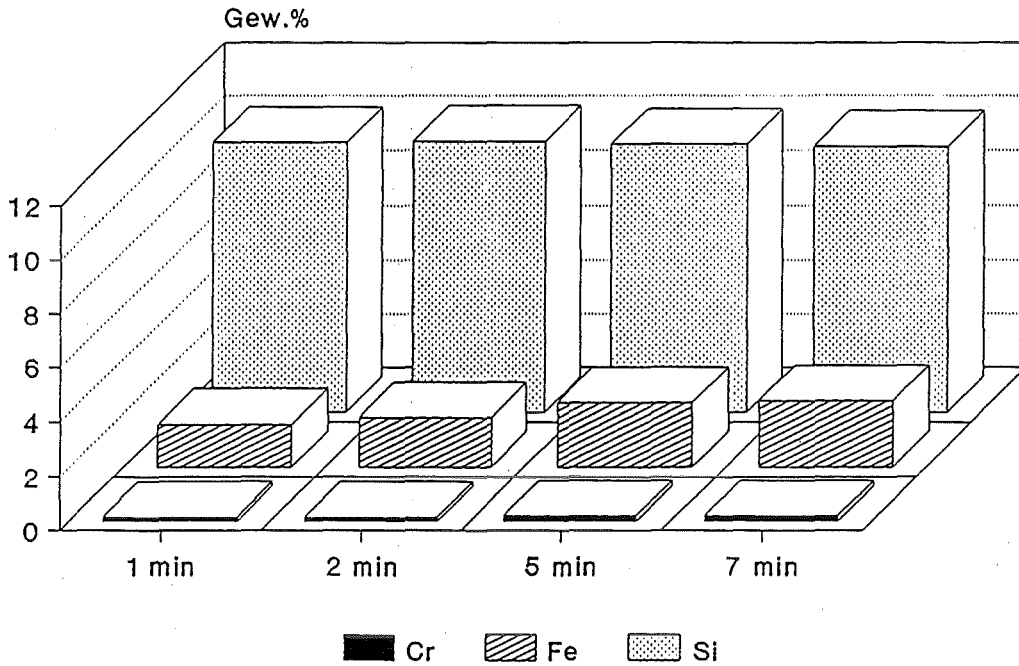


Abb. 5 : Konzentration der Stahlbestandteile und des Siliziums in der Schmelze nach je sechs Proben bei der jeweiligen Tauchzeit.

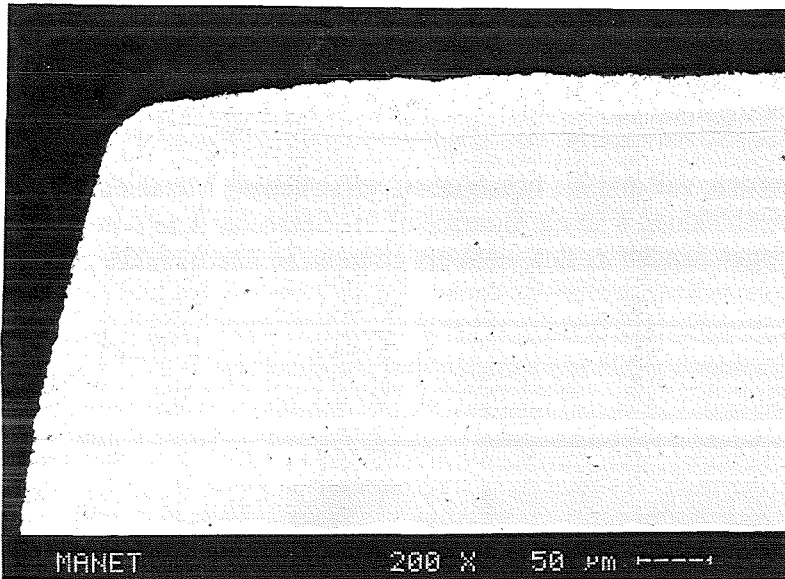


Abb. 6 : Probe in 10 Gew.%Si, 700 °C, Kantenschwächung

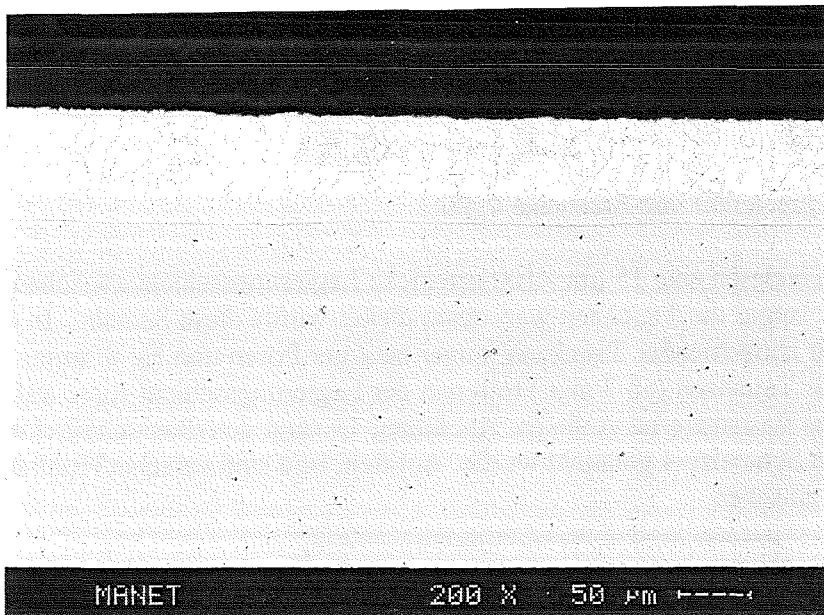


Abb. 7 : Getauchte Probe, Schmelze 1, 10 Gew.%Si - 1 min / 700 °C

Bei Schmelze 2 löste sich das Siliziumgranulat ebenso schnell auf wie bei Schmelze 1 (siehe Tabelle 3, Seite 4), wobei die Stahlproben gut benetzt wurden. In Schmelze 2 wurden nur fünf Proben beschichtet. Nach dem Entnehmen der Proben aus der Schmelze war kein sandiges Aussehen der Aluminiumschicht zu beobachten.

#### Proben mit anderen Legierungsmetallen

Für die Schmelzen 4-8 wurden, wie in 2.2.1 beschrieben, verschiedene Metalle der Aluminiumschmelze zugesetzt. In Abbildung 8 ist ein Querschliff der Schmelze 4 zu sehen. Bei den nadelförmigen Auscheidungen handelt es sich wohl um eisenreiche intermetallische Phasen.



Abb. 8 : Querschliff von Schmelze 4, 90:1

Die getauchten Proben bildeten eine 15  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$  dicke Legierungsschicht zwischen Stahl und Aluminium aus. Je länger die Tauchzeit war, desto dicker wurde diese Schicht. In der Schicht zeigten sich mit zunehmender Tauchzeit immer häufiger Poren und Hohlräume. Bei den Proben mit längerer Tauchzeit (ab 7 min.) traten in der Legierungsschicht Risse auf, die durchgehend bis auf das Basismaterial verliefen. Abbildung 10 zeigt den Querschliff einer Probe, die zwei Minuten in Schmelze 4 getaucht wurde. Auf dem Bild sind einzelne Hohlräume in der Legierungsschicht zu sehen.

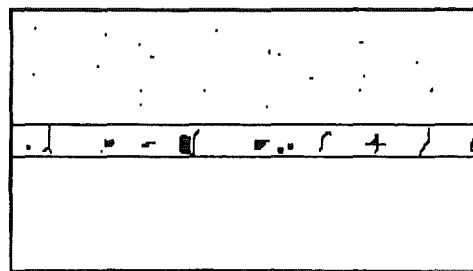


Abb. 9 : Schematischer Schichtaufbau bei den Proben der Schmelzen 4-8

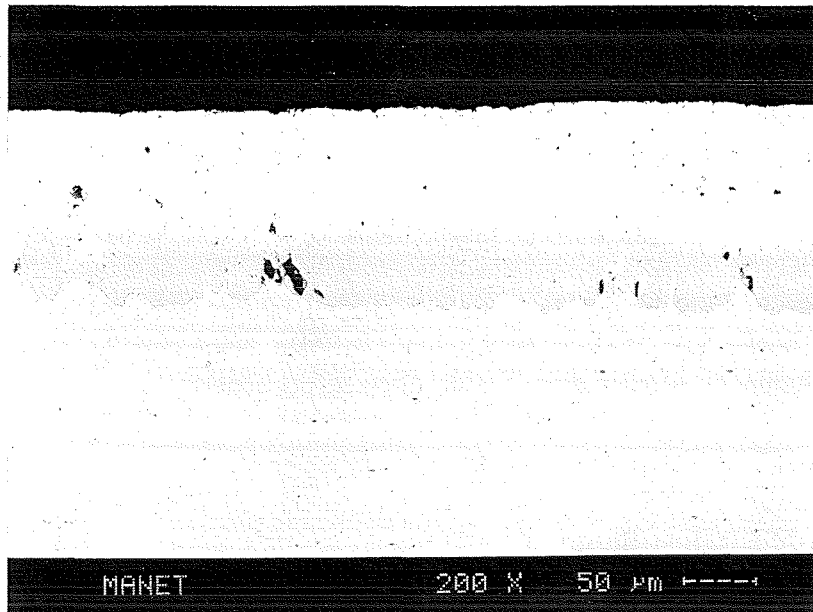


Abb. 10 : 2 Minuten Probe von Schmelze 4, 800°C, Molybdän

Auch bei den Schmelzen 5-8 waren Risse und Poren in der Verbindungsschicht zwischen Aluminium und Stahl zu finden. Die Untersuchung der Proben mit fünf Minuten Tauchzeit ergab nach der EDX-Analyse, daß die den Schmelzen zulegierten Metalle an der Oberfläche kaum nachweisbar waren. Die Alumniumschmelze zeigte für die Metalle Molybdän und Wolfram kein gutes Lösungsverhalten; so entsprachen die analytisch bestimmten Molybdän und Wolframanteile nach dem Herstellen der Schmelzen 4 und 5 nur etwa der Hälfte der eingewogenen Legierungsanteile. In Tabelle 6 ist dargestellt, welche Legierungsmetalle den Schmelzen zugesetzt wurden und welche prozentualen Massenanteile die chemische Untersuchung vor und nach dem Tauchvorgang ergab.

Tabelle 6 :

Eingewogene und in Lösung gegangene Anteile der zulegierten Elemente

Schmelze	Eingewogen Gew. %	Analyse vor dem Tauchen Gew.%	Analyse nach dem Tauchen Gew.%
1 / Si	9,93	9,94	9,79
2 / Si	9,85	---	10,01
3 / Si	5,02	5,08	5,06
4 / Mo	1,01	0,44	0,55
5 / W	1,02	0,29	0,46
6 / Ti	0,5	0,37	0,51
7 / Zr	0,5	0,45	0,54
8 / V	0,5	0,49	0,48

---

### 3.1.2 Proben mit Flußmitteln

Die Proben, die mit den Flußmitteln 1-4 (siehe Tabelle 4, Seite 5) behandelt wurden, zeigten beim Schmelztauchen ein sehr schlechtes Benetzungsverhalten. Die Aluminiumschmelze lief teilweise ohne zu haften an der Stahlprobe ab. Nur bei Flußmittel 5 konnte ein deutlich besseres Benetzen, als beim Schmelztauchen ohne Flußmittel, festgestellt werden.

### 3.1.3 Proben unter Salzschnmelze

Nachdem die Stahlproben in die Salzschnmelze getaucht wurden, bildete sich um die Probe zunächst eine Schicht aus festem Salz, die sich rasch wieder auflöste. Nach dem Absenken der Probe in das flüssige Aluminium wurden diese Stahlproben sofort benetzt.

### 3.1.4 Proben mit Na-Behandlung

Bei der Vorbehandlung der Stahlproben in flüssigem Natrium bei 300 °C entstanden dicke, bläuliche Natriumdampfnebel. Nach einer Minute waren die Stahlproben von Natrium benetzt. Nachdem die Proben in die Aluminiumschmelze gehalten wurden, zeigten sich immer noch Natriumdämpfe. Die Proben benetzten in der Aluminiumschmelze recht gut, zeigten nach dem Tauchen aber eine sehr dicke (etwa 2 mm) Aluminiumschicht. Die Aluminiumschicht auf den Proben hatte einen bläulichen Schimmer. Als die beschichteten Stahlproben aus der Handschuhbox genommen wurden und einige Zeit (etwa 10 Minuten) mit der Raumluft Kontakt hatten, begannen sie stellenweise zu schäumen. Nach kurzer Zeit begann sich die Aluminiumschicht von der Probe zu lösen. Nach etwa einer Stunde war bei allen Proben die Aluminiumbeschichtung gänzlich abgelöst. Vermutlich haben sich geringe Feuchtigkeitsmengen aus der Raumluft mit noch auf den Proben haftenden Restanteilen von reinem Natrium verbunden und Natriumhydroxid gebildet. Dieses Natriumhydroxid könnte dann die Aluminiumschicht um die Stahlprobe angelöst haben. Auf eine genauere Nachuntersuchung der Proben wurde verzichtet.

