



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6823

**Korrosionsverhalten von
Stählen in sauerstoffbeladenem,
flüssigem Pb55,5%Bi unter
Berücksichtigung von
Oberflächenmodifikationen**

A. Heinzel

Institut für Hochleistungsimpuls- und
Mikrowellentechnik
Programm Nukleare Sicherheitsforschung

März 2003

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6823

**Korrosionsverhalten von Stählen in sauerstoffbeladenem,
flüssigem Pb55,5%Bi unter Berücksichtigung von
Oberflächenmodifikationen**

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

Dissertation

Annette Heinzl

Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik
Programm Nukleare Sicherheitsforschung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

**Korrosionsverhalten von Stählen in sauerstoffbeladenem,
flüssigem Pb55,5%Bi unter Berücksichtigung von
Oberflächenmodifikationen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Geol. Annette Heinzl

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2002

Hauptreferent: Prof. Dr. D. Munz

Korreferat: Prof. Dr. H. Bluhm

Zusammenfassung

Das Konzept des ADS (accelerator driven system) zur Transmutation von Aktiniden und Transuranen besteht aus der Kombination einer unterkritischen Spaltanordnung und einer beschleunigergetriebenen Spallations-Neutronenquelle. Als Spallationstarget und Kühlmittel ist flüssiges Blei bzw. eine Blei-Wismut Legierung vorgesehen. Um einen Dauerbetrieb zu gewährleisten, müssen die durch flüssiges Pb und PbBi auftretenden Korrosionsprobleme beherrscht werden. Es ist bekannt, dass oxidische Schutzschichten auf dem Stahl den Korrosionsangriff verlangsamen.

In der vorliegenden Arbeit werden martensitische und austenitische Stähle in stagnierenden und fließenden Pb55,5%Bi bei Temperaturen zwischen 420 und 650°C getestet. Des Weiteren werden Proben mit Al-haltigen Legierungen in der Oberfläche und Al-haltigen Beschichtungen untersucht. Ziel der Arbeit ist es, das Korrosionsverhalten der Stähle in der flüssigen eutektischen PbBi Legierung zu erfassen und Möglichkeiten aufzuzeigen, den Stahl über die Ausbildung stabiler Oxidschichten unter kontrolliertem Sauerstoffpotenzial zu schützen. Eine wichtige Voraussetzung für die Einstellung der Sauerstoffkonzentration in PbBi über die Gasphase war die Betrachtung des Systems Pb-Bi-O. Es wird gezeigt, dass im Vergleich zu Pb der Sauerstoffpartialdruck über PbBi um 2 Größenordnungen höher sein muss, um stabile Schutzschichten zu erreichen.

Mit einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% im PbBi ist bei Temperaturen bis zu 550°C und Standzeiten bis 7223 h keine Flüssigmetallkorrosion zu beobachten. Abplatzende Oxidschichten wachsen nach. Bei höheren Temperaturen ist eine Aluminisierung der Oberfläche notwendig. Wird genügend Al in die Oberfläche einlegiert, tritt kein nachweisbarer Lösungsangriff auf. Reine Al-Deckschichten zeigten dagegen keine Schutzwirkung. Wenig beständig erwiesen sich NiCrAlY Deckschichten, da die Basiskomponente Ni durch die Metallschmelze zu schnell herausgelöst wird. FeCrAlY Deckschichten erscheinen deshalb Erfolg versprechender. Es konnte gezeigt werden, dass dünne Beschichtungen durch GESA Umschmelzung mit dem Grundmaterial sicher verschweißt werden. Abplatzungen der Beschichtung sind nicht zu erwarten.

Corrosion behaviour of steels in oxygen containing, liquid Pb55,5%Bismuth considering surface modification

Abstract

The concept of an ADS (accelerator driven system), which intended to be used for the transmutation of actinides and transuranics, combines a sub critical fission device and an accelerator driven spallation neutron source. Liquid lead or a lead bismuth alloy are candidate materials for the spallation target and the coolant. To guarantee a continuous operation the corrosion problems caused by liquid Pb and PbBi have to be controlled. It is known that protective oxide layers on steel surfaces retard the corrosion attack.

In this work, martensitic and austenitic steels are tested in stagnant and flowing Pb55,5%Bismuth at temperatures between 420 – 600°C. In addition samples alloyed with Al in the surface and Al containing coatings are investigated. Aim of this work is to record the corrosion behaviour of steels in liquid eutectic PbBi alloy and to show possibilities to protect the steels by developing stable oxide scales under controlled oxygen potential. An important prerequisite for the adjustment of the oxygen concentration in PbBi via the gas phase was the study of the Pb-Bi-O system. It will be shown, that the oxygen partial pressure above the liquid PbBi has to be 2 magnitudes higher than above liquid Pb to form stable protective layers.

No liquid metal corrosion is observed at an oxygen concentration of $5 \cdot 10^{-7}$ wt% in PbBi exposed up to 7223h at a temperature of 550°C. Oxide layers which spalls off grow again. At higher temperatures aluminising of the surface is needed. If the Al concentration in the surface is high enough, no detectable dissolution attack happens. Pure Al layers have no protective effect. NiCrAlY layers show low stability, because of the high solubility of the basic component Ni in the liquid metal. Therefore a FeCrAlY layer seems to be more promising. It is shown that thin coatings could be bond with the bulk material by the GESA treatment. Spalling of these coatings is not expected.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	2
3. Beschleunigergetriebene unterkritische Anordnung (ADS)	4
4. Korrosionsmechanismen und der Stand der Technik	5
4.1. Aufbau der Oxidschicht	7
4.2. Einflüsse von Aluminium und Silizium auf die Oxidation in Luft	9
5. Theoretische Grundlagen zur Lösung von Sauerstoff in PbBi	10
5.1. Das System Blei - Wismut	10
5.1.1 Löslichkeiten von Metallen in PbBi	13
5.2. Systeme mit gelöstem Sauerstoff	14
5.2.1 Blei - Sauerstoff	14
5.2.2 Wismut – Sauerstoff	18
5.2.3 Blei - Wismut - Sauerstoff	20
5.2.3.1. Berechnung der Sättigung von Sauerstoff in PbBi	20
5.3. Gleichgewichte mit der Gasphase	23
5.3.1 Sauerstoffpartialdruck und Aktivität in Pb	23
5.3.1.1. Sauerstoffpartialdruck und Aktivität in PbBi	26
5.3.2 Das Richardson-Ellingham Diagramm	27
5.3.3 Andere Methoden zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration	29
6. Korrosionsexperimente	30
6.1. Probenvorbereitung	30
6.1.1 Probenmaterial	30
6.1.2 Oberflächenmodifikation durch Einlegieren von Al mit GESA	31
6.1.3 Oberflächenmodifikation durch Interdiffusion von Al und Stahl	34
6.1.4 Einlegierung von Al in die Stahloberfläche durch Tauchaluminisierung	36
6.1.5 Oberflächenschutz durch MCrAlY Beschichtungen	37
6.2. Untersuchungsmethoden und Probenpräparation	39
6.2.1 Präparation der unbehandelten Proben vor der Weiterbehandlung und Auslagerung	39
6.2.2 Probenpräparation für Untersuchungen im Labor	39
6.3. Durchführung der Experimente	41
6.3.1 Anlage für Experimente in stagnierenden PbBi	41
6.3.1.1 Probenwechsel	44
6.3.1.2 Kontrolle der Sauerstoffkonzentration	46
6.3.2 Kreislaufteststände	49
6.3.2.1 Aufbau der Kreisläufe	49
6.3.2.2 Einstellung der Sauerstoffkonzentration	50
6.3.2.3 Probenform und Probenhalterung	51
6.4. Experimente	53
6.5. Ergebnisse der Auslagerungen	54
6.5.1 Austenitische Stähle	54
6.5.2 Martensitische Stähle	63
6.5.3 Stähle mit einlegiertem Al	70
6.5.4 Stähle mit NiCrAlY Schutzschichten	76
6.5.5 Lösungsangriff im Inneren der 1.4970 Rohre	77
6.5.6 Vergleich des Korrosionsverhaltens der Stähle in Pb und PbBi bei gleichem Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre	78

7. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	79
7.1. Austenitische Stähle	79
7.2. Martensitische Stähle	79
7.3. Al-Legierung	80
7.4. NiCrAlY Schichten	81
8. Diskussion der Ergebnisse	82
8.1. Das System Pb-Bi-O	82
8.2. Materialverhalten	85
9. Schlussfolgerung	90
10. Literaturverzeichnis	92

1 Einleitung

Mitte der 90er Jahre wurde die Entwicklung der beschleunigergetriebenen unterkritischen Reaktorordnung (ADS - Accelerator Driven System) aufgegriffen, um eine Anlage zur Transmutation von Aktiniden und Transuranen im schnellen Neutronenspektrum zur Reduktion der langlebigen radioaktiven Abfälle zu schaffen [1, 2]. Zusätzlich zielt die Entwicklung auf eine Anlage zur nuklearen Leistungserzeugung, die durch den Beschleuniger ein sicheres Abschalten erlaubt.

Das Konzept des ADS besteht aus der Kombination einer unterkritischen Anordnung aus spaltbarem Material und einer beschleunigergetriebenen Spallations-Neutronenquelle. Bei letzterer wird mit einem Protonenbeschleuniger auf ein Spallationstarget geschossen. Dabei entstehen hochenergetische Neutronen unter deren Beschuss z.B. Plutonium und sogenannte minore Aktiniden in kurzlebige Spaltprodukte zerlegt werden. Mit dem Abschalten des Beschleunigers klingt die Leistung, entsprechend der Lebensdauer der schnellen Neutronen, in Millisekunden bis zur Nachwärme ab.

Als Spallationstarget und Kühlmittel ist flüssiges Blei bzw. eine Blei-Wismut Legierung vorgesehen. Trotz einiger neutronenphysikalischer und thermodynamischer Vorteile sind bisher weder Pb noch seine Legierungen in einem zivilen Reaktor eingesetzt worden, da die Schmelzen Legierungsbestandteile aus Stahl lösen. Um einen Dauerbetrieb zu gewährleisten, müssen aber die durch flüssiges Pb und PbBi auftretenden Korrosionsprobleme potentieller Struktur- und Fensterwerkstoffe wie austenitische und martensitische Stähle beherrscht werden [3].

Untersuchungen an russischen Forschungseinrichtungen haben gezeigt, dass ein Aufbringen bzw. Aufwachsen einer oxidischen Schutzschicht als Diffusionsbarriere den Korrosionsangriff so weit verlangsamt, dass eine ausreichende Lebensdauer gewährleistet ist [4]. Dabei werden verschiedene Bedingungen an die Oxidschicht gestellt. Sie muss eine gute Stabilität und Haftfestigkeit auf dem Strukturmaterial aufweisen. Außerdem ist eine ausreichende Dichte und eine Hemmung gegen die Diffusion von Kationen und Anionen in der Oxidschicht gefordert, damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht gering bleibt. Dies kann durch die Legierungszusammensetzung, d.h. durch die an der Oberfläche des Stahls vorhandenen Oxidbildner beeinflusst werden.