## 3.2 Oxidierte Proben

### 3.2.1 Proben nach HT-Oxidation

Oxidation bei 750 °C

Proben mit Aluminium - Silizium - Schicht

Die Proben der Schmelze 1-3 (siehe Tabelle 3, Seite 4) wiesen nach der Hochtemperaturoxidation bei 750 °C an Luft ein graubraunes Aussehen auf. Keine der Proben bildete eine

elektrisch isolierende Schicht aus. Etwa die Hälfte der Aluminiumschicht (ca. 50-60  $\mu\text{m}$ ) war nach der Oxidation porös und mit einzelnen Rissen durchzogen. An einigen Stellen waren Hohlräume zu beobachten, die von der porösen, äußeren Schicht bis zu der Diffusionschicht zwischen Stahl und Aluminium reichten. Zwischen der Legierungsschicht und dem Stahl entstanden einzelne, kleine Poren. Bei Proben mit längerer Tauchzeit bildete sich sogar ein Porensaum aus. Die Legierungsschicht zeigte nach der Oxidation einen nahezu fließenden Übergang zwischen Stahl und Aluminium. Die Dicke dieser Schicht lag zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ , wobei diese bei Proben mit langer Tauchzeit dicker ausfiel. Der schematische Schichtaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt.

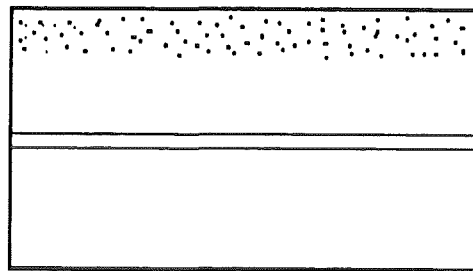


Abb. 11 : Schematischer Schichtaufbau der Proben von Schmelze 1-3 nach Hochtemperaturoxidation bei 750 °C

Proben mit den Legierungselementen Mo, W, Ti, Zr und V

Eine Widerstandsmessung bei den Proben der Schmelzen 4-8 zeigte, daß die äußeren Schichten elektrisch leitend waren. Sie hatten ein graubraunes Aussehen wobei an einigen Stellen Risse in der Äußeren Schicht zu sehen waren. Die Aluminiumschicht auf den Proben war mit vielen Poren und Hohlräumen durchsetzt. Bei allen Proben zeigten sich Risse, die von der Aluminiumoberfläche bis zu der Legierungsschicht reichten. Diese Schicht hatte eine Dicke von 5 - 20  $\mu\text{m}$ . Mit zunehmender Beschichtungszeit nahm die Zwischenschicht zu. In der Nähe der Legierungsschicht bildete sich kein Porensaum aus. Der Übergang zwischen dem Stahl und dieser Schicht sah fließend aus und nicht so scharf begrenzt wie bei den Proben ohne Hochtemperaturoxidation. In Abbildung 12 ist der schematische Schichtaufbau dieser Proben dargestellt. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop untersuchten Proben zeigten an Hand der EDX - Analyse an der Oberfläche Stahlbestandteile wie Eisen, Chrom und Mangan. Desweiteren konnten auch die zulegierten Metalle nachgewiesen werden und zwar in Konzentrationen zwischen 0,8 und 7,7 Gew.%. Im Anhang (Seite 43) sind die gemessenen Ergebnisse der Untersuchung für alle Proben aufgeführt.



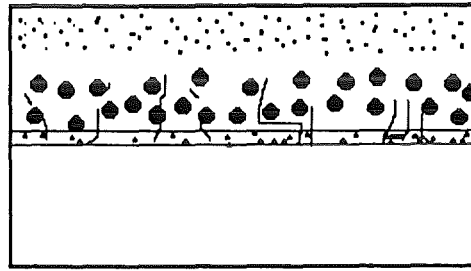


Abb. 12 : Schematischer Schichtaufbau der bei 750 °C oxidierten Proben der Schmelzen 4-8

### Oxidation bei 950°C

Die Proben der Schmelzen 4-8 hatten nach der Oxidation eine elektrisch isolierende Schicht ausgebildet. Die Proben sahen graubraun bis rostig aus und zeigten teilweise tiefe Risse. An der Oberfläche konnten neben Stahlbestandteilen auch die zulegierten Metalle nachgewiesen werden. Nur an der Oberfläche der Proben von Schmelze 5 konnte das zulegierte Wolfram nicht gefunden werden. Die genauen Werte der Oberflächenuntersuchung mit EDX sind im Anhang wiedergegeben (Seite 44). Die Schichten auf der Oberfläche der Probe waren nach der Oxidation teilweise ganz ohne Verbindung zum Grundmaterial. Bei allen Proben war ein dichter Porensaum zwischen Aluminiumschicht und Stahl zu beobachten (siehe Anhang Abb. 48 und Abb. 49, Seite 41). Bei einigen Proben löste sich die Auflageschicht bei der Präparation zur metallographischen Untersuchung ab. In Abb. 13 ist der schematische Schichtaufbau nach der Oxidation bei 950 °C dargestellt.

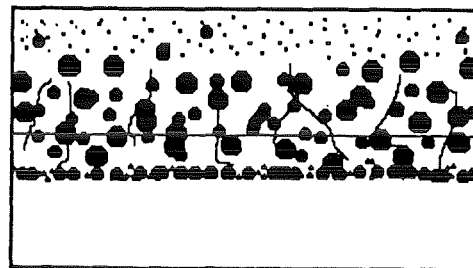


Abb. 13: Schematischer Schichtaufbau nach der Oxidation bei 950 °C

### 3.2.2 Proben nach elektrochemischer Oxidation

Die Proben hatten nach dem Eloxieren keine vollständig isolierende Oxidschicht ausgebildet. An einigen Stellen war die Aluminiumschicht durchbrochen und von der Schwefelsäure unterätzt worden. Die Proben haben nach der elektrochemischen Oxidation eine braune bis graue Farbe angenommen. Manche Proben hatten ein metallisches Aussehen behalten, zeigten aber ein leichtes Irisieren. Die Proben zeigten teilweise starken Lochfraß mit weitläufiger Unterätzung. Die elektrochemisch oxidierten Proben von Schmelze 3 (siehe Tabelle 3, Seite 4) zeigten keine Isolationswirkung gegen den elektrischen Strom. Bei allen Proben wurde ein ausgeprägter Lochfraß beobachtet. Auf den Abbildungen 13 und 14 sind Proben der Schmelze 1 mit Lochfraßstellen und Unterätzungen wiedergegeben.

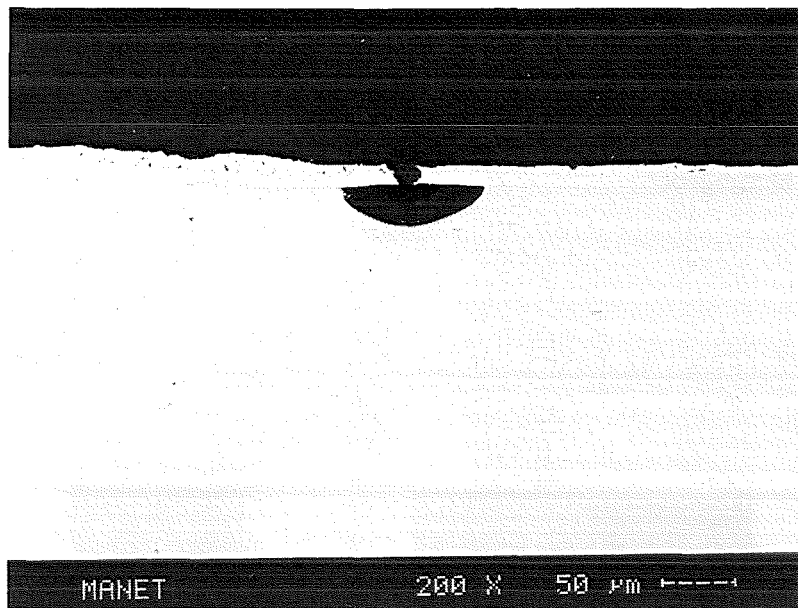


Abb. 14 : Probe mit Schmelze 1 (1 min, 10 Gew.% Si) nach anodischer Oxidation  
Die Oberfläche der Probe war ebenmäßig. An einigen Stellen wurde die obere Schicht bis zu einer Tiefe von doppelter Aluminiumschichtdicke unterätzt.

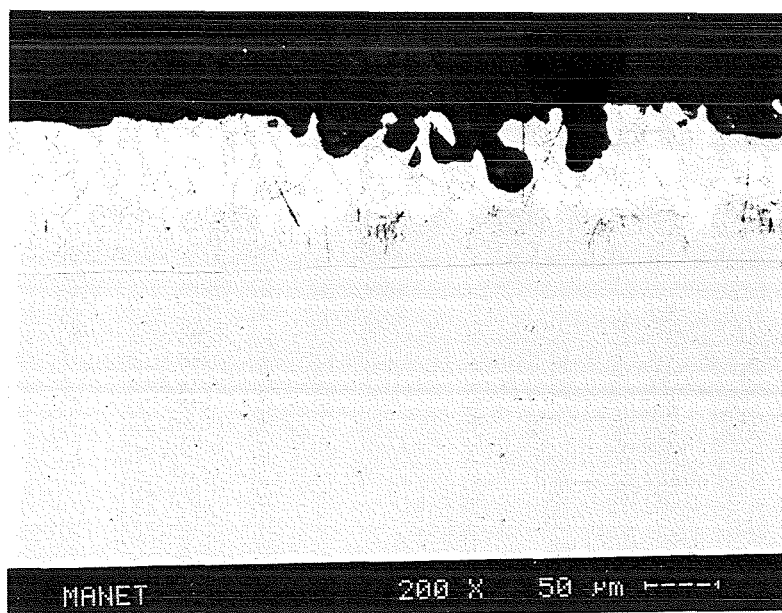


Abb. 15 : Probe mit 10 Gew.%Si, 2 min Tauchzeit, nach dem Eloxieren

### 3.2.3 In Wasser oxidierte Proben

Nach vier Wochen dauernder Oxidation hatte die beschichtete Stahlprobe einen dünnen Belag, der keine elektrisch isolierende Wirkung zeigte.

Die Blechproben aus Reinaluminium hatten einen gut sichtbaren hellen Belag. Der Belag war elektrisch nicht leitend. Die flächenbezogene Gewichtszunahme der Reinaluminiumbleche ist in Abbildung 15 wiedergegeben.

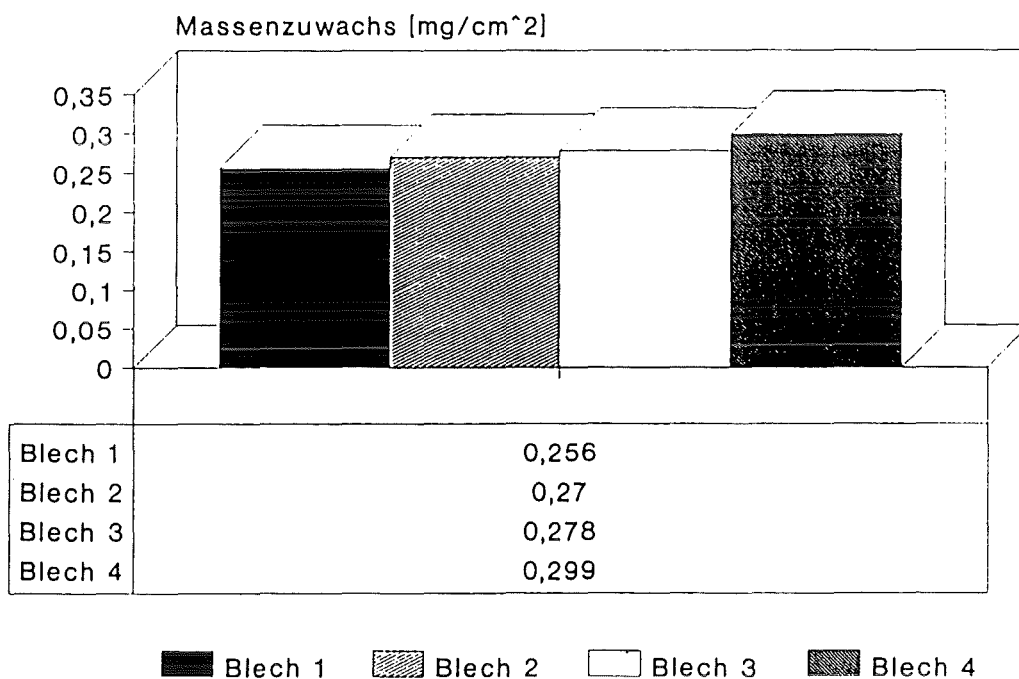


Abb. 16 : Flächenbezogener Massenzuwachs der Aluminiumblechproben bei der Oxidation in siedendem Wasser

---

## 4 Diskussion

Die Herstellung verschiedener Aluminiumschmelzen mit den Legierungszusätzen Mo, W, Ti und V konnte mit einfachen Mitteln durchgeführt werden. Nur bei dem Zulegieren von Wolfram mußte länger gewartet werden bis sich genügend Metall gelöst hatte. Der Konzentrationsunterschied des Legierungsmetalls in der Schmelze, der zwischen dem Herstellen der Schmelzen und nach dem Tauchen auftrat, ist darauf zurückzuführen daß sich während der Tauchbeschichtung noch weitere Mengen des Legierungsmetalls in der Schmelze lösen konnten. Wie in der Literatur [19] ausgeführt wurde, konnte gezeigt werden, daß ein Zulegieren von Metallen wie Mo, W, Ti, Zr und V die Legierungsschicht zwischen Stahl und Aluminium dicker ausfallen läßt als es bei einer Schmelze aus Reinaluminium der Fall wäre. Kürzere Tauchzeiten ergaben dünnere Schichten. Um eine genügend dünne Verbindungsschicht zu erreichen, müßte sehr schnell ( $< 1$  min) getaucht werden. Da die Stahlproben aber bei einer Tauchzeit, die unter einer Minute liegt, nicht richtig benetzen, muß eine Methode gefunden werden, die ein sehr schnelles Benetzen der Stahloberfläche beinhaltet.

Bei den Versuchen wurden die Proben ohne Vorheizen in die Schmelze getaucht. Bei industriellen Verfahren zur Feualuminisierung von Blechen werden diese vorgeheizt. Ein Vorheizen der Proben könnte die Tauchzeit verkürzen und damit die Ausbildung dünnerer Legierungsschichten bewirken. Die Untersuchung der Probenoberfläche ergab bei allen Proben einen hohen Eisenanteil. Das Vorhandensein dieses Eisens macht es beinahe unmöglich die Proben elektrochemisch nach dem GS-Verfahren zu oxidieren. Eisenreiche Ausscheidungen in der Aluminiumschicht bewirken Lochfraß beim Anodisieren. Der hohe Eisenanteil ist auf die langen Tauchzeiten in der Schmelze und das Verwenden eines geringen Schmelzvolumens zurückzuführen. Stahlbestandteile, die sich beim Aufheizen der Proben in der Schmelze lösen, reichern sich in der Aluminiumschmelze an. Mit der Verwendung einer größeren Schmelzvolumens, dem Herabsetzen der Tauchzeiten und einer von Zeit zu Zeit durchgeführten geregelten Abkühlung der Schmelze (zum Ausfällen intermetallischer Verbindungen) könnte die Beschichtung von Manet II - Stahl mit solchen Aluminiumlegierungen verbessert werden. Die Verbindungsschichten zwischen Stahl und Aluminium wiesen schon nach dem Tauchen Risse und vereinzelt auch Poren auf. Diese Risse sind wahrscheinlich entstanden als die Proben nach dem Tauchen sehr schnell abgekühlt wurden (Das Auflegen der Proben auf ein Stahlblech). Nach der Hochtemperaturbehandlung zeigten die Proben Poren und Hohlräume, zum Teil sogar Materialtrennungen. Der gewünschte Effekt, nämlich ein Eindiffundieren von Sauerstoff zu verhindern, konnte sich nicht einstellen, da die nach dem Tauchen entstandenen Risse und Spalten sogar ein direktes Eindringen von Sauerstoff ermöglichten. Ein geregeltes langsames Abkühlen der Proben nach dem Tauchen wäre von Vorteil.

Bei der Beschichtung mit siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen waren die Verbindungsschichten zwischen Stahl und Aluminium dünner und zeigten keine Risse. Silizium erscheint daher für die Schmelztauchbeschichtung als ein gut geeignetes Legierungselement. Ein rasches Abkühlen führte nicht zur Rißbildung. Die Proben mit Siliziumlegierungen ließen sich, vermutlich wegen des hohen Eisengehaltes an den Oberflächen, ebenfalls nur schlecht elektrochemisch anodisieren. Die Erzeugung einer elektrisch isolierenden Schicht gestaltete sich bei allen Proben und Oxidationsmethoden schwierig.

Industriell hergestelltes, feualuminisiertes Feinblech (FAL) läßt sich im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben gut anodisch oxidieren. Bei den FAL - Blechen handelt es sich um un- oder niedriglegierte Baustähle, die kein Chrom enthalten und so auch keine Passivschicht an Luft wie der MANET II - Stahl ausbilden.

Für das Aufbringen einer oxidischen Schicht auf die mit Aluminium beschichteten Proben, könnten auch noch andere Verfahren verwendet werden z.B. eine anodische Oxidation unter

---

Funkenentladung [20] oder das Aufbringen von Aluminiumoxid durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten [21]. Die Verwendung von heißem Wasser als Oxidationsmittel erscheint vielversprechend, wenn sich auf der Aluminiumoberfläche kein Eisen befindet, da die Beschichtung ja für Rohrleitungssysteme verwendet werden soll. Flüssige Aluminiumschmelzen ließen sich zur Beschichtung durch das Rohrsystem pumpen. Durch die so von innen beschichteten Rohre könnte dann heißes Wasser oder Heißdampf für die Oxidation geleitet werden.

---

## 5 Zusammenfassung

Auf den martensitischen Stahl MANET II (Werkstoffnummer 1.4914) wurde durch das Schmelztauchverfahren eine Aluminiumschicht aufgebracht, die mit dem Stahl eine intermetallische Legierungsschicht bildet und auf der Oberfläche mit einer dichten, isolierenden Aluminiumoxidschicht versehen ist. Hierzu wurden Blechproben aus diesem Stahl durch Tauchen in Aluminiumschmelzen mit unterschiedlichen Legierungszusätzen bei 700 °C bzw. 800 °C beschichtet. Hierbei zeigte sich, daß sich durch einfache Zugabe von verschiedenen Metallen in Blechform zu der Aluminiumschmelze und geringen Wartezeiten Legierungen dieser Metalle mit Aluminium herstellen lassen. Es wurden folgende Aluminiumlegierungen hergestellt : Al + 10 Gew.% Si, Al + 5 gew.% Si, Al + 1 Gew.% Mo, Al + 1 Gew.% W, Al + 0,5 Gew.% Ti, Al + 0,5 Gew.% Zr, Al + 0,5 Gew.% V. Durch Variieren der Vorbehandlungen der Probenoberflächen wurde untersucht, wie sich z.B. eine Vorbehandlung mit Flußmitteln oder mit flüssigem Natrium auf die Beschichtung auswirken. Um auf der Aluminiumoberfläche eine Oxidschicht zu erhalten, fanden verschiedene Verfahren Anwendung. So wurde versucht, die Aluminiumoberfläche durch Hochtemperaturbehandlung an Luft zu oxidieren, die Aluminiumschicht durch elektrochemische Anodisation zu oxidieren sowie die Ausbildung einer Oxidschicht durch Auslagern in siedendem Wasser zu erreichen. Es konnte gezeigt werden, daß eine elektrochemische Oxidation der Proben nicht zu den erhofften dichten, isolierenden Schichten führt (bei manchen Proben wurde die Aluminiumschicht durchbrochen und unterätzt). Bei einer Hochtemperaturbehandlung an Luft konnten isolierende Schichten auf den Proben erzeugt werden, die aber sehr porös waren. Die metallographische Untersuchung zeigte bei allen Proben die Ausbildung einer Legierungsschicht zwischen Stahl und Aluminiumauflage. Proben, die in siedendem Wasser ausgelagert wurden, hatten zwar eine dünne Oxidschicht, zeigten aber keine isolierende Wirkung. Proben aus Reinaluminium waren nach mehrwöchiger Auslagerung mit einer dünnen, dichten und isolierenden Oxidschicht überzogen. Nur die Proben, die mit siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen beschichtet wurden zeigten eine dünne und unverletzte Verbindungsschicht zwischen Aluminium und Stahl. Bei Proben, die mit Aluminiumlegierungen beschichtet wurden, die Molybdän, Wolfram, Titan, Zirkonium und Vanadium enthielten, waren diese Schichten wesentlich dicker und zeigten auch ohne Hochtemperaturbehandlung Risse und Poren. Alle Proben, die bei hoher Temperatur oxidiert wurden, hatten eine poröse Aluminiumdeckschicht und eine Legierungsschicht mit tiefen Rissen und großen Hohlräumen.

---

## 6 Literatur

- [1] Prof. Dr. Dr. Ekbert Hering, Prof. Dr. Rolf Martin, Prof. Dr. Martin Stohrer, Physik für Ingenieure, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1989, S.597
- [2] Prof. Dr. Dr. Ekbert Hering, Prof. Dr. Rolf Martin, Prof. Dr. Martin Stohrer, Physik für Ingenieure, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1989, S.598
- [3] G. Vieidu, W. Daenner, B. Haferkamp: Fusion Technologie 1984, Vol.2 (CEC, Pergamon Press 1984), S.1363-1368
- [4] M. Biggio, et al: Fusion Technologie 1984, Vol.2, (CEC, Pergamon Press 1984), S.1355-1361
- [5] M. Grundmann, Strukturmechanische Untersuchungen am 12% Cr-Stahl X18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) im flüssigen Pb-17Li-Eutektikum, KfK 4703 Feb 1990, S. 27-38
- [6] w. Müller, Oberflächenschutzschichten und Oberflächenvorbehandlung, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1972, S.120-121
- [7] H. Glasbrenner, H. U. Borgstedt, Preparation and characterisation of  $Al_2O_3/Fe_xAl_y$  layers on MANET steel, Journal of Nuclear Materials **212-215** (1994) 1561-1565
- [8] S. L. Case, K. R. van Horn, ed. F. T. Sisco, Aluminium in Iron and steel, John Wiley&Sons, Inc., New York, Chapman&Hall, Ltd., London
- [9] Dr. E. Herrmann, Anodische Oxidation von Aluminium, Galvanotechnik, **64** (1973) Nr.4, S.279-289
- [10] M. Grundmann, Strukturmechanische Untersuchungen am 12% Cr-Stahl X18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) im flüssigen Pb-17Li-Eutektikum, KfK 4703 Feb 1990, S. 17-26
- [11] Thadeus B. Mssalski, Al-Si, Binary Alloy Phase Diagrams , ASM International, S.211-213
- [12] Dr. - Ing. W. Warnecke, Dipl. - Ing. G. Prange, Feualuminiertes Feinblech, Thyssen Stahl AG, Duisburg
- [13] Prof. Dr. - Ing. Herbert Göner, Dr. - Ing. Siegfried Marx, Aluminiumhandbuch, VEB Verlag Technik Berlin 1971 S.460-463
- [14] G. Langenscheid, G. Klein, Der Einfluß des Stickstoffgehaltes tauchaluminierter Stahlbleche auf das Wachstum der Verbindungsschicht  $Fe_2Al_5$ , Praktische Metallographie **14** (1977)
- [15] Prof. Dr. Techn. Habil. Dipl.-Ing. Willi Machu, Moderne Galvanotechnik, Verlag Chemie GmnH, Weinheim/Bergstraße 1954, S.511-516
- [16] Ing. C. Th. Speiser, Anodisieren von Aluminium, Galvanotechnik **61** (1970) Nr.1, S.47-57
- [17] W. Gaißer, Anodische Oxidation von Aluminium, Galvanotechnik **72** (1981) Nr.3, S.224-248
- [18] Thadeus B. Mssalski, Al-Fe, Binary Alloy Phase Diagrams , ASM International, S.147-149
- [19] W. Warnecke, S. Baumgartl, Untersuchungen zum Aufbau und zur Phasrnbildung der Auflage feualuminiertes Feinbleche, Metalloberfläche **31** (1977) 10, S.476-481
- [20] J. Schreckenbach, ANOF - Schichten auf Aluminium, Anodische Oxidation unter Funkenentladung, Metalloberfläche **45** (1991) 10
- [21] Ph. Colomban, Geltechnologie in ceramics, glass-ceramics and ceramic - ceramic composites, Ceramics International, **15** (1989), S.23-50

---

## 7 Anhang

### 1. Schliffbilder

Schmelze 1

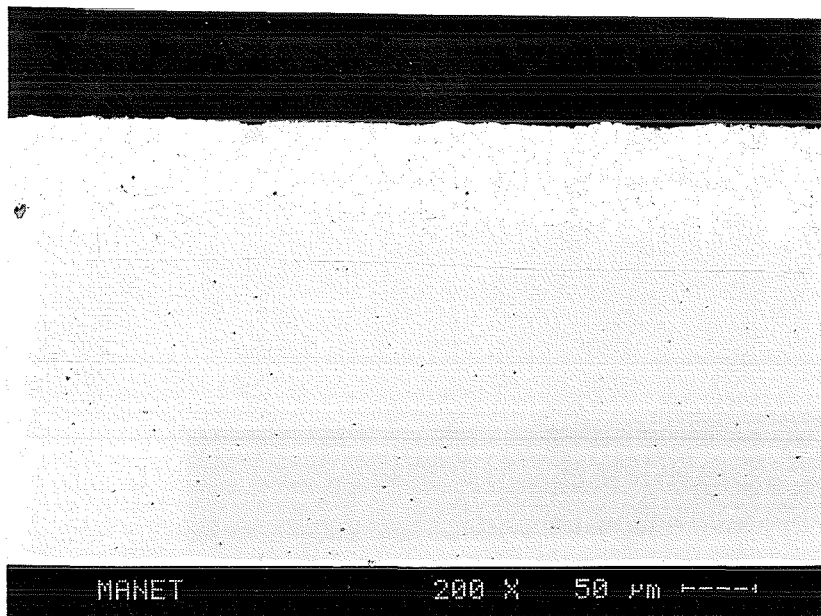


Abb 17 : Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 2 Minuten 700 °C



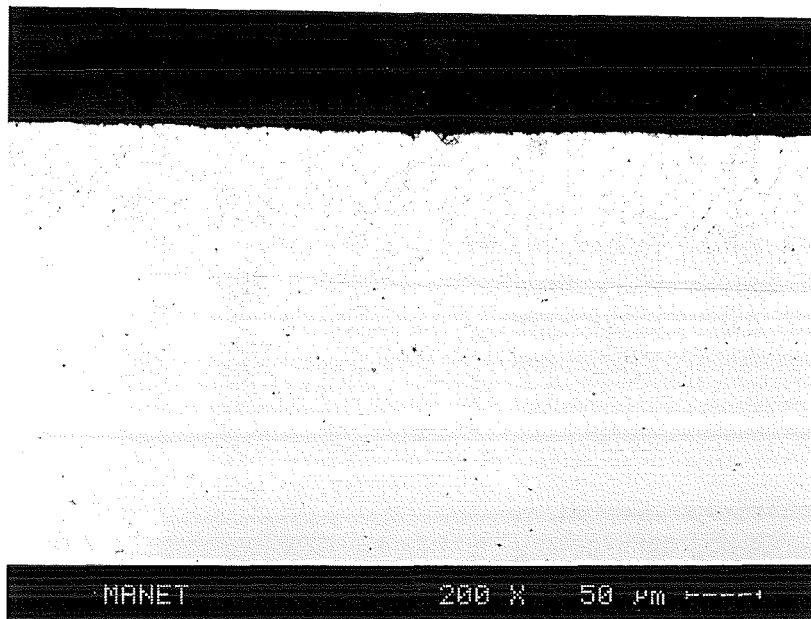


Abb. 18 : Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 5 Minuten Tauchzeit bei 700 °C