Die Stabilität der Oxidschicht ist abhängig vom Sauerstoffpotential in der Metallschmelze. Es muss sich stets genügend Sauerstoff im flüssigen Pb und PbBi befinden, damit sich die Oxidschicht nicht zersetzt. Ein zu hoher Sauerstoffgehalt dagegen führt zum Ausfallen von

Bleioxid oder Blei-Wismut-Oxid und damit zu Ablagerungen im Kreislauf. Eine ständige Sauerstoffkontrolle in der Metallschmelze ist daher wichtig.

2 Problemstellung

Ziel der Dissertation ist es, das Korrosionsverhalten der Strukturwerkstoffe gegenüber der flüssigen eutektischen PbBi-Legierung zu untersuchen und Möglichkeiten zu finden, den Stahl über die Ausbildung stabiler Oxidschichten unter kontrolliertem Sauerstoffpotential zu schützen. Hierzu sollen unterschiedliche Stähle bei verschiedenen Temperaturen, Sauerstoffpotentialen, mit und ohne Oberflächenmodifikationen unter stagnierenden sowie fließenden Bedingungen untersucht werden. Für Auslagerungsversuche im stagnierenden PbBi werden Versuchseinrichtungen, ähnlich der im Forschungszentrum Karlsruhe bestehenden COSTA (CORrosion test stand for STagnant liquid Alloys) Versuchseinrichtung, aufgebaut.

Die Versuchsbedingungen sind entsprechend den Einsatzbedingungen der Werkstoffe im ADS festgelegt. Es werden Kühlmitteltemperaturen am Kernaustritt von 600°C und in den kühleren Zonen von 400°C erwartet [1]. Wegen des niedrigeren Schmelzpunktes von PbBi kann die untere Temperatur auch wesentlich niedriger sein.

Nickel wird besonders stark durch die Metallschmelze aus dem Strukturmaterial gelöst. Dies hat zur Folge, dass austenitische Stähle, die hohe Ni Gehalte besitzen, stärker geschädigt werden als martensitische. Letztere sind jedoch nur beschränkt bei Temperaturen um 600°C einsetzbar. Als Lösungsansatz gilt neben den Oxidschichten, die in den flüssigen Pb Legierungen mit gelöstem Sauerstoff auf Stählen aufwachsen, das Einlegieren von Aluminium in die Stahloberfläche. Aluminium bildet langsam wachsende, dichte Oxidschichten. Bei Auslagerungsversuchen in Pb wurde die Verbesserung der Korrosionseigenschaften der Strukturmaterialien dadurch bereits nachgewiesen [5]. Es ist zu prüfen, ob die günstigen Eigenschaften auch in PbBi Schmelzen vorhanden sind, obwohl die Löslichkeit von Al in Bi bei 550°C 12,5 at% beträgt und die in Pb nur 1,2 at% [6]. Der Nachweis für die Verwendbarkeit von Al-haltigen Legierungen wird daher eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit sein.

Eine weitere wichtige Aufgabe ist die thermodynamische Betrachtung des Systems Pb-Bi-O. Damit der Kreislauf nicht verstopft, muss das Ausfallen von PbO verhindert werden. Eine Oxidschicht kann aber nur aufwachsen, wenn der Sauerstoffgehalt in der Schmelze hoch genug für die Oxidbildung ist. Die gewünschte Sauerstoffeinstellung erfolgt bei den Tests im stagnierenden PbBi über die Gasphase. Damit die richtigen Bedingungen eingestellt werden können, müssen die Sättigungskonzentration und der Aktivitätskoeffizient von Sauerstoff in PbBi bekannt sein. Für die Bestimmung der Sättigungskonzentration bei den gewünschten Temperaturen gibt es nur eine Näherungsgleichung von Gromov et al. [7], über deren Zuverlässigkeit keine Aussagen gemacht werden kann. Für die Aktivitätskoeffizienten gibt es keine verwendbaren Daten.

3 Beschleunigergetriebene unterkritische Anordnung

1993 stellte eine Arbeitsgruppe unter Leitung von Prof. C. Rubbia [1, 2] das Konzept für eine beschleunigergetriebene Anordnung (ADS = Accelerator Driven System) vor. In Abb. 3-1 ist der schematische Aufbau einer ADS-Anordnung dargestellt. Die drei wesentlichen Komponenten sind der Protonenbeschleuniger, das Target und die unterkritische Anordnung. Die Anordnung oder das Blanket ist für eine Leistungserzeugung durch Spaltungen von $1500 \text{ MW}_{\text{th}}$ ausgelegt.

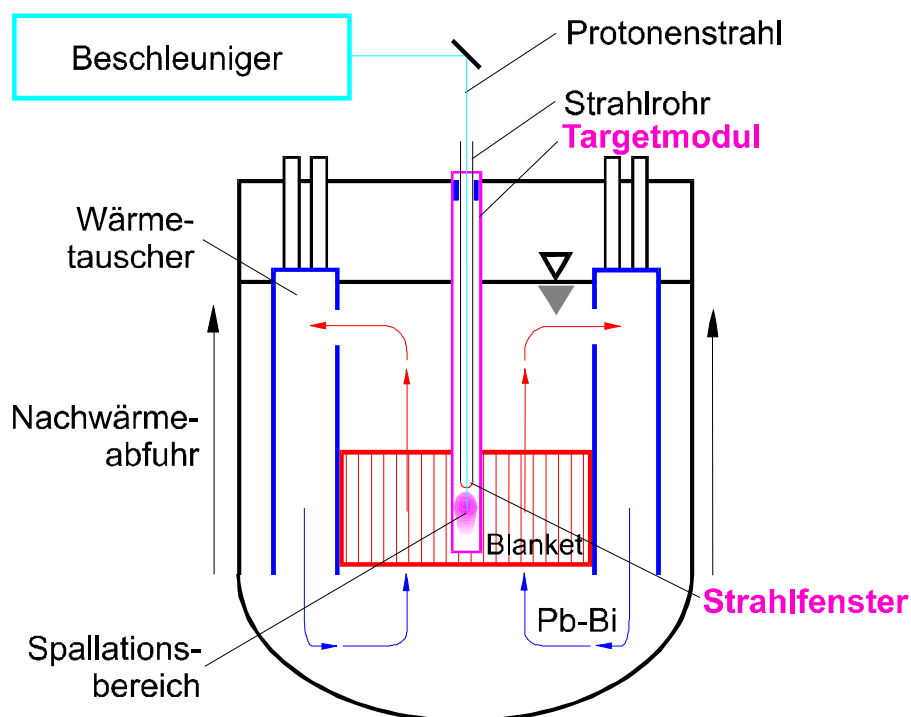


Abb. 3-1: Schematische Darstellung einer ADS-Anordnung

Das ringförmige Blanket umschließt das Target. In dieses ragt von oben das evakuierte Strahlrohr für den Protonenstrahl. Das Strahlrohr endet mit einem Strahlfenster. Der Protonenstrahl mit einer Stromstärke von $12,5 \text{ mA}$ und 1 GeV Teilchenenergie durchdringt das Fenster und tritt in das angrenzende Target aus. Durch Spallationsreaktionen mit dem Targetmaterial werden Neutronen freigesetzt. Diese externe Neutronenquelle wird durch Spaltneutronen in der unterkritischen Anordnung um den Faktor $1/(1-k)$ verstärkt. Die Neutronenflussdichte und damit die Leistungserzeugung bleibt im Mittel konstant. Das Targetmaterial ist Blei oder eine Blei/Wismuth-Legierung, die gleichzeitig als Kühlmittel der Targetzone dienen kann. Die nukleare Wärme wird aus dem Blanket durch Blei oder

Blei/Wismut zu den Wärmetauschern transportiert. Die vier Wärmetauscher sind innerhalb eines Ringraumes des Anlagetanks angeordnet. Auf der Sekundärseite der Wärmetauscher wird Dampf unter hohem Druck zum Antrieb der Kraftwerksturbine erzeugt. Mit dem Abschalten des Beschleunigers klingt die Neutronenflussdichte in dem unterkritischen Blanket ab, so dass die nukleare Wärmezeugung unterbrochen wird. Dies ist der entscheidende Vorteil des ADS gegenüber einer kritischen Anordnung, bei der immer aktive Elemente zum Abschalten erforderlich sind. Hinsichtlich der neutronenphysikalischen Eigenschaften ist die Pb/PbBi gekühlte ADS-Anordnung mit einem schnellen Brüter vergleichbar [8].

Für die Befüllung eines ADS sind 10 000 t Pb oder PbBi vorgesehen. Das stellt hohe Ansprüche an das Strukturmaterial. Nach dem Konzept von Rubbia et al. [1] wird diese Schmelze durch Naturkonvektion umgewälzt. Um einen möglichst hohen Temperaturgradienten in dem flüssigen Metall zu erreichen, ist ein Reaktorbehälter mit 6 m Durchmesser und einer Höhe von 30 m vorgesehen. Die Säule des flüssigen Metalls beträgt 20 m. Bei einem vorgesehenen Temperaturgradienten von 200°C zwischen den Wärmetauschern und dem Reaktorkern, ergibt sich eine Fließgeschwindigkeit von 2 m/s am Reaktorkern, ansonsten 1/3 davon. Die maximalen Temperaturen liegen zwischen 600 und 700°C.

4 Korrosionsmechanismen und der Stand der Technik

Die Korrosion von Stahl in Metallschmelzen wird durch Lösungsvorgänge bestimmt. Hierzu gehören das Lösen des flüssigen Metalls in Stahl unter Bildung fester Phasen, die Bildung intermetallischer Phasen, das Lösen von Stahl im flüssigen Metall und das selektive Herauslösen von Legierungselementen durch die Schmelze [9]. Die beiden zuletzt genannten Ursachen sind maßgebend für die Flüssigmetallkorrosion [3].

Die Stärke des Flüssigmetallangriffes ist abhängig von der Löslichkeit der einzelnen Stahlkomponenten im Flüssigmetall. Ni ist bis 3,67 at% in PbBi bei 600°C löslich. Die Löslichkeiten von Cr mit $2,34 \cdot 10^{-3}$ at% und von Fe mit $1,21 \cdot 10^{-3}$ at% sind deutlich geringer [7]. Mit fallender Temperatur sinkt die Löslichkeit, wodurch gelöstes Material an kälteren Stellen in einem Kühlkreislauf ausfällt. Hochtemperaturbeständige Metalle, wie W, Nb und Mo, erwiesen sich als korrosionsresistent gegenüber flüssigem Pb und Bi. Auf Grund ihrer

schlechten Verarbeitbarkeit und ihres hohen Preises, sind diese Metalle jedoch in großen Mengen nicht wirtschaftlich einzusetzen [10, 11, 12, 13].

Eine weitere, besonders in den 50^{er} bis Mitte der 70^{er} Jahre, häufig untersuchte Möglichkeit die Flüssigmetallkorrosion zu verlangsamen oder zu verhindern, ist die Bildung oder das Aufbringen von Schutzschichten. Hierbei ist die Zugabe von Inhibitoren, wie Ti und Zr, in die flüssige Metallschmelze zu nennen. Dabei bilden sich schützende Ti/Zr Nitrid oder Carbidschichten auf der Stahloberfläche aus. Diese Schutzschichten sind selbstausheilend, solange genügend Kohlenstoff oder Stickstoff im Stahl vorhanden ist und ausreichend Inhibitoren aus dem flüssigen Metall zur Verfügung gestellt werden [14, 15]. Das Verfahren kann nur unter reduzierenden Bedingungen angewendet werden, da Ti und Zr eine hohe Affinität zu Sauerstoff besitzen. Kleine Sauerstoffmengen können durch Mg Zugaben in die Schmelze gebunden werden. Es ist jedoch keine Anwendung dieses Verfahrens bekannt geworden.