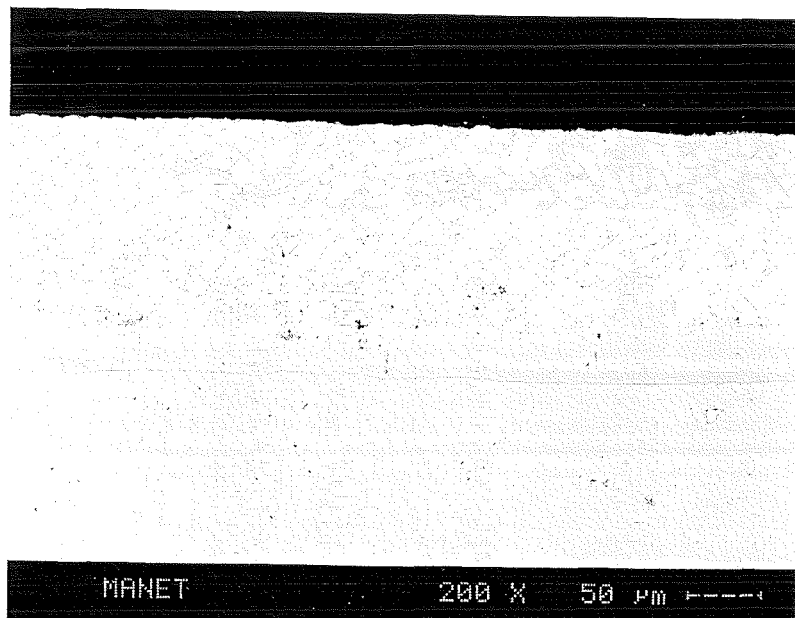


Abb. 19 : Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 7 Minuten Tauchzeit, 700°C

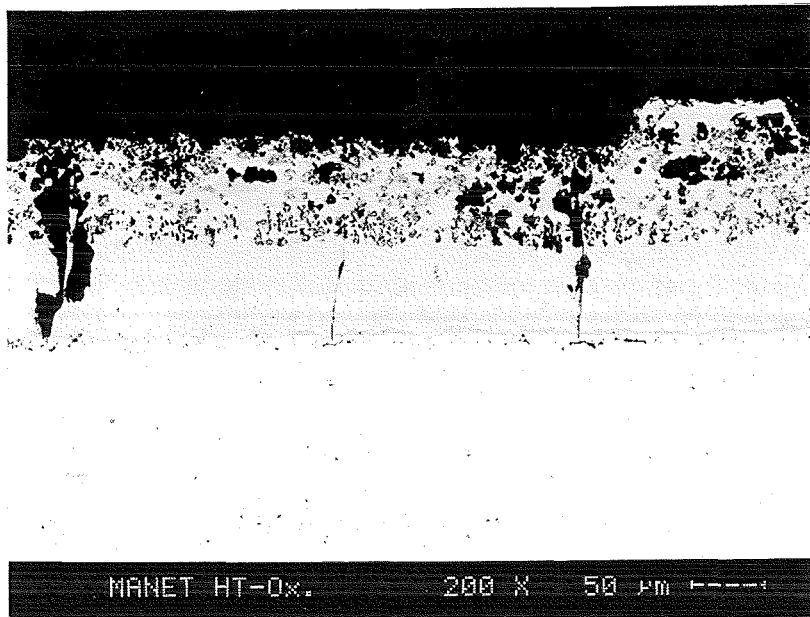


Abb. 20: Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 1 Minute Tauchzeit bei 700 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

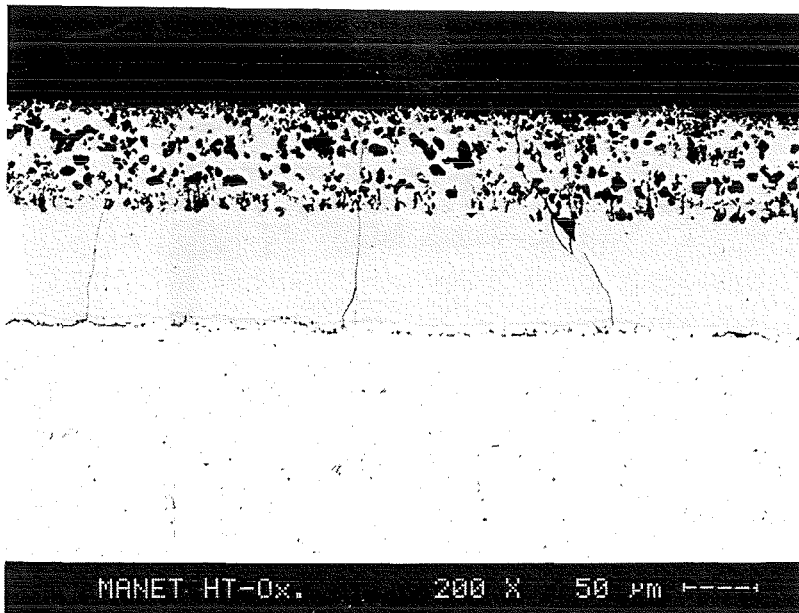


Abb. 21: Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 2 Minuten Tauchzeit bei 700 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

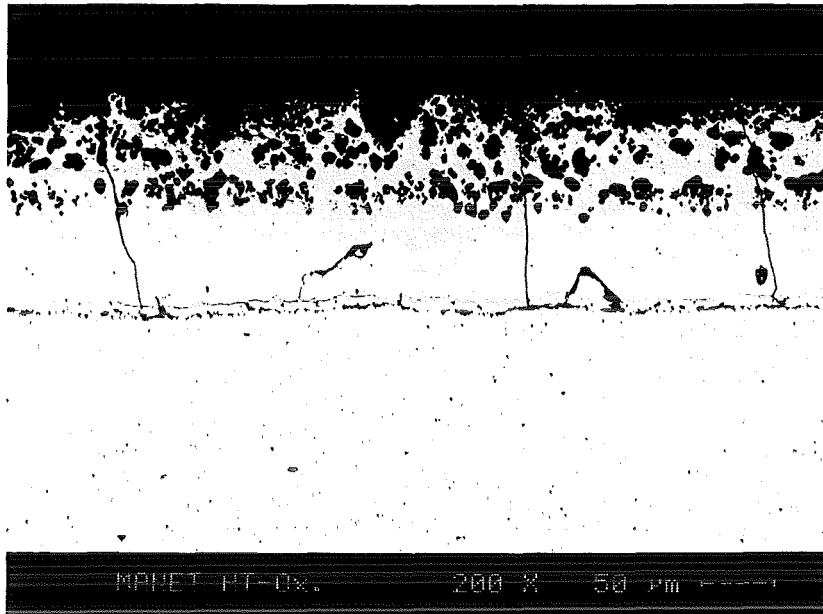


Abb. 22: Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 5 Minuten Tauchzeit bei 700 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

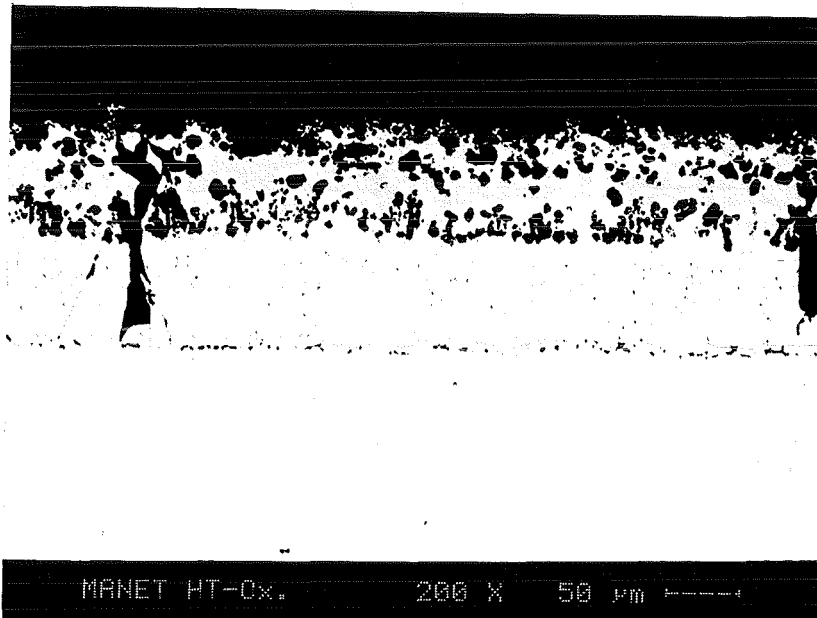


Abb. 23: Schmelze 1 (10 Gew.% Si), 7 Minuten Tauchzeit bei 700 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 2

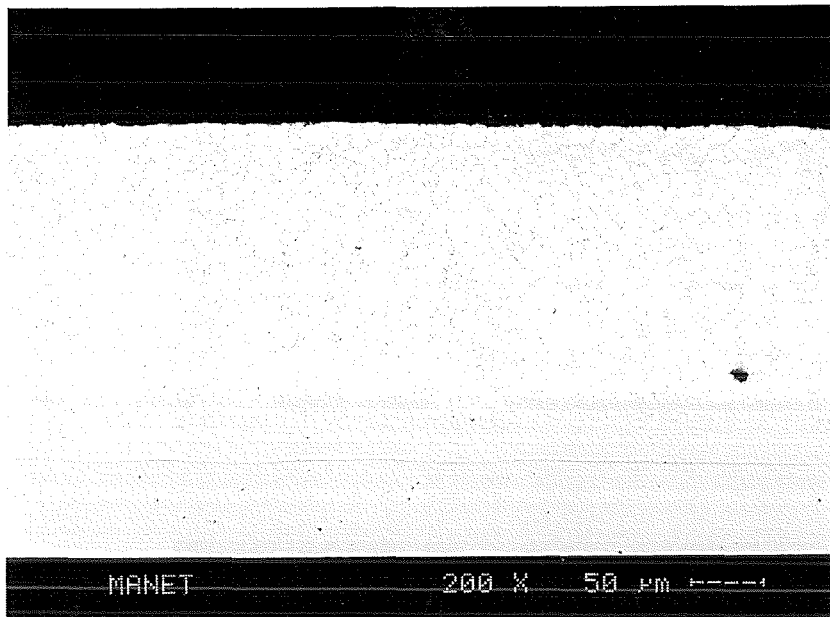


Abb. 24: Schmelze 2 (10 Gew.% Si), 10 Minuten Tauchzeit bei 700 °C

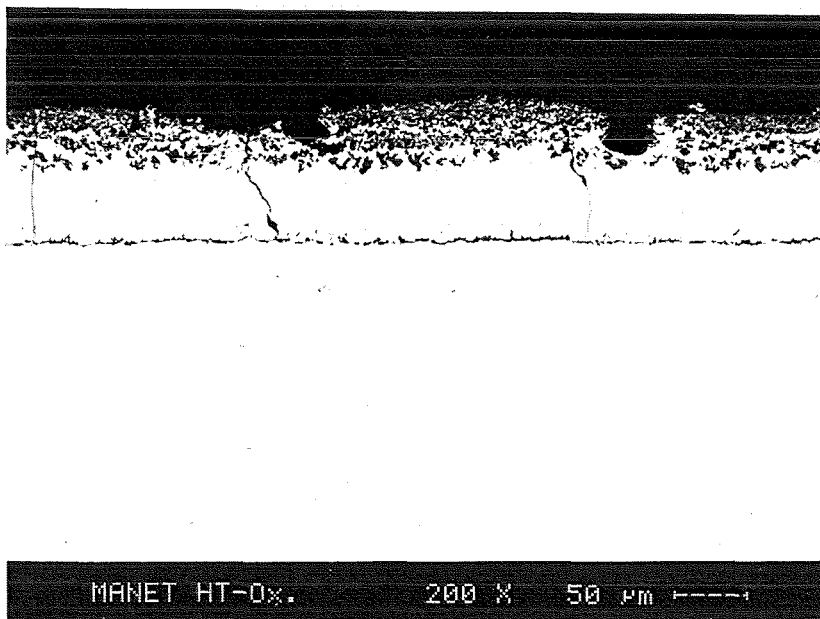


Abb. 25 : Schmelze 2 (10 Gew.% Si), 10 Minuten Tauchzeit bei 700 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 3

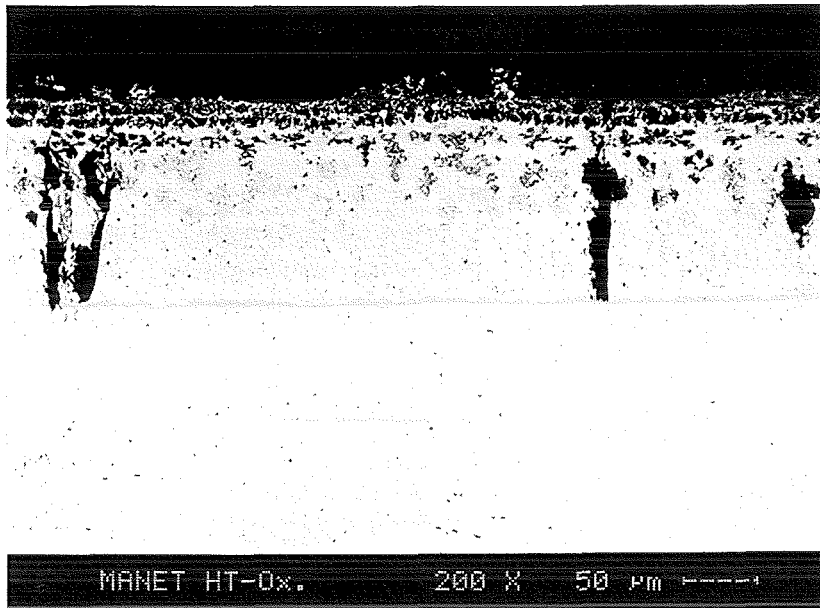


Abb. 26 : Schmelze 3 (5 Gew.% Si), 1 Minute Tauchzeit bei 700 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