Eine weitere Möglichkeit für den Korrosionsschutz ist das Aufbringen einer dünnen Schicht z.B. aus Mo, WC oder Al₂O₃. Voraussetzung ist eine porenfreie, dichte und gut am Grundmaterial haftende Schicht, wobei letzteres selten gegeben ist [13]. Hierbei hat sich das Aufbringen einer Aluminiumschicht mittels Tauchaluminisierung mit anschließender Wärmebehandlung und Oxidation als vorteilhaft erwiesen. Das Verfahren wurde im Rahmen der Entwicklung eines Brutblankets für einen Fusionsreaktor getestet. Für dieses Projekt wird seit Mitte der achtziger Jahre das Korrosionsverhalten von Strukturmaterialien in flüssigem Pb-17Li, das als Brutmaterial für Tritium und gleichzeitig als Kühlmittel eingesetzt werden soll, intensiv untersucht [16, 17, 18]. Die Untersuchungen finden unter reduzierenden Bedingungen statt, um ein Ausfallen von Li-Oxid zu verhindern. Nach einer Auslagerungszeit von 10 000 h bei 450°C in einem Pb-17Li-Kreislauf mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,3 m/s zeigt sich, in der durch Tauchaluminisierung aufgebrachten Schicht, keine Veränderung der Zusammensetzung [19].

Bereits seit den 50er Jahren werden in russischen Forschungseinrichtungen, insbesondere bei IPPE (Obninsk) und Prometey (St. Petersburg), Experimente zum Materialverhalten in flüssigen Pb/PbBi-Legierungen durchgeführt. Ziel war es, ein Atom-U-Boot mit einem Flüssigmetall gekühltem Reaktor zu bauen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Untersuchungen, die unter reduzierenden Bedingungen stattfanden, um ein Ausfallen von Ti,

Zr oder Li-Oxid zu unterbinden [15, 20], wurde bei den russischen Experimenten gezielt Sauerstoff in Flüssigmetall gelöst, um schützende Oxidschichten auf dem Strukturmaterial auszubilden. Das Verfahren beruht darauf, dass die freie Bildungsenthalpie der Oxide, welche sich auf dem Strukturmaterial bilden, unterhalb der freien Gibbs'schen Energie für Pb/PbBi-Oxid liegt [21]. Das Ausfallen von Pb/PbBi Oxid, das ein Verstopfen des Kühlkreislaufes zur Folge hätte, muss durch eine Sauerstoffkontrolle vermieden werden.

Mit der Konzeptentwicklung für ein ADS begann Mitte der 90er Jahre in Europa die Forschung an sauerstoffbeladenen Pb- und PbBi-Schmelzen. Die ersten Korrosionsexperimente wurden in stagnierendem Pb [22, 23] durchgeführt. Die Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze wurde zuerst von Müller et al. [22] gezielt über die Gasphase eingestellt und kontrolliert. Kreislaufexperimente mit Pb bei 400 und 550°C und mit PbBi bei 300-470°C und 450-525°C [24, 25, 26] sowie Experimente in stagnierendem PbBi bei niedrigen Temperaturen folgten [27, 28, 29, 30]. Wobei der zuletzt genannte Versuch, ohne Sauerstoffkontrolle unter Sauerstoff gesättigten PbBi Bedingungen statt fand, was in Kreisläufen nicht verwendbar ist.

Alle Untersuchungen ergaben, dass der Aufbau der Oxidschicht an Luft, wie er von Hauffe [31] und Rahmel [9] beschrieben wird, im Prinzip auch für die Oxidation in Pb/PbBi gilt. Unterschiedlich sind nur die Wachstumsgeschwindigkeiten. In der Schmelze wachsen die Oxidschichten langsamer [5].

4.1 Aufbau der Oxidschicht

Sowohl bei den Martensiten als auch bei den Austeniten bildet sich eine dreilagige Oxidschicht, bestehend aus einer Magnetit-, Spinell- und Diffusions-Zone. Abb. 4-1 zeigt den Querschliff senkrecht zur Oberfläche einer Optifer IVc Stahlprobe nach 3000h in flüssigem Pb bei 550°C [5]. Die verschiedenen Oxidlagen sind markiert. Die äußere Schicht, die in Kontakt mit dem flüssigen Metall steht, ist die Magnetit-Schicht (Fe_3O_4). Sie ist sehr brüchig, kann abplatzen und enthält keine nennenswerten Anteile an Cr, dafür manchmal Pb-Einlagerungen. Sie endet an der ursprünglichen Stahloberfläche. Darunter befindet sich die $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ -Spinellschicht, die zuerst entsteht und dann nach innen wächst [9]. In ihr können Fe-Ionen schneller wandern als Cr-Ionen. Das an die Oberfläche kommende Fe reagiert mit dem im Pb gelösten Sauerstoff. Es kommt daher zur Ausbildung der Fe_3O_4 Schicht. Bei Überschreitung der Grenztemperatur von 570°C, könnte sich Wüstit (FeO) bei

den Martensiten im Zunder zwischen der Spinell- und Magnetitschicht bilden. Bei den Austeniten ist das Auftreten von Wüstit nicht zu erwarten, da Ni die Grenztemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt [9].

Als dritte Lage folgt eine Diffusionszone, welche durch die Diffusion des Sauerstoffs in der Kristallmatrix und entlang der Korngrenzen entsteht.

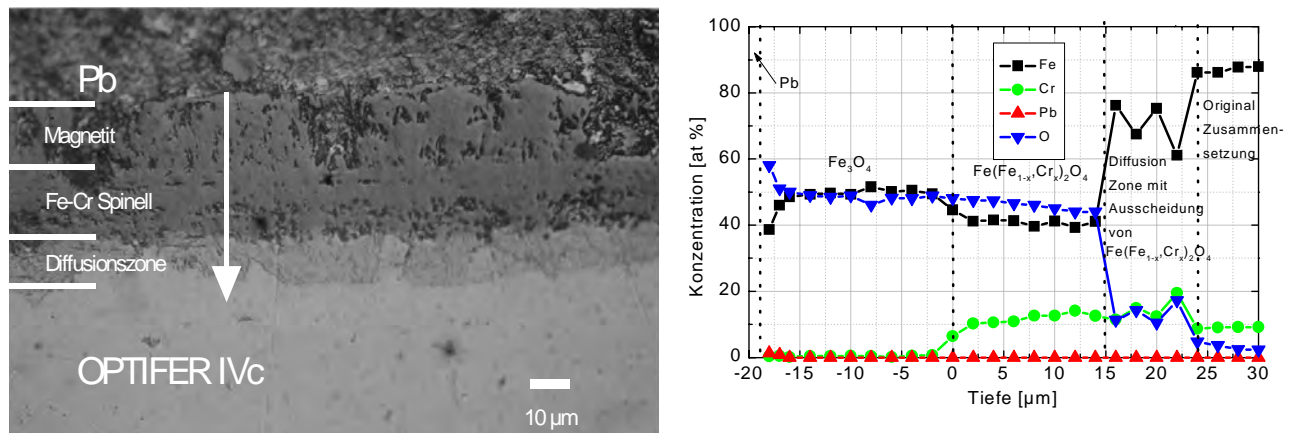


Abb. 4-1: Optifer IVc und das dazugehörige Konzentrationsprofil nach 3000h in flüssigem Pb bei 550°C [5]

Die Oxidation ist ebenfalls eine Korrosionsform des Strukturmaterials. Das Strukturmaterial muss daher auch vor einem starken Oxidangriff geschützt werden. Dies ist durch eine Legierung von reaktiven Elementen in den Stahl oder in die Stahloberfläche möglich. Beispiele hierfür sind Si oder Al, die stabile, dichte Oxidschichten bilden. Ein zu hoher Sauerstoffgehalt in der Metallschmelze schädigt den Stahl ebenso wie zu wenig Sauerstoff. Hierzu wurden von Markov [32] Experimente durchgeführt.

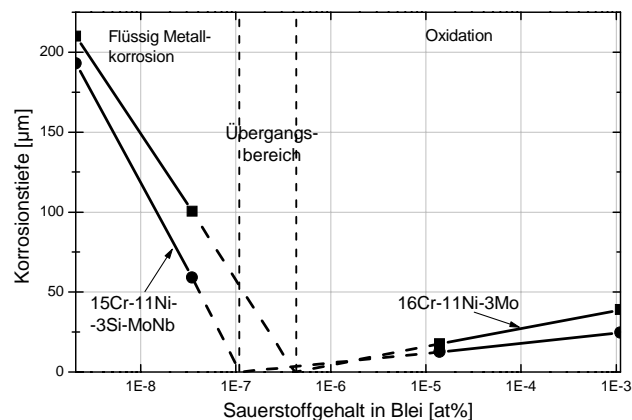


Abb. 4-2: Korrosionsverhalten für zwei Stähle in flüssigem Pb in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach 3000 h bei 550°C [32]

In Abb. 4-2 sind die Ergebnisse zu sehen. Die Korrosion im sauerstoffbeladenen Pb lässt sich in drei Bereiche aufteilen. Ist der Sauerstoffgehalt zu niedrig, unter 10^{-7} at%, kommt es zur Flüssigmetallkorrosion, die sehr schnell hohe Korrosionsraten aufweist, wenn die Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze verringert wird. Wird der Sauerstoffgehalt dagegen über 10^{-6} at% erhöht, kommt es zur Oxidbildung auf der Stahloberfläche. Im Vergleich zur Flüssigmetallkorrosion, ist die Schädigung durch Oxidation deutlich geringer durch die Änderung des Sauerstoffgehaltes zu beeinflussen. Im Übergangsbereich, zwischen 10^{-7} und $6 \cdot 10^{-7}$ at%, lässt sich der Korrosionsmechanismus nicht eindeutig zuordnen. Es tritt partiell sowohl Lösungsangriff als auch Oxidschichtbildung auf. Ferner lässt sich feststellen, dass man darauf achten sollte den Sauerstoffgehalt einerseits hoch genug einzustellen damit nur die Oxidation als einzig gewollter Korrosionsmechanismus existiert, andererseits sollte man den Sauerstoffgehalt möglichst klein halten um eine geringe Oxidationsrate zu gewährleisten. Ebenfalls im Diagramm dargestellt ist die Verbesserung des Oxidationsverhaltens durch Si im Stahl. Der Korrosionsangriff durch Sauerstoff wird durch Si Legierungen in den Stahl verlangsamt.

4.2 Einflüsse von Aluminium und Silizium auf die Oxidation in Luft

Aluminium sowie Silizium binden bevorzugt Sauerstoff ab. Bei ausreichender Ausgangskonzentration im Stahl bilden beide Elemente durch selektive Oxidation eine schützende Oxidschicht aus. Eine Herabsetzung des Sauerstoffpotentials erleichtert die Ausbildung von reinem Al_2O_3 oder SiO_2 [9]. Unterhalb von 850°C wird vorwiegend $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebildet. Ab 900°C kommt es zur Umwandlung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, wodurch sich die Oxidationsgeschwindigkeit reduziert [9, 33]. Um einen geschlossenen Oxidfilm oberhalb von 800°C zu erhalten, muss der Stahl einen Al-Gehalt von mindestens 6-8 Gew% aufweisen [9]. Si bildet bei Konzentrationen über 2 Gew% im Stahl reine SiO_2 -Oxidschichten, die aber bei Temperaturwechselbeanspruchung und bei zu hoher Anreicherung zum Abplatzen neigen [31, 33]. Bei zu niedrigen Al oder Si Konzentrationen kommt es anstelle von Al_2O_3 oder SiO_2 zu einem Fe-Al- oder Fe-Si-Spinell auf dem eine Magnetitschicht aufwächst. Die Spinellschicht verringert ebenfalls die Oxidationsgeschwindigkeit, weil sie die Diffusion der Fe-Ionen behindert [9, 33].

Trotz der erheblichen Verbesserung des Oxidationsverhaltens können beide Elemente nicht in höheren Konzentrationen bei technischen Stählen zulegiert werden, da sie die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Marktgängige Fe-Cr-Al-Stähle enthalten daher nur bis zu 2 Gew% Al [33].

5 Theoretische Grundlagen zur Lösung von Sauerstoff in PbBi

Für die Untersuchungen des ternären Systems Pb-Bi-O ist es erforderlich die binären Systeme Pb-Bi, Pb-O und Bi-O zu kennen. Im folgenden wird zunächst auf das System Pb-Bi eingegangen und nach Abhandlung von Pb-O und Bi-O ein Modell für das ternäre System entwickelt.

5.1 Das System Blei – Wismut

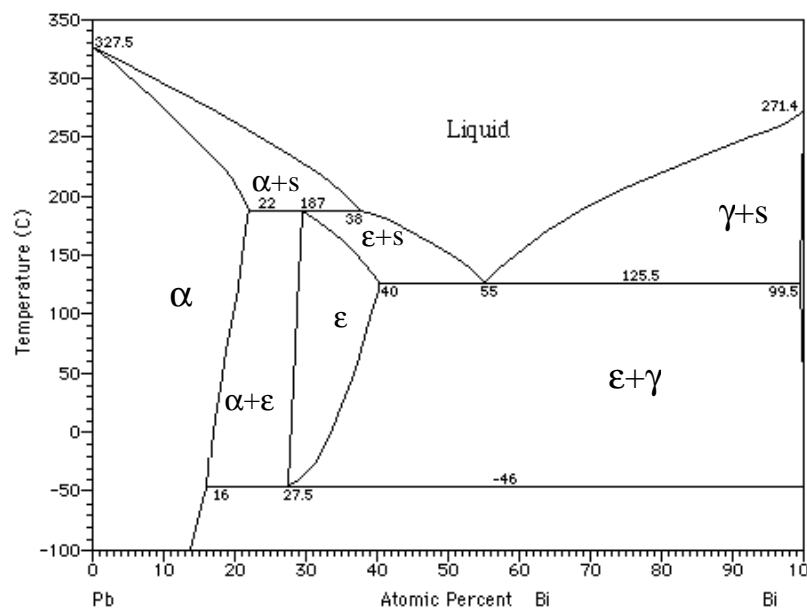


Abb. 5-1: Phasendiagramm Pb-Bi bei 1atm [34]

Blei und Wismut liegen im Periodensystem nebeneinander. Blei hat eine Ordnungszahl von 82 und eine Atommasse von 207,2, Wismut die Ordnungszahl 83 und eine Atommasse von 209. Der Schmelzpunkt von Bi liegt bei 271,4°C, der von Pb bei 327,5°C. Durch eine Legierungsbildung aus den zwei Metallen kommt es bei 55 at% Bi zu einem Eutektikum, dessen Schmelzpunkt 125,5°C beträgt (Abb. 5-1). Die Eutektikale verläuft von 40-99,5 at% Bi.

Der Siedepunkt der Legierung ist abhängig vom Bi-Anteil. Je höher der Bi-Anteil in der Legierung, desto niedriger liegt der Siedepunkt. Für das eutektische Gemisch wird er mit 1670°C angegeben. In Tab. 5-1 sind die Dampfdrücke bei 640°C und die Siedepunkte bei zwei Bi-Gehalten sowie die Partialdrücke der einzelnen Komponenten dargestellt. Da sich für Bi in der Dampfphase ein Assoziationsgleichgewicht einstellt, d.h. es tritt zum Teil

zweiatomig auf, wurden auch die Partialdrücke von Bi_2 eingetragen. Ab 1200°C unter Ar von 0,1 bis 10 Torr verdampfen beide Komponenten gleichmäßig und gleichzeitig. [35, 36]

x_{Bi}	0,598	0,398
Siedepunkt ($^\circ\text{C}$)	1665	1705
Partialdruck p_{Pb} (10^{-3}Torr)	0,22	0,45
Partialdruck p_{Bi} (10^{-3}Torr)	0,89	0,7
Partialdruck p_{Bi_2} (10^{-3}Torr)	0,08	0,04
Gesamtdruck (10^{-3}Torr)	1,19	1,19

Tab. 5-1: Dampfdruck und Siedepunkt von Pb-Bi Legierungen sowie die Partialdrücke der einzelnen Komponenten bei 640°C [35, 36]

Aus den gemessenen Dampfdrücken ermittelte Gonser [37] die Aktivitäten der Legierungskomponenten. Daraus ergibt sich, dass sowohl Pb als auch Bi eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz in der Mischung aufweisen. Dieses Ergebnis wird auch von anderen Autoren [38, 39, 40, 41, 42] bestätigt. Abb. 5-2 zeigt die thermodynamische Aktivität der Legierungselemente bei 427°C in Abhängigkeit vom Mischungsanteil [43]. Um die Abweichung von einer idealen Mischung zu verdeutlichen, ist der Verlauf für eine ideale Lösung nach dem Raoult'schen Gesetz ebenfalls eingetragen.

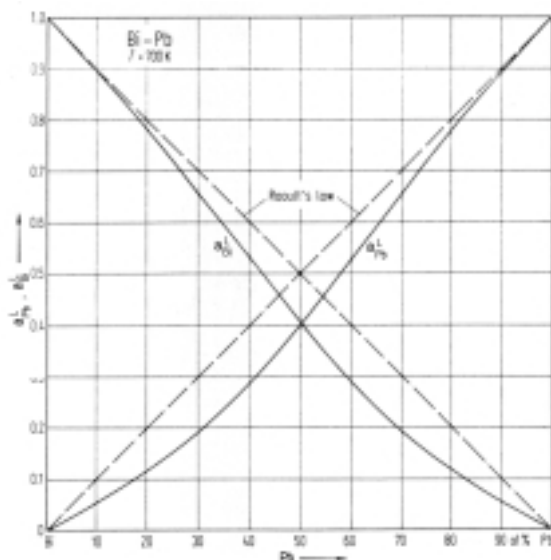


Abb. 5-2: Thermodynamische Aktivität für Pb und Bi in der Legierung PbBi bei 427°C [43]

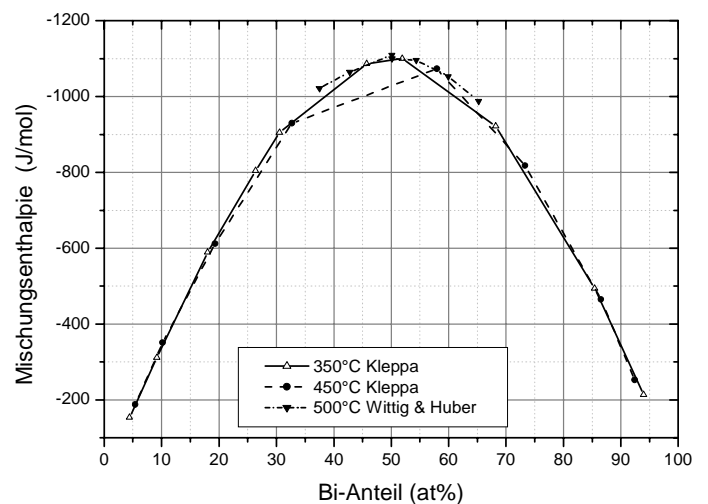


Abb. 5-3: Mischungsenthalpie von PbBi in Abhängigkeit von ihrem Konzentrationsverhältnis und der Temperatur nach den Daten von Kleppa [44] sowie Wittig & Huber [45]

In Abb. 5-3 ist die Mischungsenthalpie ΔH^M der Legierung bei 350, 450 und 500°C als Funktion des Bi-Anteils aufgetragen. Die Mischungswärme wird nur geringfügig von der Temperatur beeinflusst [44, 45].

Ist eine Mischung ideal, so sind die Bindungsenergien gleich, d.h. $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$, wodurch ΔH^M Null wird. Dies trifft hier nicht zu. Wegen der ähnlichen Eigenschaften von Pb und Bi kann man davon ausgehen, dass sich eine reguläre Lösung bilden wird. Nach Froberg [46] sind die Kriterien einer regulären Lösung, dass die Bindungsenergien E_{AA} , E_{BB} und E_{AB} nächster Nachbarn unabhängig von der Lösungszusammensetzung sind, die Bindungspaare AA, BB und AB statistisch verteilt vorliegen und die Mischungsentropie Δs (M) gleich der idealen Konfigurationsentropie ist. Eine (streng) reguläre Lösung lässt sich daran erkennen, dass die Extremwerte der Mischungsenthalpie bei $x=0,5$ liegen und um diese Konzentration einen symmetrischen Verlauf aufweisen [46], was annähernd für die Mischung PbBi, siehe Abb. 5-3, gilt. Für diese Bedingung ergibt sich die Beziehung:

$$\text{Gl. 5-1} \quad \frac{\Delta H^M}{x_A x_B} = \text{const.}$$

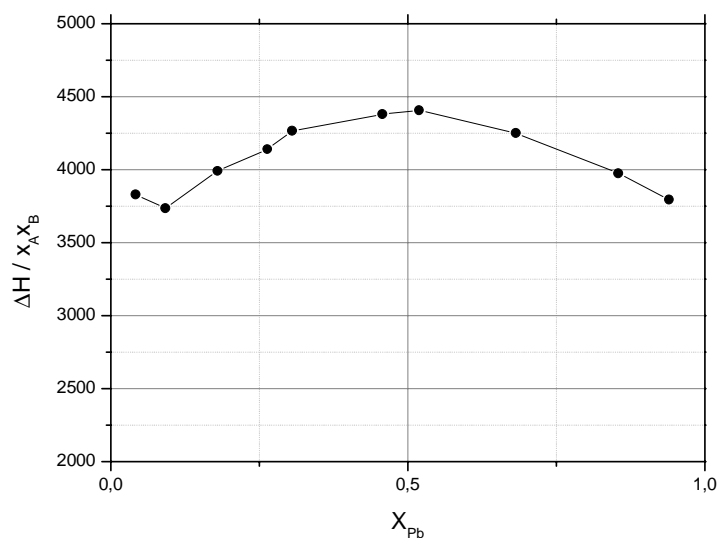


Abb. 5-4: Berechnung nach Gl. 5-1 zur Überprüfung, ob PbBi eine reguläre Mischung ist

In die Gl. 5-1 wurden die ΔH^M Werte von Kleppa [44] bei 350°C eingesetzt. Das Ergebnis ist in Abb. 5-4 gegen die Konzentration aufgetragen. Die Werte weichen nur leicht von einem konstanten Wert ab, der eine streng reguläre Mischung repräsentiert. PbBi kann daher annähernd als reguläre Mischung betrachtet werden. Zu dem gleichen Ergebnis kommt

Oelsen [47]. Nach seinen Berechnungen ist die freie Mischungsenthalpie der PbBi-Schmelze der idealen sehr nahe.