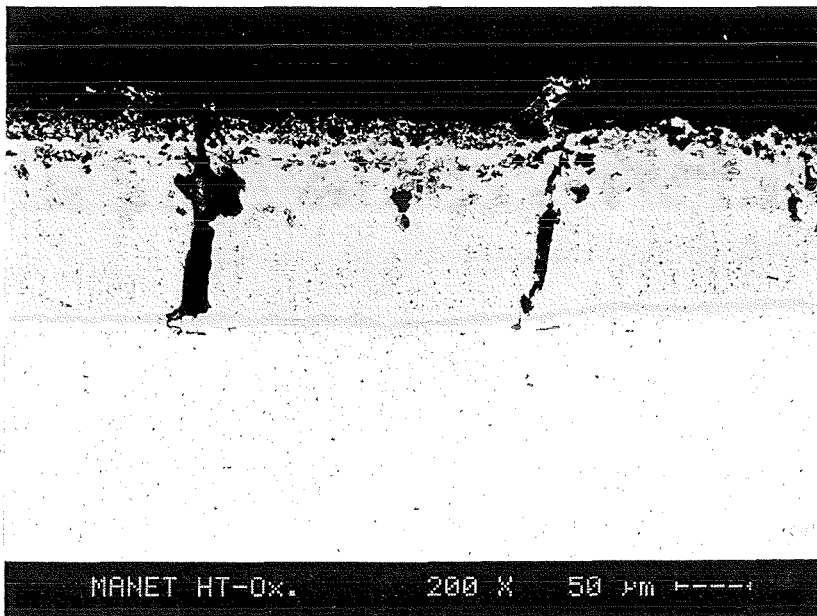


Abb. 27: Schmelze 3 (5 Gew.% Si), 10 Minuten Tauchzeit bei 700 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 4

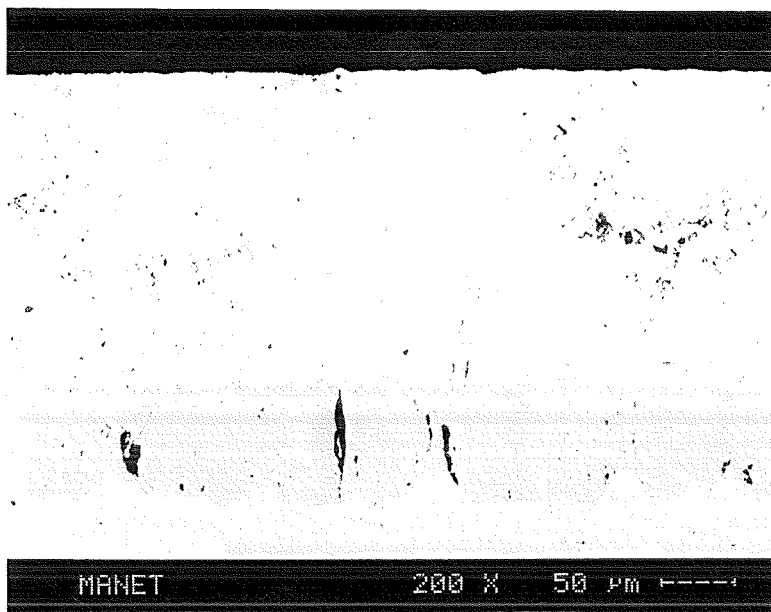


Abb. 28: Schmelze 4 ( 1 Gew.% Mo), 5 Minuten Tauchzeit bei 800 °C

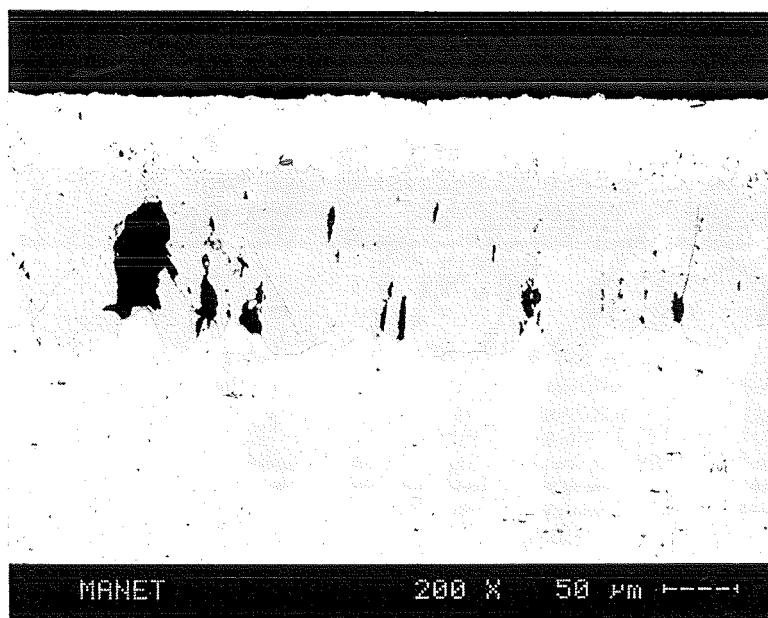


Abb. 29: Schmelze 4 (1 Gew.% Mo), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C

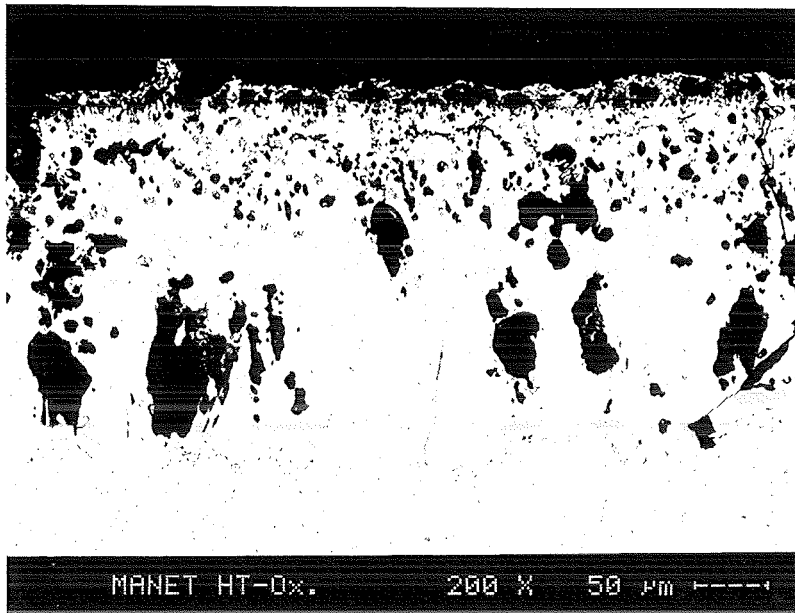


Abb. 30: Schmelze 4 (1 Gew.% Mo), 5 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

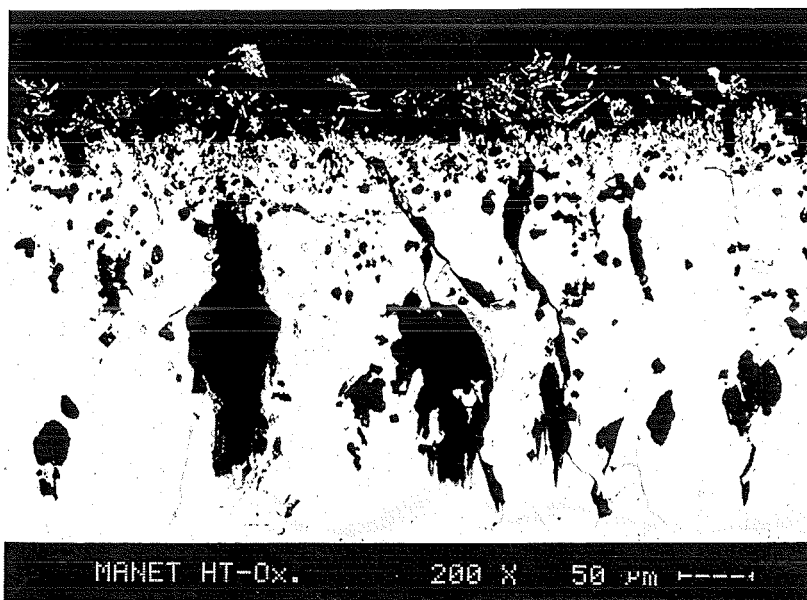


Abb. 31: Schmelze 4 (1 Gew.% Mo), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 5

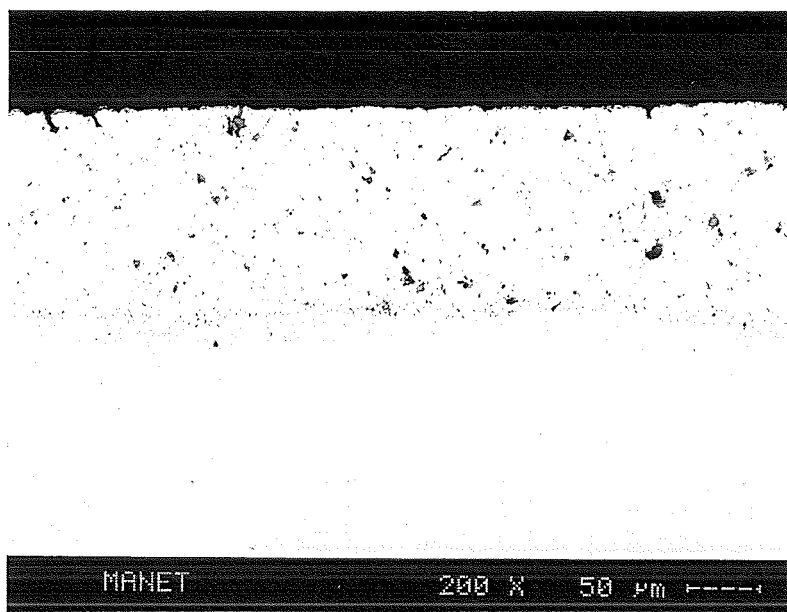


Abb. 32: Schmelze 5 (1 Gew.% W), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C



Abb. 33: Schmelze 5 (1 Gew.% W), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C



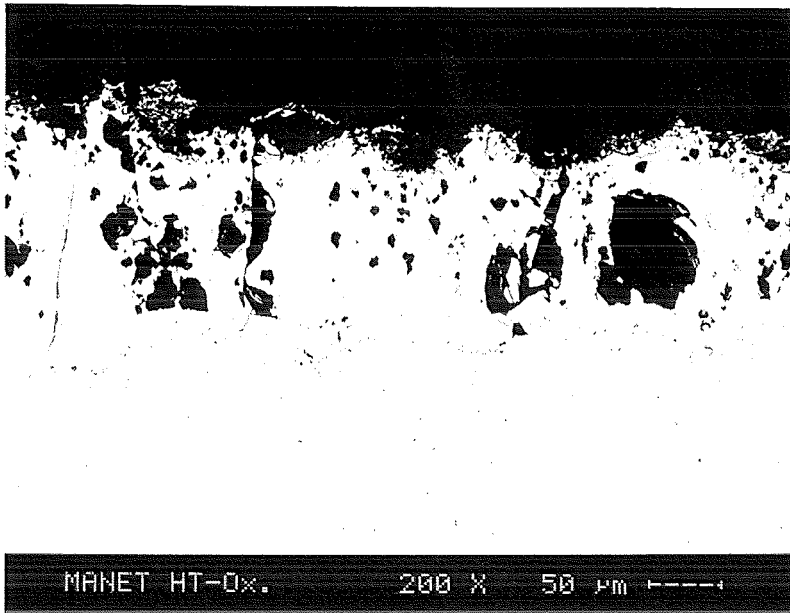


Abb. 34: Schmelze 5 (1 Gew.% W), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

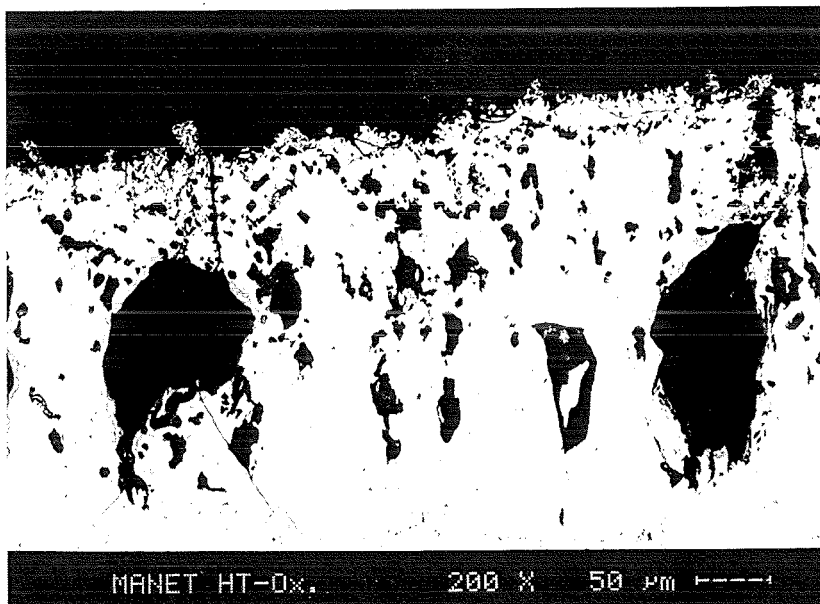


Abb. 35: Schmelze 5 (1 Gew.% W), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 6