Wichtige thermodynamische Daten für PbBi bei 427°C [48] sind in Tab. 5-2 eingetragen. Dabei ist a die Aktivität, γ der Aktivitätskoeffizient, $\Delta\bar{G}$ die partielle molare freie Bildungsenthalpie, $\Delta\bar{G}^{xs}$ die partielle molare freie Überschusslösungsenthalpie und $\Delta\bar{H}$ und $\Delta\bar{S}$ die partielle molare Bildungsenthalpie sowie die partielle molare Entropie. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sich, bei Zunahme der Bi Konzentration von 50 auf 60% in der Lösung, die partielle molare freie Überschusslösungsenthalpie erhöht. Mit Zunahme der Pb Konzentration von 40 auf 50% nimmt die partielle molare freie Überschusslösungsenthalpie ab.

x_{Bi}	a_{Bi}	γ_{Bi}	$\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J]	$\Delta\bar{G}_{Bi}^{xs}$ [J]	$\Delta\bar{H}_{Bi}$ [J]	$\Delta\bar{S}_{Bi}$ [J]	$\Delta\bar{S}_{Bi}^{xs}$ [J]
0,6	0,530	0,883	-3698,66	-723,83	-640,15	4,372	0,1255
0,5	0,406	0,812	-5246,74	-1213,36	-1125,496	5,891	0,1255

x_{Pb}	a_{Pb}	γ_{Pb}	$\Delta\bar{G}_{Pb}$ [J]	$\Delta\bar{G}_{Pb}^{xs}$ [J]	$\Delta\bar{H}_{Pb}$ [J]	$\Delta\bar{S}_{Pb}$ [J]	$\Delta\bar{S}_{Pb}^{xs}$ [J]
0,4	0,292	0,730	-7163,01	-1828,41	-1661,05	7,858	0,238
0,5	0,404	0,809	-5267,656	-1234,28	-1071,104	5,991	0,230

Tab. 5-2: Thermodynamische Daten von PbBi Legierung bei 427°C [48]

5.1.1 Löslichkeit von Metallen in PbBi

Für das Lösungsvermögen der einzelnen Elemente in der Legierung liegen nur Daten von Gromov et al. [7] für Ni, Cr und Fe vor. In Tab. 5-3 ist daher zusätzlich die Löslichkeit von Al, Si, Ni, Cr und Fe in flüssigem Pb und Bi bei 600°C eingetragen wie sie sich aus den Angaben von verschiedenen Autoren ergeben. Bi hat eine viel höhere Löslichkeit für die Legierungskomponenten des Stahls. Es ist daher zu erwarten, dass sich die PbBi Schmelze aggressiver verhalten wird als das flüssige Pb.

		Gromov et al. [7] (mol%)	Guminski [50] (mol%)	Hultgren et al. [48]	Massalski et al. [34]	Landolt-Börnstein [43]	Weeks [49] (at%)
Pb	Al		1	1 at% 0,1 Gew%	1,5 at%	1,2 at% 0,15 Gew%	
	Si		8	-----	0		
	Ni		2	-----	2,5 at%		0,537
	Cr		0,2	-----	0		0,073
	Fe		10^{-3}	-----	-----		$2,6 \cdot 10^{-4}$
Bi	Al		$8 \cdot 10^{-2}$	12 at% 2 Gew%	11 at%	12,8 at% 1,5 Gew%	
	Si		-----	-----	0,2 at%	0	
	Ni		70	-----	17 at%	21 at% 8 Gew%	6,6
	Cr		0,9	-----	0	0,056 at% 0,0135 Gew%	0,015
	Fe		0,9	-----	-----	0,017 at% 0,0049 Gew%	$5 \cdot 10^{-3}$
PbBi	Ni	3,67					
	Cr	$2,34 \cdot 10^{-3}$					
	Fe	$1,21 \cdot 10^{-3}$					$1 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5-3: Löslichkeit von Al, Si, Ni, Cr und Fe in Pb und Bi bei 600°C von verschiedenen Autoren und von Ni, Cr und Fe in PbBi nach Gromov et al. [7] und Weeks [49]

5.2 Systeme mit gelöstem Sauerstoff

5.2.1 Blei – Sauerstoff

Die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in Pb wurde häufig und mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Bei der Sauerstoffkonzentrationsbestimmung mit einer Gleichgewichtseinstellungsmethode wird Wasserstoff durch das mit Sauerstoff gesättigte Pb geleitet. Dabei kommt es zur Bildung von H₂O. Über die Messung der Feuchte in der Gasphase wird die Sauerstoffmenge bestimmt, die sich im Pb befand [51, 52, 53]. Die EMF (elektromotive force) Methode wird bei Temperaturen über 510°C durchgeführt. Alcock & Belford [54] beginnen ihre Experimente bei 510°C, Szwarcz et al. [55] bei 630°C und Charlé & Osterwald [56] erst bei 800°C. In Abb. 5-5 nach Risold [57] sind die Ergebnisse aller Autoren eingetragen. Für diese Arbeit wird nicht die durchgezogene Linie als mittlerer Wert angenommen wie von Risold vorgeschlagen, der den niedrigen Konzentrationswerten bei tieferen Temperaturen einen höheren Stellenwert einräumt. Die verwendeten Daten sind im

Diagramm als gestrichelte Linie dargestellt. Die Lage der Gerade wurde so gewählt, dass sie sowohl bei den niedrigen als auch bei den hohen Temperaturen die Messwerte berücksichtigt.

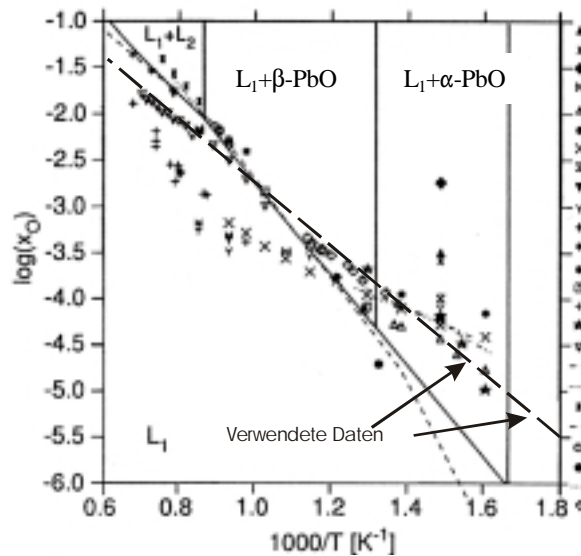


Abb. 5-5: Löslichkeit von Sauerstoff in einer Pb-Schmelze [57]

Damit ergibt sich für die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in Pb folgende Beziehung:

$$\text{Gl. 5-2: } \log_{10} c_{\text{O},s}(\text{Pb})[\text{Gew}\%] = 1,64 - \frac{3503}{T}$$

Mit dieser Sättigungsgleichung für Sauerstoff in Pb ist es möglich, ein binäres Phasendiagramm von Pb und Sauerstoff auf der Pb reichen Seite zu erstellen, Abb. 5-6.

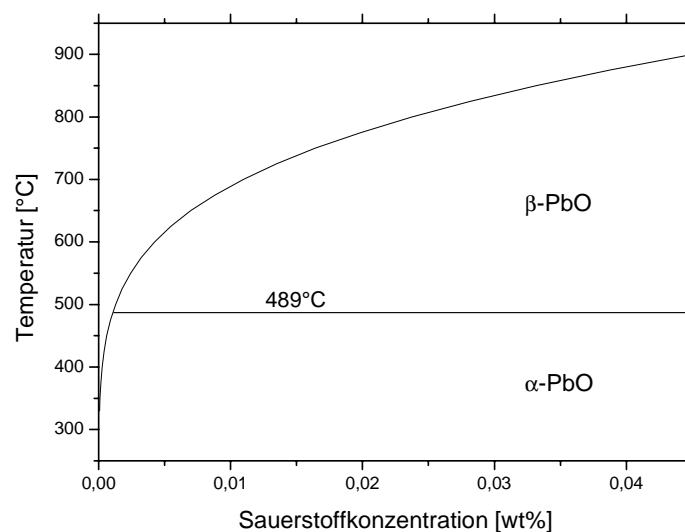


Abb. 5-6: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Pb-O, Pb reiche Seite nach Gl. 5-2

In Abb. 5-6 wurden die Zustandsdaten der Oxide im System Pb-O berücksichtigt. Im Bereich kleiner als 50 at% O existieren zwei stabile Modifikationen des PbO. Bis zum Übergangspunkt, der je nach Autor zwischen 489-620°C liegt [57], tritt die rote, tetragonale α -PbO oder auch Litharge genannte Modifikation auf. Durch Erhöhung der Temperatur oder des Druckes kommt es zur Transformation zum gelben, orthorhombischen β -PbO (Massicot). Eine Steigerung der Sauerstoffkonzentration führt zur Bildung von Oxiden mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten bis hin zum PbO₂.

Niedrige Konzentrationen des Sauerstoffs in Pb sind schwer zu messen. Sie werden daher über die Aktivität des Sauerstoffs in Pb bestimmt. Dafür muss der Aktivitätskoeffizient bekannt sein. Der Aktivitätskoeffizient hängt im allgemeinen vom gewählten Standardzustand ab.

Bei Aktivitätsmessungen im System Pb-O wird häufig der Standardzustand $a = 1$ bei 1 atm O₂ verwendet. Da aber im interessierenden Temperaturbereich bei einem Sauerstoffpartialdruck von $< 10^{-10}$ bar PbO bereits ausfällt, handelt es sich hier um einen fiktiven Wert. Wegen der hohen fiktiven Sauerstoffkonzentration bei dieser Wahl des Standardzustandes sind die ermittelten Werte für die Aktivität sehr klein. Ergebnisse liegen für diesen Standardzustand bei Temperaturen zwischen 630 und 1050°C von Otsuka & Kozuka [58], Fischer & Ackermann [59], Isecke & Osterwald [60], Charlé & Osterwald [56] vor.

Alcock & Belford [54] wählen als Standardzustand $a = 1$ bei 1 at% O in Pb. Ihre Mess-temperaturen liegen bei 510, 595 und 700°C. 1 at% O in Pb bevor PbO ausfällt kann aber nur bei Temperaturen über 700°C erreicht werden.

Nach den Ergebnissen von Otsuka & Kozuka [58] mit Versuchstemperaturen ab 750°C, Alcock & Belford [49] bei 510, 595 und 700°C und Fischer & Ackermann [59] beginnend bei 630°C, folgt die Sauerstoffaktivität in Pb der Henryschen Gerade. Im Gegensatz dazu beobachten Isecke & Osterwald [60], Abb. 5-7, ein beträchtliches negatives Abweichen, allerdings bei Temperaturen $> 950^\circ\text{C}$. Charlé & Osterwald [56] finden bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen eine Abweichung von der Henryschen Gerade.

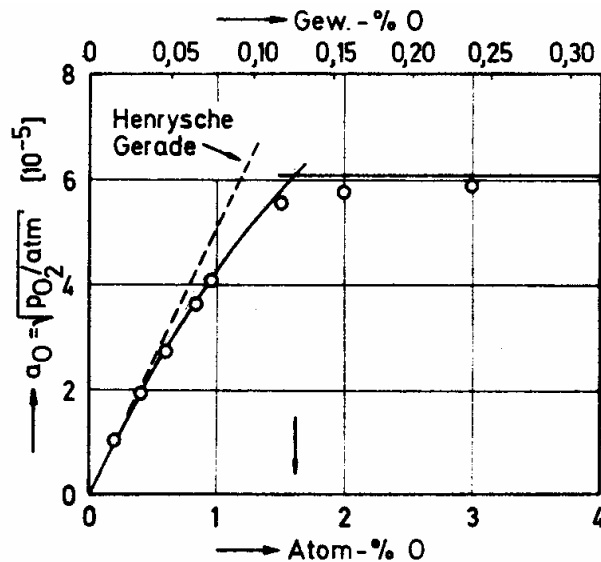


Abb. 5-7: Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei 950°C [60]

Der hier bevorzugte Standardzustand ist der Punkt an dem PbO ausfällt, d.h. $a = 1$ bei Sättigung von Sauerstoff in Pb. Der Vorteil bei der Wahl dieses Standardzustandes liegt darin, dass die Sauerstoffkonzentration an diesem Punkt leicht bestimmt werden kann. Weitere wichtige Daten bei diesem Standardzustand sind die freie Bildungsenthalpie ΔG_f^0 von PbO, die in Tab. 5-4 im Bereich zwischen 400 und 650°C eingetragen [61] sind. Bei 489°C erfolgt der Übergang von α -PbO in β -PbO.

Temperatur °C	ΔG_f^0 kJ/mol	Modifikation
400	-150,733	α -PbO
450	-145,468	α -PbO
500	-140,247	β -PbO
550	-135,070	β -PbO
600	-129,943	β -PbO
650	-124,885	β -PbO

Tab. 5-4: Freie Bildungsenthalpie von PbO zwischen 400 und 650°C [61]

5.2.2 Wismut – Sauerstoff

Die Löslichkeit des Systems Bi – O wurde vorwiegend bei höheren Temperaturen untersucht [62, 63, 64, 65, 66, 67]. Die Lösung von Sauerstoff in Bi folgt dem Henryschen Gesetz bis zur Sättigung [62,64]. Zur Ermittlung der Sättigungskonzentration sowie der Aktivität des Sauerstoffs wurden chemische Analysen [63], Coulometrische Titrationsverfahren [64] und EMF Methoden [66, 67] verwendet. Die Ergebnisse der meisten Autoren sind sehr ähnlich. Eine Ausnahme stellen die Werte von Hahn & Stevenson [64] dar. Ihre Ergebnisse für die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in Bi sind niedriger und die Werte der Aktivitäten höher. In Abb. 5-8 sind die Sättigungskonzentrationen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur von Griffith & Mallett [63], Isecke & Osterwald [67], Hahn & Stevenson [64], Fitzner [62] und Heshmatpour & Stevenson [68] von Risold [65] eingetragen.

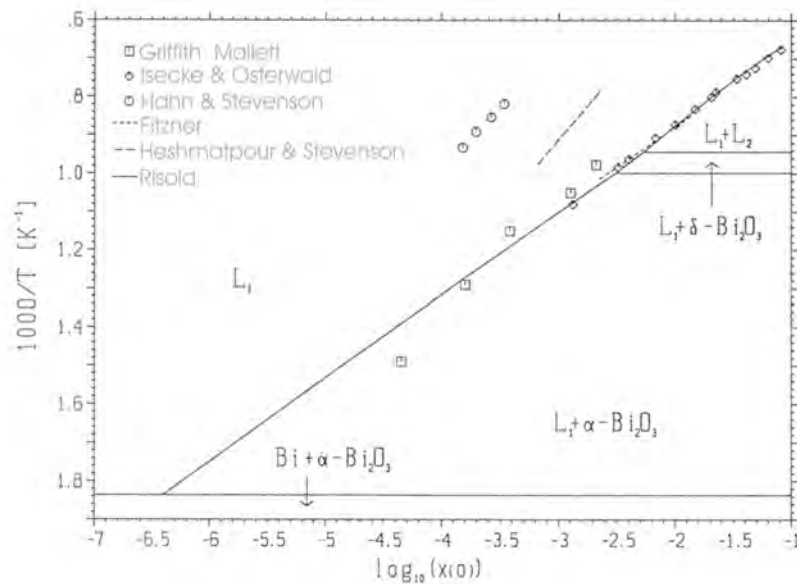


Abb. 5-8: Sauerstoffsättigung in Bi nach verschiedenen Autoren [65]

Die von Risold extrapolierten Werte für die Sättigung, im Diagramm als durchgezogene Linie eingetragen, werden auch in dieser Arbeit verwendet. Für die Sättigungskonzentration ergibt sich damit die Beziehung:

$$\text{Gl. 5-3:} \quad \log_{10} c_{\text{O},s}(\text{Bi})[\text{Gew}\%] = 2,76 - \frac{4451}{T}$$

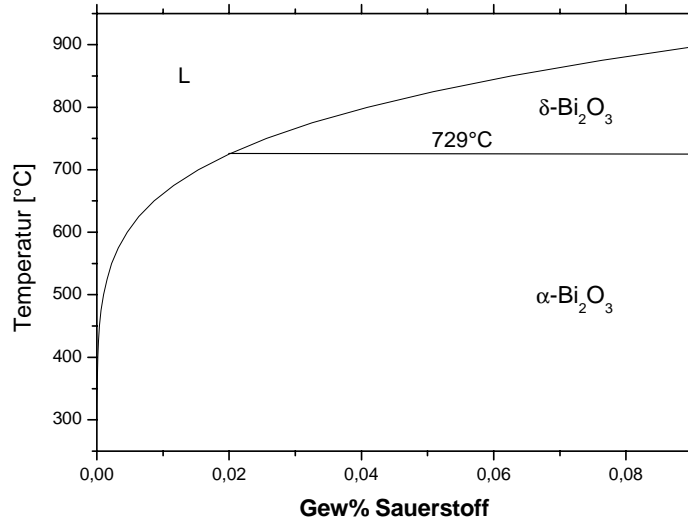


Abb. 5-9: Bi reicher Teil des Phasendiagramms Bi-O bei 1 atm nach Daten von Risold [60]

Mit den von Risold vorgeschlagenen Werten für die Sättigung von Sauerstoff in Bi wurde Abb. 5-9 erstellt. Bei einem Druck von 1 bar sind zwei Phasen α - Bi_2O_3 und δ - Bi_2O_3 stabil. α - Bi_2O_3 ist die Niedrigtemperaturphase mit einer monoklinen Struktur. Bei einer Temperatur von ca. 729°C erfolgt eine Umwandlung in die kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturform δ - Bi_2O_3 . Sowohl α - Bi_2O_3 , als auch δ - Bi_2O_3 sind stöchiometrische Verbindungen [65].

Ebenso wie bei den Aktivitäts- und Sättigungskonzentrationsmessungen sind die ermittelten Werte für die freie Bildungsenthalpie von Bi_2O_3 recht einheitlich. Die Ausnahme bilden wieder die gemessenen Werte von Stevenson & Hahn [64]. In Tab. 5-5 sind die verwendeten Daten [61] dargestellt. Die Daten werden für die Einstellung der Sauerstoffkonzentration in PbBi benötigt.

Temperatur °C	ΔG_f kJ/mol
400	-390,320
450	-375,550
500	-360,839
550	-346,175
600	-331,568
650	-317,282

Tab. 5-5: Freie Bildungsenthalpie von Bi_2O_3 [61]

5.2.3 Pb – Bi – Sauerstoff

Über die Löslichkeit von Sauerstoff in PbBi ist sehr wenig bekannt. In der Literatur gibt es nur eine Näherungsformel, Gl. 5-4, von Gromov et al. [7] über die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi $c_{O,s}$:

$$\text{Gl. 5-4} \quad \log_{10} c_{O,s}(\text{PbBi}) = 1,2 - \frac{3400}{T} \text{ Gew\%}$$

Die hieraus berechneten Werte zwischen 450 und 650°C wurden in Tab. 5-6 eingetragen.

Sättigungskonzentration $c_{O,s}$ (Gew%)					
400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5-6: Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi zwischen 450 und 650°C nach Gromov et al. [7]

Die Aktivität von Sauerstoff in einer PbBi-Schmelze wurde von Anik & Froberg [69] bei 900°C und einem gewählten Standardzustand von $a=1$ bei 1 at% O ermittelt. Taskinen [70] bestimmt bei der gleichen Temperatur die Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von Sauerstoff in Pb bei Zugabe von Bi. Sie vergleicht die experimentellen Ergebnisse mit Werten, die durch quasichemische Lösungsmodelle berechnet wurden. Dabei zeigt es sich, dass das Modell nach Alcock [71] am besten mit den experimentellen Daten übereinstimmt, besonders bei eutektischer Zusammensetzung.

5.2.3.1 Berechnung der Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi

Da es in der Literatur nur die Angaben von Gromov über die Sättigungskonzentration gibt, von denen zudem nicht genau bekannt ist, wie sie ermittelt wurden, wird im folgenden versucht, die Sättigung des Sauerstoffs in einer binären PbBi-Legierung aus den Daten für die partielle molare freie Reaktionsenthalpie von Sauerstoff in Pb und Bi zu berechnen. Für die Berechnung der partiellen molaren freien Enthalpie von Sauerstoff in einer binären Schmelze wird von Alcock [71] folgender Ansatz verwendet:

$$\text{Gl. 5-5} \quad \Delta G_{A+B+C}^B = \frac{X_A}{X_A + X_C} \Delta G_{A+B}^B + \frac{X_C}{X_A + X_C} \Delta G_{C+B}^B - (1 - X_B)^2 \Delta G_{A+C}^{xs}$$

Dabei wird die Komponente B in A+C gelöst, d.h. B entspricht dem Sauerstoff, der in PbBi gelöst wird. Die Konzentrationsanteile von A und C in der binären Lösung werden durch den

Molenbruch für die Fraktion X_A , $X_A/(X_A+X_C)$, und entsprechend für X_C , $X_C/(X_A+X_C)$, berücksichtigt. ΔG_{A+B}^B und ΔG_{C+B}^B stehen für die partiellen freien Lösungsenthalpien der binären Systeme A+B und C+B hier Pb-O und Bi-O. Die Abweichung der Lösung AC von einer idealen Lösung wird durch die freie Überschusslösungsenthalpie ΔG^{xs} von AC berücksichtigt. Angewandt auf das System Pb-Bi-O ergibt sich folgender Ansatz:

$$\text{Gl. 5-6} \quad \Delta G_{O_2}(\text{PbBi}[\text{O}]) = x_{\text{Pb}} \Delta G_{O_2}(\text{Pb}[\text{O}]) + x_{\text{Bi}} \Delta G_{O_2}(\text{Bi}[\text{O}]) - 2 \Delta G_{\text{Pb}}^{xs}(\text{PbBi})$$

Dabei ist x der Molenbruch von Pb bzw. Bi in der Mischung, $[\text{O}]$ kennzeichnet den Bezug auf den im System gelösten Sauerstoff, ΔG_{O_2} ist die molare freie Enthalpie des Sauerstoffs im betrachteten System (in Klammern). Die Verwendung der freien Überschusslösungsenthalpie $\Delta G_{\text{Pb}}^{xs}(\text{PbBi})$ von Pb berücksichtigt, dass zuerst Pb aus der Lösung oxidiert wird. Der Faktor $(1 - X_B)^2$ wird bei der stark verdünnten Lösung von O in PbBi gleich 1 gesetzt. Der dafür erscheinende Faktor 2 ist erforderlich, da hier molekularer Sauerstoff, O_2 , betrachtet wird.