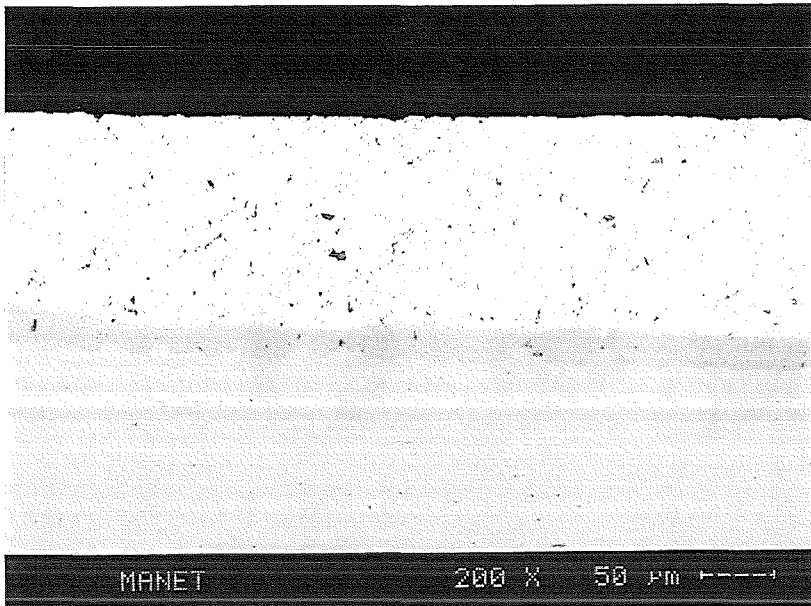


Abb.36: Schmelze 6 (0,5 Gew.% Ti), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C

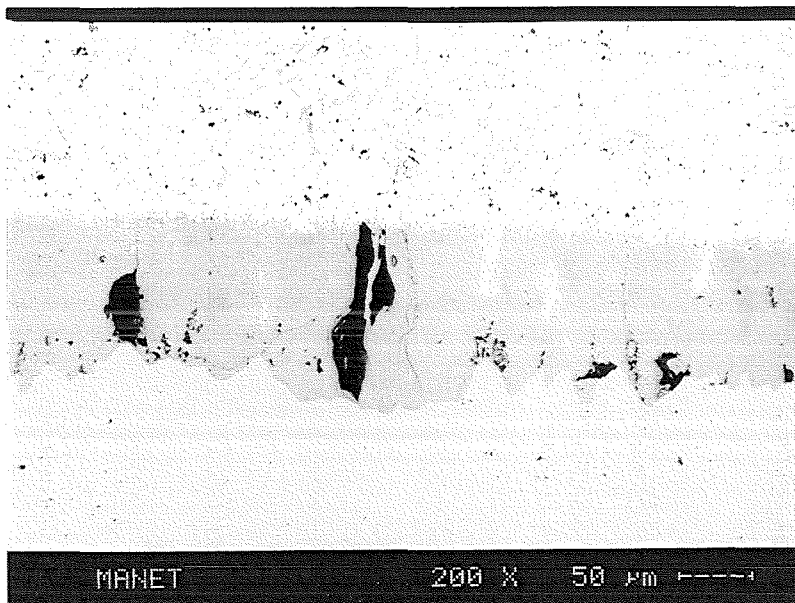


Abb. 37: Schmelze 6 (0,5 Gew.% Ti), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,

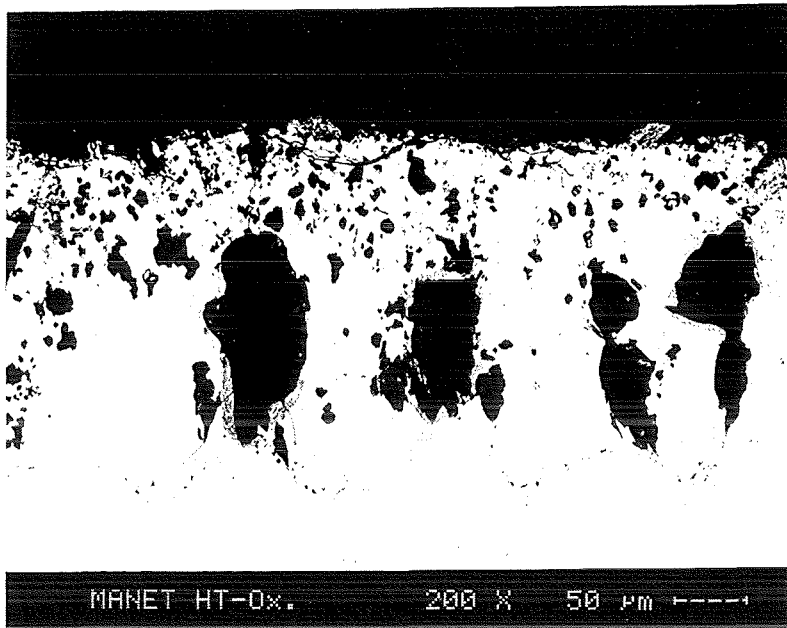


Abb. 38: Schmelze 6 (0,5 Gew.% Ti), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

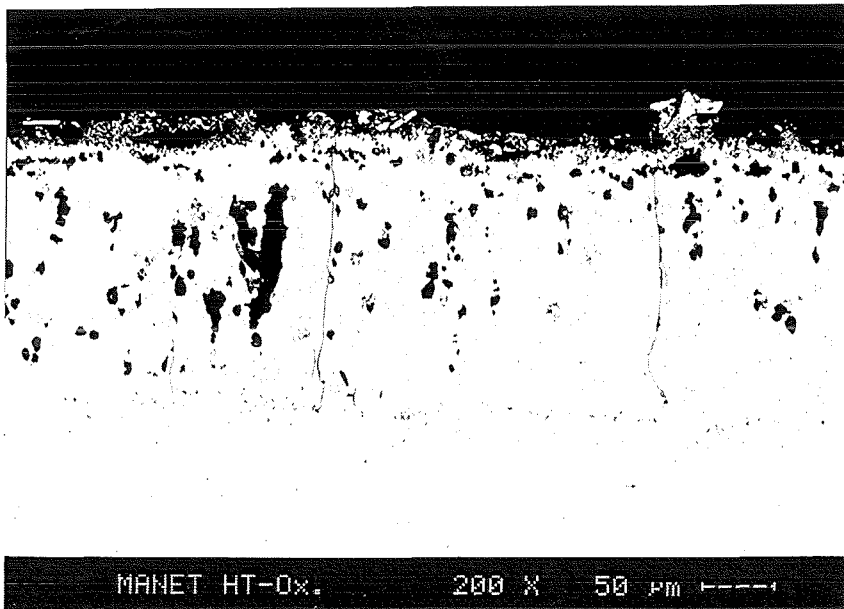


Abb. 39: Schmelze 6 (0,5 Gew.% Ti), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 7

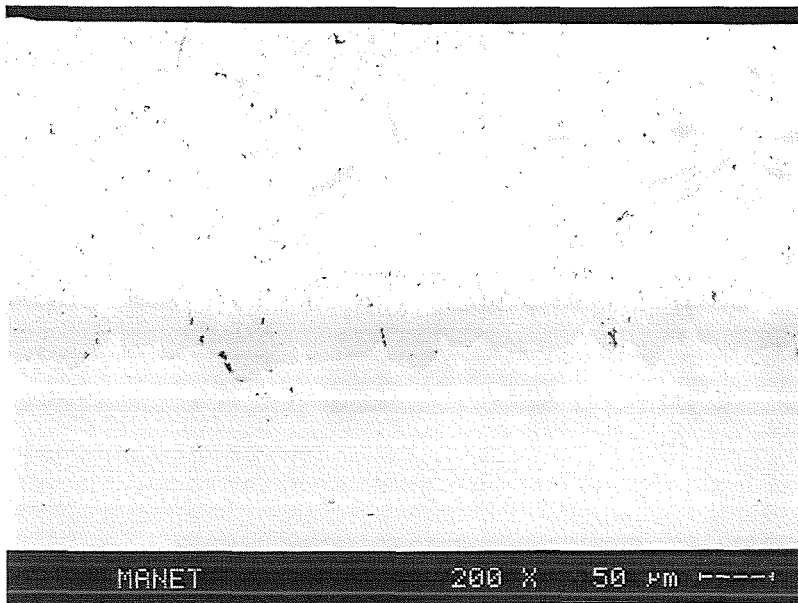


Abb. 40: Schmelze 7 (0,5 Gew.% Zr), 5 Minuten Tauchzeit bei 800 °C

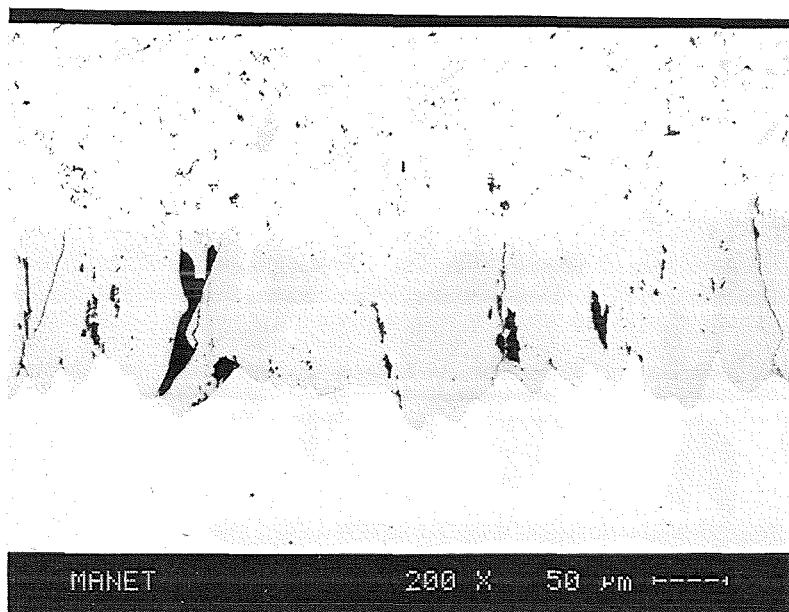


Abb. 41: Schmelze 7 (0,5 Gew.% Zr), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C

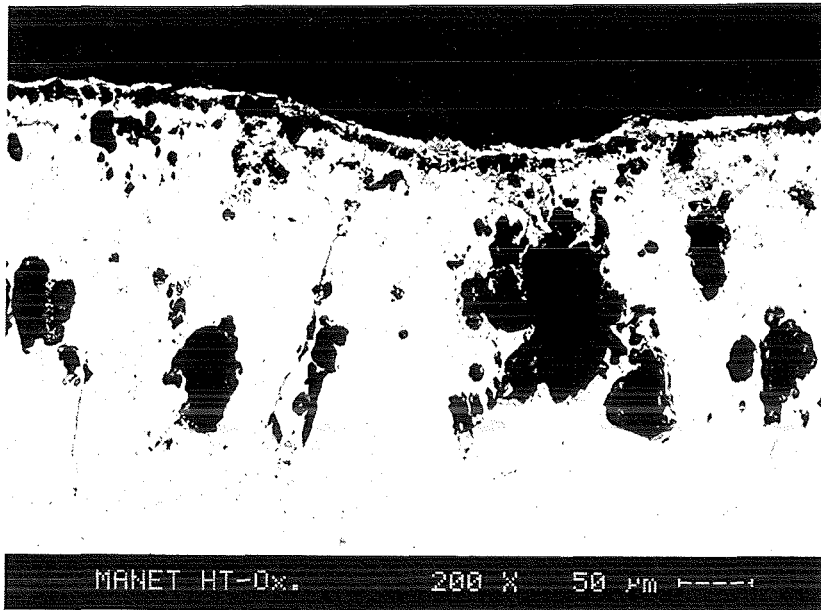


Abb. 42: Schmelze 7 (0,5 Gew.% Zr), 5 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

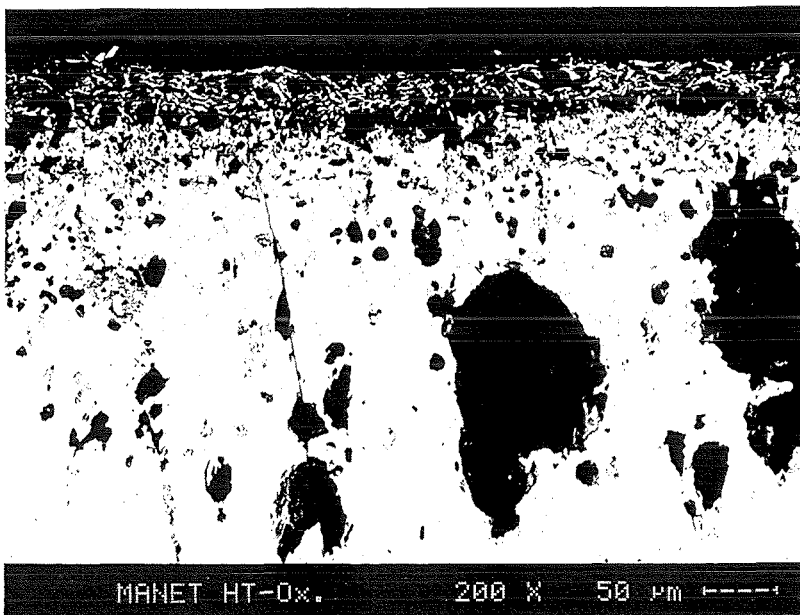


Abb. 43: Schmelze 7 (0,5 Gew.% Zr), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C,  
HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Schmelze 8



Abb. 44: Schmelze 8 (0,5 Gew.% V), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C