Vorraussetzung für die Gültigkeit dieses Ansatzes ist, dass die flüssige Legierung von Pb und Bi regulär ist [72]. Diese Bedingung erfüllt die Legierung, wie bereits in Kapitel 5.1 ausgeführt.

Die freien molaren Lösungsenthalpien ΔG_{O_2} von Sauerstoff in Pb und Bi werden durch die Gl. 5-7 und Gl. 5-8 beschrieben. Standardpotentiale sind die freien molaren Enthalpien von Sauerstoff in Pb- und Bi-Oxid.

$$\text{Gl. 5-7} \quad \Delta G_{O_2}(\text{Pb}[\text{O}]) = 2RT \ln \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{Pb})} + \Delta G_{O_2}(\text{PbO})$$

$$\text{Gl. 5-8} \quad \Delta G_{O_2}(\text{Bi}[\text{O}]) = 2RT \ln \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{Bi})} + \Delta G_{O_2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$$

Dabei gibt die Klammer $[\]$ an, dass es sich um den im Metall gelösten Sauerstoff handelt. Durch Einsetzen von Gl. 5-7 und Gl. 5-8 in Gl. 5-6 erhält man Gl. 5-9:

$$\begin{aligned} \Delta G_{O_2}(\text{Pb/Bi}[\text{O}]) = x_{\text{Pb}} (2 RT \ln \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{Pb})} + 2 \Delta G_f(\text{PbO})) \\ + x_{\text{Bi}} (2 RT \ln \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{Bi})} + \frac{2}{3} \Delta G_f(\text{Bi}_2\text{O}_3)) - 2 \Delta G_{\text{Pb}}^{xs}(\text{PbBi}) \end{aligned}$$

Die freien molaren Enthalpien des Sauerstoffs in den Oxiden $\Delta G_{O_2}(\text{PbO})$ und $\Delta G_{O_2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ sind hier durch die freien Bildungsenthalpien der Oxide ΔG_f ersetzt.

Gesucht wird die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in der Legierung. Es ist bekannt, dass beim überschreiten der Sättigungskonzentration zunächst Pb zu PbO oxidiert [35, 73, 74]. Dann wird die freie molare Enthalpie von Sauerstoff in PbBi:

$$\text{Gl. 5-10} \quad \Delta G_{O_2}(\text{PbBi}[\text{O}]_s) = \Delta G_{O_2}(\text{PbO}) - 2\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{xs}}(\text{PbBi}) = 2\Delta G_f(\text{PbO}) - 2\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{xs}}(\text{PbBi})$$

Dadurch ergibt sich:

$$\text{Gl. 5-11} \quad c_{O,s}(\text{PbBi}) = c_s^{\text{Pb}} * c_s^{\text{Bi}} \exp \frac{x_{\text{Bi}}(2\Delta G_f(\text{PbO}) - \frac{2}{3}\Delta G_f(\text{Bi}_2\text{O}_3))}{2RT},$$

mit $c_{O,s}(\text{Pb/Bi}) = c_O$ in dem mit Gl. 5-10 beschriebenen Sättigungszustand. Die thermodynamischen Werte in Gl. 5-11, die freie Bildungsenthalpie der Oxide, die partielle molare freie Überschusslösungsenthalpie sowie die Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff in Pb und Bi sind bekannt. Somit lässt sich die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi, $c_{O,s}(\text{Pb/Bi})$, bestimmen. Für die partielle molare freie Überschusslösungsenthalpie werden die Werte von Pb verwendet, da mit der Oxidation von Pb der definierte Sättigungszustand erreicht wird.

Für diese Arbeit ergibt sich damit folgende Näherungsgleichung für die Sättigung von Sauerstoff in PbBi:

$$\text{Gl. 5-12} \quad \log_{10} c_{O,s}(\text{PbBi})[\text{Gew}\%] = 2,35 - \frac{4796}{T}$$

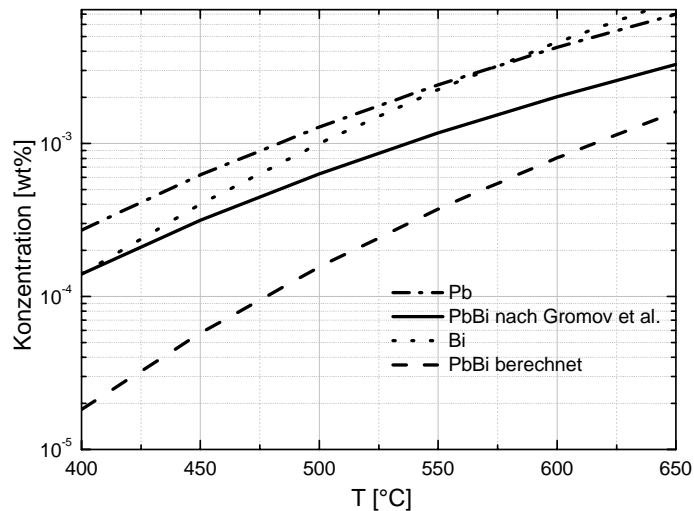


Abb. 5-10: Vergleich der Sättigungskonzentrationen

In Abb. 5-10 sind die Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff in PbBi aus der Berechnung eingetragen. Zum Vergleich ist das Diagramm erweitert um die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi nach Gromov et al. [7] sowie die Werte für die Sättigung von Sauerstoff in Pb und Bi. Die mit Gl. 5-12 berechneten Werte sind bei 650°C um einen Faktor 2 niedriger als die Vergleichswerte von Gromov. Bei niedrigen Temperaturen wird der Unterschied immer größer und beträgt bei 400°C bereits einen Faktor von 6. Selbst wenn man die starke Streuung der Literaturdaten für Pb berücksichtigt bleiben die hier gerechneten Sättigungswerte für PbBi deutlich unter den Werten von Gromov. Die mittels Gl. 5-12 ermittelten Werte werden weiter in dieser Arbeit verwendet.

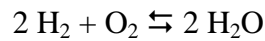
5.3 Gleichgewichte mit der Gasphase

5.3.1 Sauerstoffpartialdruck und Aktivität in Pb

Damit Stahl oxidieren kann, muss der Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung höher sein als der Sauerstoffpartialdruck, der im Gleichgewicht mit Magnetit steht. Wenn gleichzeitig das Ausfallen von PbO verhindert werden soll, ergibt sich folgende Bedingung:

$$\text{Gl. 5-13} \quad \Delta G_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{PbO}) > RT \ln P_{\text{O}_2} > \Delta G_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Der Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} in der Gasatmosphäre über der flüssigen Legierung von Pb und Bi lässt sich über das Verhältnis der Partialdrücke von Wasserstoff zu Wasser, P_{H_2}/P_{H_2O} , durch folgende Reaktion einstellen:



$$\text{Gl. 5-14} \quad 2(\Delta G_{H_2O})_{P,T} = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}},$$

womit sich der gesuchte Sauerstoffpartialdruck bestimmen lässt

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \exp \frac{2(\Delta G_{H_2O})_{P,T}}{RT}$$

Da im thermodynamischen Gleichgewicht ΔG_{O_2} in der Gasatmosphäre und im Flüssigmetall gleich sind, kann die Einstellung der Sauerstoffaktivität im PbBi durch den Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre über der flüssigen Legierung erfolgen. Für die freie molare Enthalpie des Sauerstoffs in der Gasphase $\Delta G_{O_2}^g$ und in der flüssigen Phase $\Delta G_{O_2}^l$ gilt:

$$\text{Gl. 5-15 a:} \quad \Delta G_{O_2}^g = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}} + \Delta G_{O_2,s}^g$$

$$\text{Gl. 5-15 b:} \quad \Delta G_{O_2}^l = 2 RT \ln a + \Delta G_{O_2,s}^l$$

Wenn der Index s den jeweiligen Standardzustand bezeichnet.

Mit Gleichung Gl. 5-15 a und b gilt dann:

$$RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}} = 2 RT \ln a_0$$

Dabei ist a_0 die Aktivität des Sauerstoffs in der Metallschmelze. Die Aktivität beschreibt den Einfluss der Konzentration auf die freie Lösungsenthalpie des Sauerstoffs:

$$\text{Gl. 5-16} \quad \Delta G_{O_2}(P,T) = 2 RT \ln a_0$$

Bei einer idealen Lösung, entspricht die Aktivität a dem Molenbruch X :

Gl. 5-17 $a_o = X_o$ (Raoult'sches Gesetz, siehe Abb. 5-11)

Das kann im vorliegenden Fall für die Gasphase immer angenommen werden.

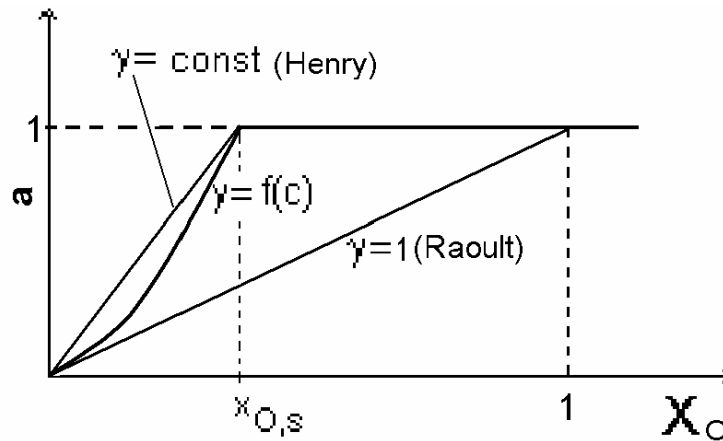


Abb. 5-11: Schematischer Anstieg der Aktivität in einer idealen und realen Lösung

Für die Lösung von Sauerstoff in flüssigem Metall ist das auf Grund der Wechselwirkungen nicht mehr der Fall. Es muss ein Korrekturfaktor, der Aktivitätskoeffizient (γ), eingeführt werden:

Gl. 5-18 $a_o = \gamma_o \cdot X_o$ (Henry'sches Gesetz)

Nach Gl. 5-15 gilt für den Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffs über einer Lösung in Blei

Gl. 5-19 $(\Delta G_{O_2})_{P,T} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(Pb)} = 2 RT \ln \gamma_o X_o$

Damit erhält man:

Gl. 5-20 $\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(Pb)}} = \gamma_o X_o = a_o$

Um die Sauerstoffkonzentration im PbBi nach Gl. 5-20 berechnen zu können, wird die Konzentration als Standardzustand gewählt bei der die Lösung gesättigt ist. Diese Sauerstoffkonzentration wurde in Kapitel 5.2.3.1 für PbBi berechnet. Die Aktivität wird an diesem Punkt gleich 1 gesetzt. Es gilt bei $a_o = 1$:

Gl. 5-21 $\Rightarrow \gamma \cdot c_{O,s} = 1$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{1}{c_{O_2,s}(Pb)}$$

Daraus ergibt sich für Gleichung Gl. 5-20:

$$\text{Gl. 5-22} \quad \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(Pb)}} = \gamma_O X_O = \frac{c_o}{c_{o,s}(Pb)} = a$$

Bei dieser Rechnung wird der Aktivitätskoeffizient als konstant angenommen. Dies hat aber nur Gültigkeit bei genügend niedrigen Konzentrationen. Der Aktivitätskoeffizient hängt neben der Temperatur auch von der Konzentration ab, wie auch aus Gl. 5-11 für den Sättigungszustand hervorgeht.