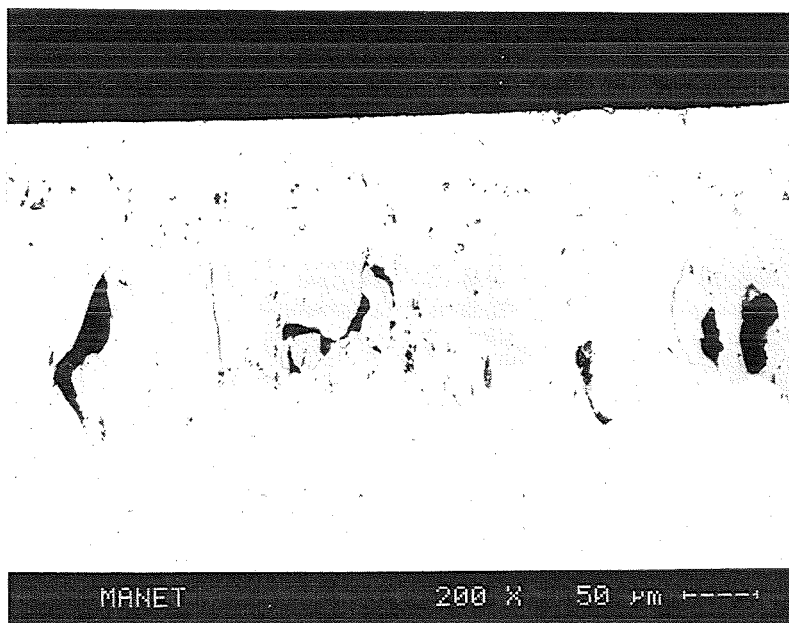


Abb. 45: Schmelze 8 (0,5 Gew.% V), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C

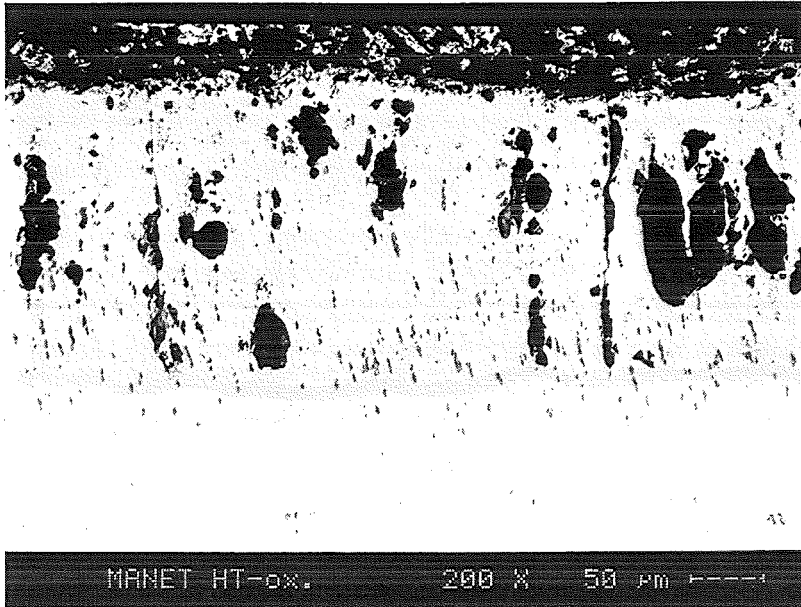


Abb. 46: Schmelze 8 (0,5 Gew.% V), 1 Minute Tauchzeit bei 800 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

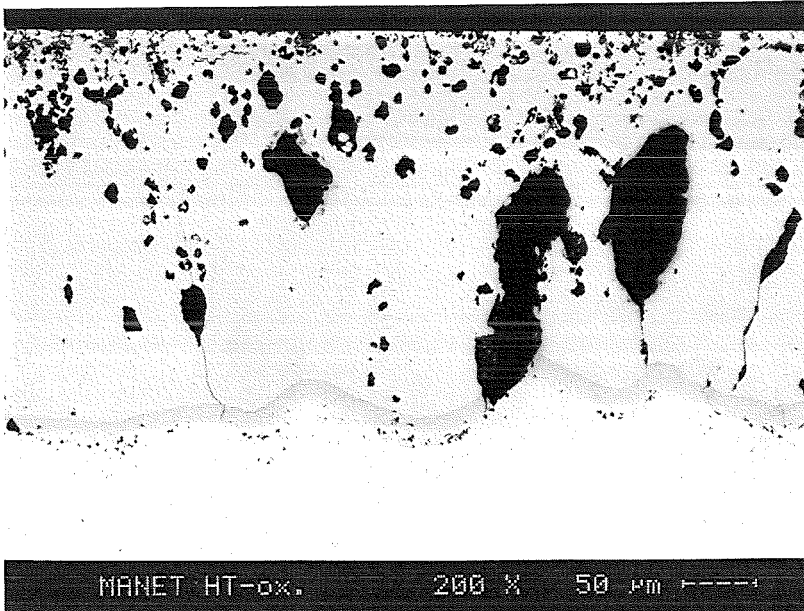


Abb. 47: Schmelze 8 (0,5 Gew.% V), 10 Minuten Tauchzeit bei 800 °C, HT-Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

**Beispiele für die Oxidation bei 950 °C, 30 h, an Luft**

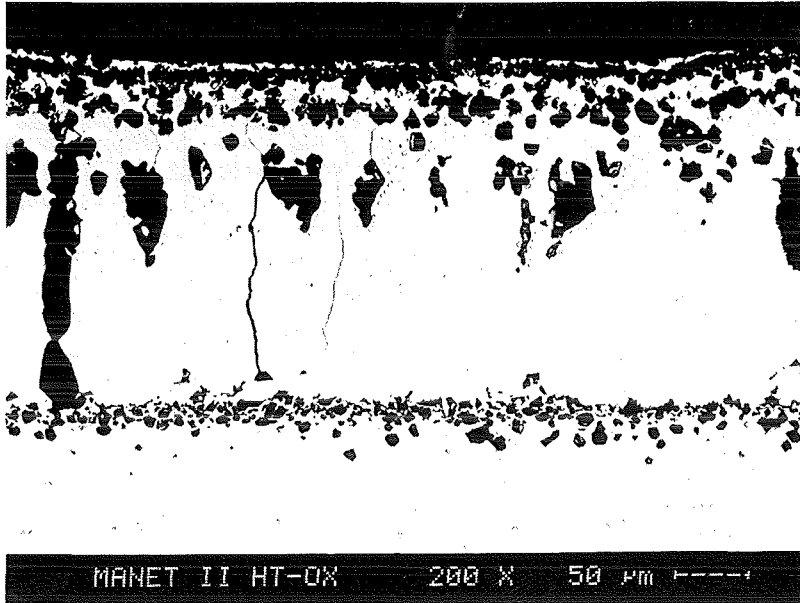


Abb. 48: Schmelze 7 (0,5 Gew.% Zr), 2 Minuten Tauchzeit bei 800 °C, HT-Oxidation bei 950 °C, 30 h, an Luft

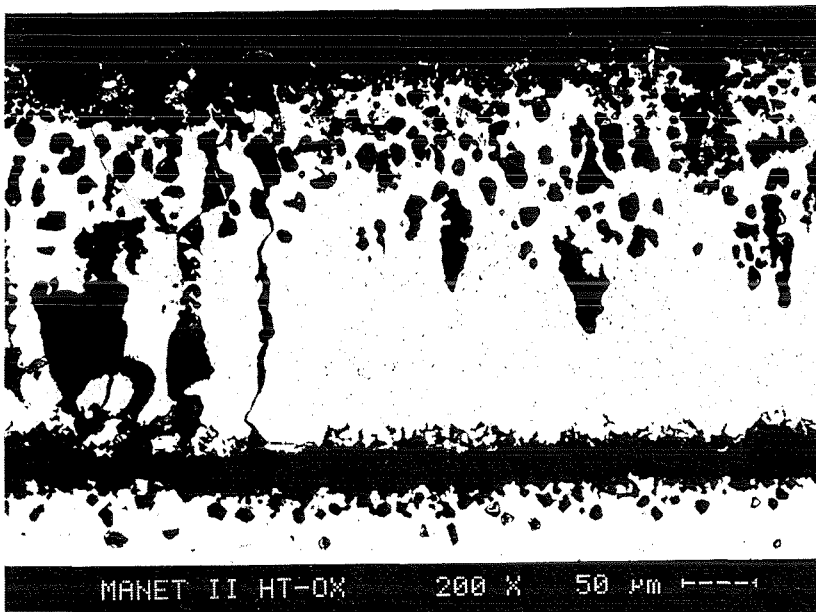


Abb. 49: Schmelze 5 (1,0 Gew.% W), 5 Minuten Tauchzeit bei 800 °C, HT-Oxidation bei 950 °C, 30 h, an Luft



---

## 2. Ergebnisse der mittels EDX untersuchten Probenoberflächen

Schmelzen mit anderen Legierungszusätzen

Tabelle 7 :

Oberflächenkonzentrationen der Proben mit fünf Minuten Tauchzeit

Schmelze	Al [Gew.%]	Fe [Gew.%]	Cr [Gew.%]	Mn [Gew. %]	Legierungsmetall [Gew.%]
Schmelze 4	98,5	1,4	0,1	0,0	0,0 Mo
Schmelze 5	95,5	4,0	0,6	0,0	0,0 W
Schmelze 6	97,7	5,7	0,7	0,0	0,7 Ti
Schmelze 7	97,6	2,1	0,2	0,0	0,0 Zr
Schmelze 8	98,1	1,8	0,1	0,0	0,0 V

Tabelle 8:  
Oberflächenkonzentrationen der bei 750 °C und 30 h oxidierten Proben

Schmelze / Tauchzeit [min]	Al [Gew. %]	Fe [Gew. %]	Cr [Gew. %]	Mn [Gew. %]	Leg.-Metall [Gew. %]
4 / 1	75,4	20,9	3,5	1,4	0,0 Mo
4 / 2	76,3	18,8	3,3	0,2	1,53 Mo
4 / 5	76,4	19,7	3,1	0,2	0,7 Mo
4 / 7	73,9	20,9	3,9	0,3	1,0 Mo
4 / 10	80,1	15,9	3,1	0,4	0,4 Mo
5 / 1	74,9	21,2	3,0	0,2	0,8 W
5 / 2	74,4	22,1	2,6	0,1	0,8 W
5 / 5	75,3	21,3	2,3	0,2	1,0 W
5 / 7	72,5	23,4	3,1	0,2	0,4 W
5 / 10	73,4	20,6	3,7	0,2	2,1 W
6 / 1	64,7	27,8	3,5	0,3	4,0 Ti
6 / 2	64,9	28,4	4,2	0,4	2,1 Ti
6 / 5	66,3	23,8	5,3	0,4	4,2 Ti
6 / 7	65,4	27,8	4,8	0,3	1,8 Ti
6 / 10	59,6	32,1	5,6	0,3	2,5 Ti
7 / 1	65,1	28,4	2,7	0,2	3,7 Zr
7 / 2	64,5	27,9	4,7	0,3	2,7 Zr
7 / 5	63,7	28,0	3,9	0,2	4,2 Zr
7 / 7	59,6	34,9	1,5	0,1	3,9 Zr
7 / 10	60,4	34,3	3,2	0,3	1,9 Zr
8 / 1	41,9	42,8	7,1	0,6	7,7 V
8 / 2	43,7	39,9	7,5	0,5	8,3 V
8 / 5	42,6	45,5	6,8	0,5	4,6 V
8 / 7	39,1	49,2	6,9	0,7	4,1 V
8 / 10	36,9	51,4	7,4	0,7	3,8 V

Tabelle 9:  
Oberflächenkonzentrationen der bei 950 °C und 30 h oxidierten Proben

Schmelze / Tauchzeit [min.]	Al [Gew. %]	Fe [Gew. %]	Cr [Gew. %]	Mn [Gew. %]	Leg.-Metall [Gew. %]
4 / 1	82,3	14,8	2,0	0,3	0,6 Mo
4 / 2	85,3	12,7	1,3	0,2	0,6 Mo
4 / 5	77,7	20,2	1,7	0,1	0,4 Mo
4 / 7	81,2	16,0	2,1	0,2	0,6 Mo
4 / 10	80,2	17,2	2,2	0,3	0,6 Mo
5 / 1	80,4	18,0	1,5	0,2	0,0 W
5 / 2	84,2	14,1	1,6	0,2	0,0 W
5 / 5	84,3	17,3	1,7	0,1	0,0 W
5 / 7	74,6	22,9	2,3	0,3	0,0 W
5 / 10	76,5	21,1	1,9	0,4	0,0 W
6 / 1	70,4	25,4	2,4	0,4	1,4 Ti
6 / 2	72,9	20,3	2,4	0,4	4,2 Ti
6 / 5	67,4	28,5	2,3	0,4	1,3 Ti
6 / 7	68,6	28,0	2,7	0,2	0,7 Ti
6 / 10	68,9	27,7	2,2	0,2	1,0 Ti
7 / 1	81,3	13,4	1,5	0,2	3,8 Zr
7 / 2	84,7	8,6	1,1	0,3	1,8 Zr
7 / 5	83,1	10,3	0,8	0,1	3,3 Zr
7 / 7	81,9	14,2	1,3	0,2	2,5 Zr
7 / 10	81,7	13,0	1,1	0,2	3,9 Zr
8 / 1	78,3	14,9	4,8	0,5	1,5 V
8 / 2	79,7	14,0	4,3	0,3	1,7 V
8 / 5	83,4	11,3	2,8	0,5	2,0 V
8 / 7	87,6	10,1	1,6	0,1	0,6 V
8 / 10	89,0	9,0	1,3	0,2	0,5 V

### 3. Flächenbezogener Massenzuwachs der bei hohen Temperaturen an Luft oxidierten Proben

Proben mit siliziumhaltigen Beschichtungen

Tabelle 10:

Flächenbezogener Massenzuwachs bei nach der Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Probe	Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	Massendifferenz [mg]	Massenzuwachs [mg/cm <sup>2</sup> ]
<b>Al + 10 Gew.% Si</b>			
1 min	17,20	9,2	0,5349
2 min	17,19	7,2	0,4188
5 min	16,92	7,2	0,4255
7 min	19,07	8,1	0,4245
10 min	18,06	16,0	0,8856
<b>Al + 5 Gew.% Si</b>			
1 min	16,58	---	---
2 min	16,96	15,3	0,9019
5 min	16,65	14,0	0,8405
7 min	16,82	17,9	1,1639
10 min	16,38	17,3	1,0557

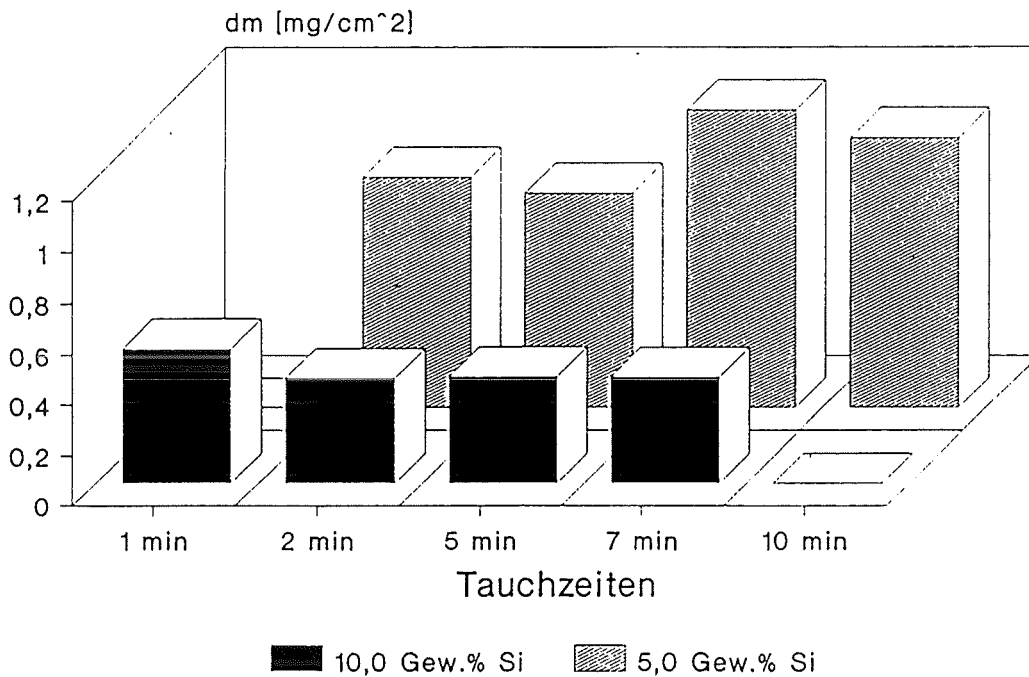


Abb. 50: Flächenbezogener Massenzuwachs der Proben mit Siliziumlegierung nach der Hochtemperaturoxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Flächenbezogener Massenzuwachs der Proben, die mit Mo-, W-, Ti-, Zr- und V-Legierungen beschichtet und dann bei 750 °C bzw. bei 950 °C 30 h an Luft oxidiert wurden

Tabelle 11:  
Massenzuwachs nach Oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

Probe [Leg.El. / min]	Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	Massendifferenz [mg]	Massenzuwachs [mg/cm <sup>2</sup> ]
Mo / 1	16,65	11,4	0,6882
Mo / 2	16,52	10,7	0,6474
Mo / 5	16,61	14,2	0,8544
Mo / 7	16,96	12,4	0,7309
Mo / 10	17,22	19,8	1,1496
W / 1	17,45	10,4	0,5960
W / 2	17,71	12,9	0,7280
W / 5	17,47	13,3	0,7610
W / 7	17,61	17,6	0,9989
W / 10	17,98	11,5	0,6393
Ti / 1	17,71	12,0	0,6774
Ti / 2	17,48	12,6	0,7206
Ti / 5	17,61	3,9	0,2214
Ti / 7	17,58	20,0	1,1373
Ti / 10	17,71	---	---
Zr / 1	17,28	35,0	2,0245
Zr / 2	17,28	13,1	0,7578
Zr / 5	17,64	16,3	0,9236
Zr / 7	17,47	16,3	0,9327
Zr / 10	17,48	18,7	1,0695
V / 1	17,31	16,1	0,9299
V / 2	17,69	17,0	0,9609
V / 5	18,42	14,3	0,7760
V / 7	17,71	13,5	0,7620
V / 10	17,63	13,8	0,7823

Tabelle 12:

Massenzuwachs nach Hochtemperaturoxidation bei 950 °C, 30 h, an Luft

Probe [Leg.El. / min]	Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	Massendifferenz [mg]	Massenzuwachs [mg/cm <sup>2</sup> ]
Mo / 1	12,59	63,9	5,0738
Mo / 2	16,62	58,2	3,5020
Mo / 5	16,97	74,8	4,4060
Mo / 7	17,54	85,3	4,8618
Mo / 10	17,34	107,3	6,1855
W / 1	17,60	55,5	3,1525
W / 2	17,93	71,8	4,0034
W / 5	18,17	78,2	4,3024
W / 7	17,98	78,1	4,3415
W / 10	17,92	85,6	4,7773
Ti / 1	17,48	63,2	3,6145
Ti / 2	17,61	57,5	3,2652
Ti / 5	17,78	61,6	3,4632
Ti / 7	17,61	73,5	4,1728
Ti / 10	17,89	70,8	3,9577
Zr / 1	17,32	57,5	3,3197
Zr / 2	17,61	67,6	3,8398
Zr / 5	17,31	78,7	4,5457
Zr / 7	17,38	60,3	3,4695
Zr / 10	17,98	92,7	5,1566
V / 1	17,35	117,4	6,7677
V / 2	18,11	136,5	7,5385
V / 5	17,82	101,7	5,7068
V / 7	17,81	86,8	4,8731
V / 10	18,04	89,5	4,9618

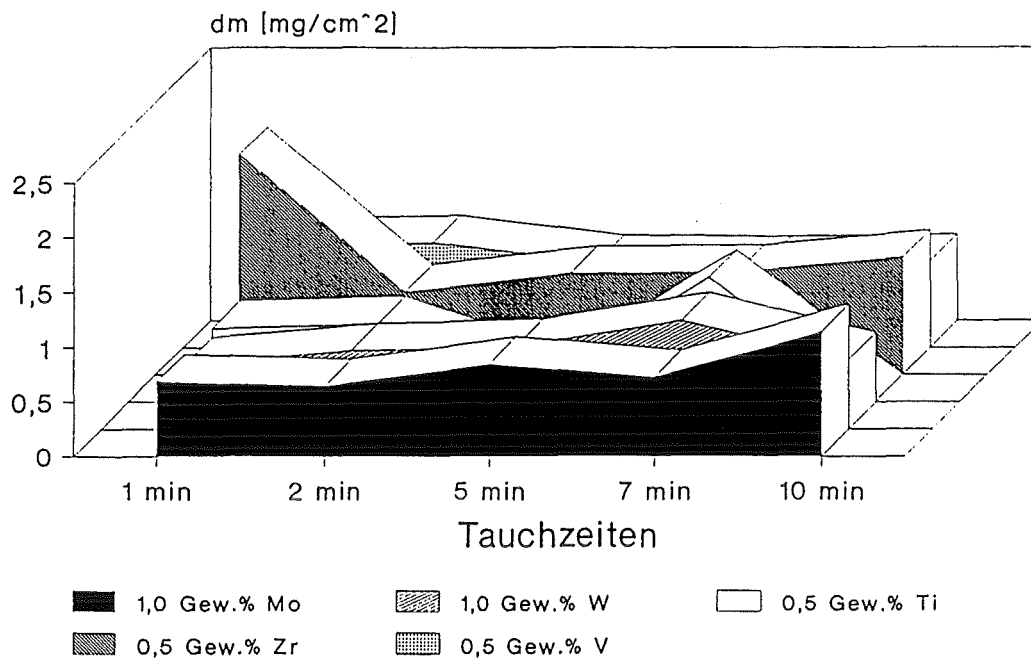


Abb. 51: Flächenbezogener Massenzuwachs nach oxidation bei 750 °C, 30 h, an Luft

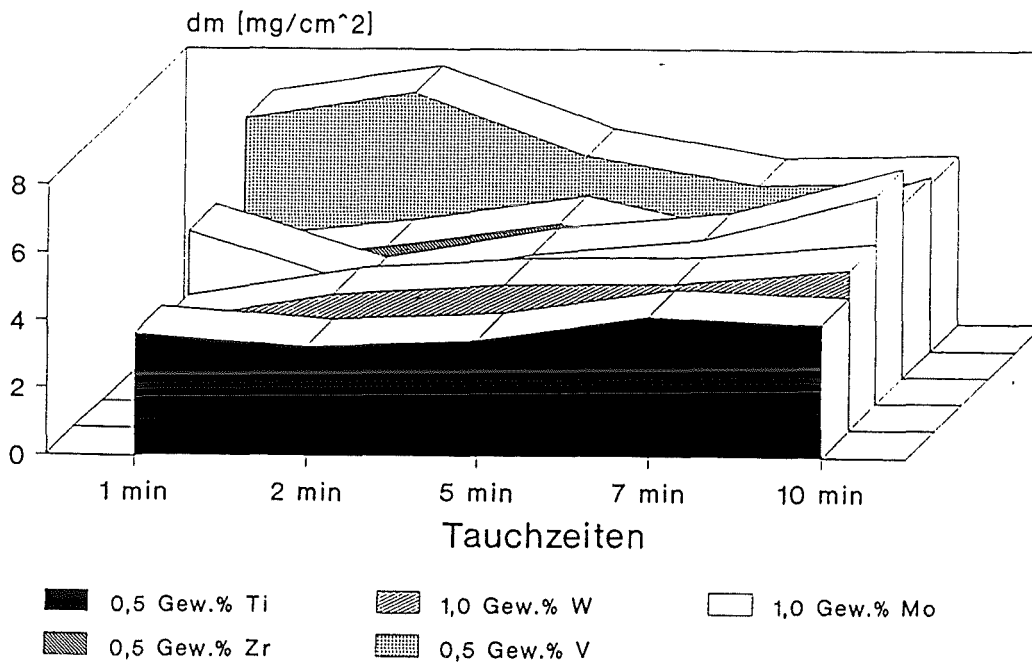


Abb. 52: Flächenbezogener Massenzuwachs nach Oxidation bei 950 °C, 30 h, an Luft

## 4 Dicken der Legierungsschichten zwischen Stahl und Aluminiumauflage

Tabelle 13:  
Legierungsschichtdicken bei den Aluminiumbeschichtungen

Tauchzeit	Mo	W	Ti	Zr	V	Si
1 min	15 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
2 min	50 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
5 min	80 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$	55 $\mu\text{m}$	55 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$
7 min	110 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$
10 min	125 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	85 $\mu\text{m}$	95 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$

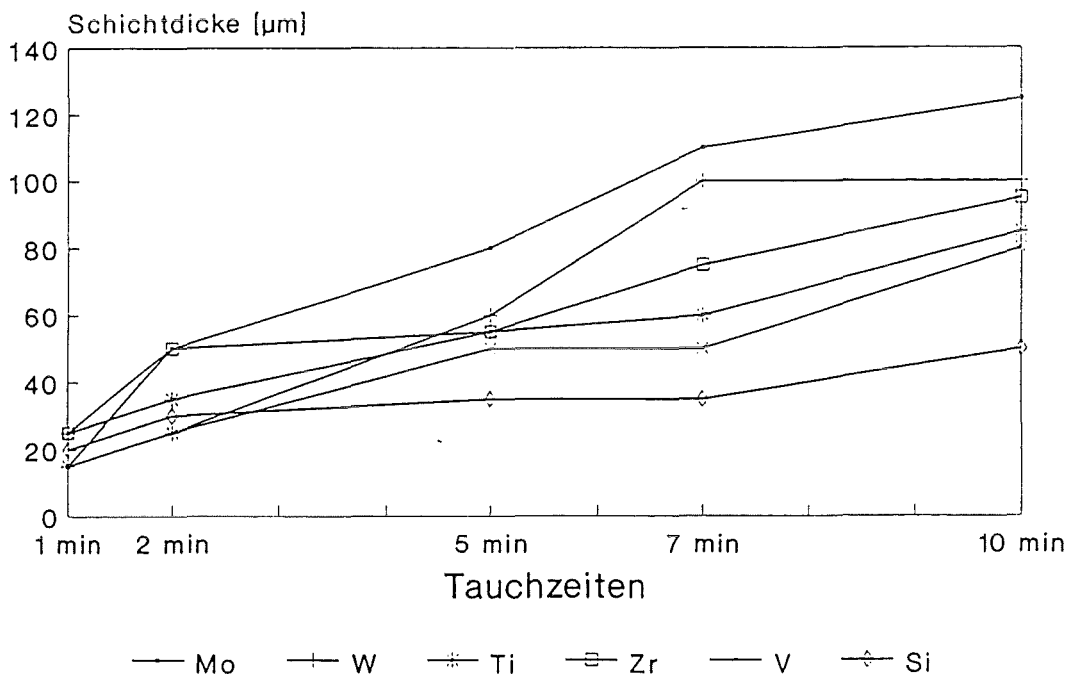


Abb. 53: Schichtdicken der Legierungsphasen zwischen Stahl und Aluminium