5.3.1.1 Sauerstoffpartialdruck und Aktivität in PbBi

Um die gewünschte Sauerstoffkonzentration in der Schmelze einstellen zu können, muss der Sauerstoffpartialdruck bei Sättigung bekannt sein. Als Sättigungsbedingung wird, wie in 4.2.3.1, ebenfalls der Punkt gewählt an dem PbO ausfällt unter Berücksichtigung, dass die Energie von $2 \Delta G^{xs}$ aufgebracht werden muss, um Pb aus der Lösung zu oxidieren. Dadurch ergibt sich, bei der Anwendung der Gibbschen Gleichung für die freie molare Lösungsenthalpie des Sauerstoffs:

$$\text{Gl. 5-23} \quad \Delta G_{O_2}(\text{PbBi [O]}) = 2 RT \ln \frac{c_o(\text{PbBi})}{c_{o,s}(\text{PbBi})} + 2 \Delta G_f(\text{PbO}) - 2 \Delta G_{Pb}^{xs}(\text{PbBi})$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, die Linien konstanter Sauerstoffkonzentrationen für das Richardson-Ellingham Diagramm zu berechnen, das im nächsten Kapitel beschrieben wird. Ebenfalls kann damit der Sauerstoffpartialdruck, der mit der Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze im Gleichgewicht steht, ermittelt werden:

$$\text{Gl. 5-24} \quad P_{O_2,s}(\text{PbBi}) = \exp \frac{\Delta G_{O_2}(\text{PbBi [O]})}{RT}$$

Durch die Subtraktion der doppelten partiellen molaren freien Überschusslösungsenthalpie $2 \Delta G_{Pb}^{xs}(\text{PbBi})$ in Gl. 5-23 ändert sich auch die Beziehung Gl. 5-22 zwischen der Sauerstoff-

konzentration und dem Sauerstoffpartialdruck, die für Pb abgeleitet wurde. Es gilt nun für PbBi:

$$\text{Gl. 5-25} \quad \Delta G_{O_2}(\text{PbBi}[\text{O}]) - \Delta G_{O_2}(\text{PbBi}/\text{PbO}) = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(\text{PbBi}/\text{PbO})}$$

Wobei $\Delta G_{O_2}(\text{PbBi}[\text{O}])$ die freie molare Enthalpie des Sauerstoffs von PbO in Kontakt mit PbBi ist. Nimmt man für den Sauerstoffpartialdruck als Standardgröße den über PbO in Pb an, der bekannt ist, erhält man daraus Gl. 5-26:

Gl. 5-26

$$\Delta G_{O_2}(\text{PbBi}[\text{O}]) - 2 \Delta G_f(\text{PbO}) + 2 \Delta G_{Pb}^{xs}(\text{PbBi}) = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(\text{Pb}/\text{PbO})} + 2 \Delta G_{Pb}^{xs}(\text{PbBi})$$

Dann ergibt sich mit Gl. 5-23:

$$\text{Gl. 5-27} \quad RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(\text{Pb}/\text{PbO})} + 2 \Delta G_{Pb}^{xs} = 2 RT \ln \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{PbBi})}$$

Durch Umformen erhält man:

$$\text{Gl. 5-28} \quad \exp \frac{\Delta G_{Pb}^{xs}}{RT} * \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,s}(\text{Pb}/\text{PbO})}} = \frac{c_O(\text{PbBi})}{c_{O,s}(\text{PbBi})}$$

Damit kann nun der Sauerstoffpartialdruck über der PbBi-Schmelze als Funktion der Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall bestimmt werden.

5.3.2 Das Richardson-Ellingham Diagramm

Im Richardson-Ellingham Diagramm sind die Sauerstoffpotentiale von Metalloxiden in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Metalloxide mit niedrigeren Bildungsenthalpien in dieser Darstellung besitzen eine höhere Sauerstoffaffinität, d.h. sie sind in der Lage darüber liegende Metalloxide zu reduzieren. In diesem Diagramm muss beachtet werden, dass sich die freien Bildungsenthalpien der Oxide nur auf die Bildung aus reinen Stoffen bezieht. Im Diagramm sind die Isobaren des Sauerstoffpartialdruckes P_{O_2} in atm und die Verhältnisse H_2/H_2O von Gasmischungen angegeben. Dadurch ist es möglich, zu einem Metalloxid den Sauerstoffpartialdruck bei Sättigung und das zur Einstellung dieses Sauerstoffpartialdruckes notwendige H_2/H_2O Verhältnis abzulesen. Abb. 5-12 zeigt einen Ausschnitt aus dem Richardson-Ellingham Diagramm mit den relevanten Oxiden. Erweitert

wurde das Diagramm durch Linien gleicher Sauerstoffkonzentration in Pb und PbBi in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 400 und 650°C. Diese Sauerstoffkonzentrationen in der Schmelze wurden nach dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Verfahren berechnet. Das Verhältnis H_2/H_2O zu P_{O_2} ergibt sich aus Gl. 5-14.

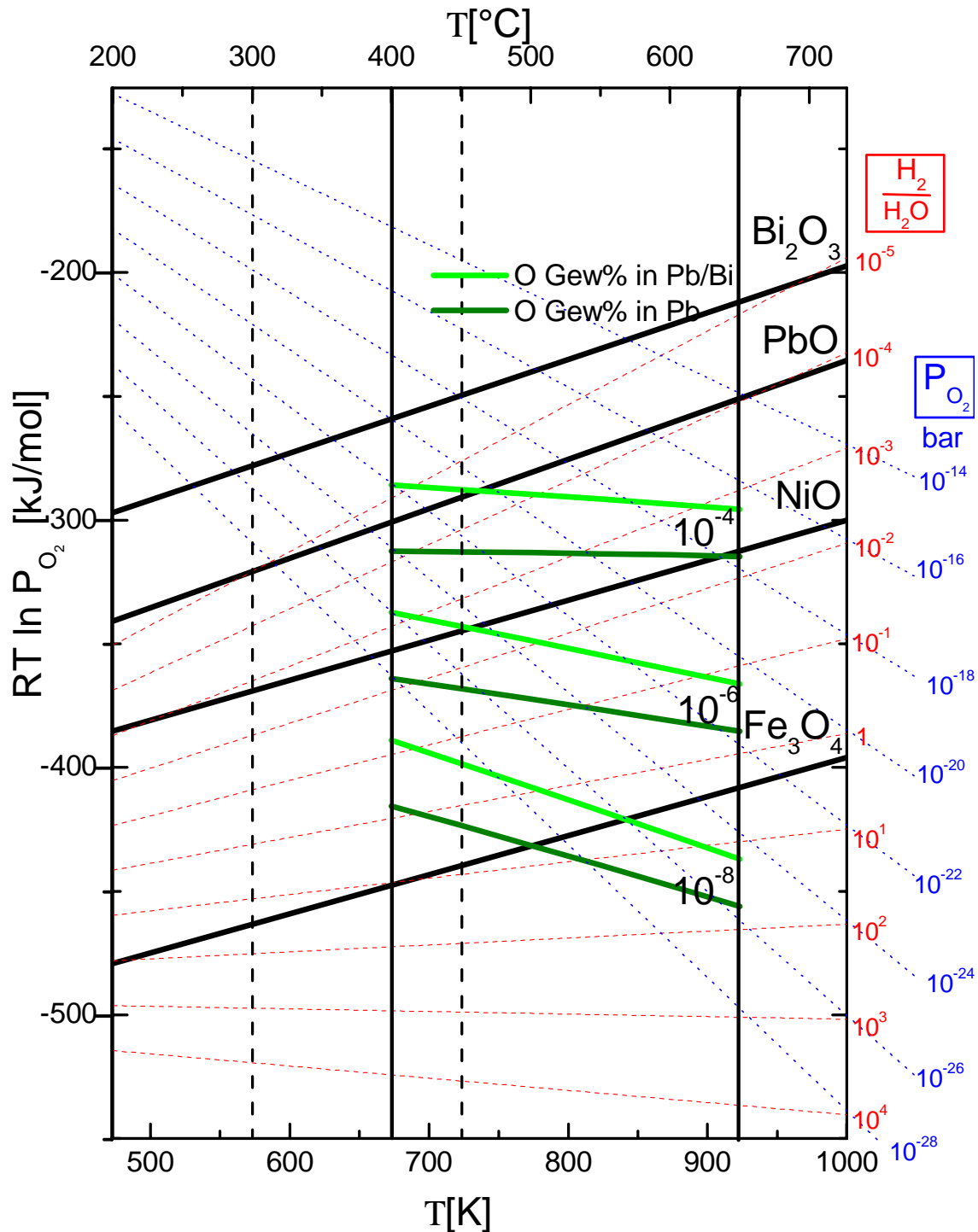
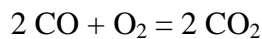


Abb. 5-12: Richardson-Ellingham Diagramm: Sauerstoffpotentiale der relevanten Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die Isobaren des Sauerstoffpartialdruckes und das dazugehörige H_2/H_2O Verhältnis, erweitert durch die Linien gleicher Sauerstoffkonzentrationen, c_O (Gew%) in Pb und PbBi zwischen 400 und 650°C

In Abb. 5-12 zeigt sich deutlich ein Unterschied zwischen der Sauerstoffeinstellung für Pb und PbBi. Soll die gleiche Sauerstoffkonzentration in PbBi wie in Pb eingestellt werden, muss das Sauerstoffpotential in der Gasatmosphäre erhöht werden, d.h. es wird ein anderes H₂/H₂O Verhältnis benötigt.

5.3.3 Andere Methoden zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration

Ein gewünschter Sauerstoffpartialdruck kann auch über das Verhältnis der Partialdrücke von CO und CO₂ in der Gasatmosphäre eingestellt werden. Dabei ist



die dazugehörige chemische Reaktion. Hieraus lässt sich, wie bei der Bildung von H₂O, das entsprechende Sauerstoffpotential ermitteln:

$$P_{\text{O}_2} = \exp \frac{\Delta G_{\text{CO}_2}}{RT} * \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2$$

Der Nachteil bei der Verwendung von Kohlenstoff liegt darin, dass es zu Wechselwirkungen mit dem ausgelagerten Stahl kommen kann. Bei CO-Gehalten über 30 Gew% und Temperaturen um 500°C wird von Graphitabscheidungen in den Magnetischen Schichten berichtet [9].

Eine andere Möglichkeit wird bei Einstellung der Sauerstoffkonzentration für die Kreislaufexperimente angewendet. Hier wird die PbBi Schmelze 48 h bei 180°C unter Sättigungsbedingungen gehalten und die mit Sauerstoff angereicherte Schmelze in den Kreislauf gepumpt. Mit der Zunahme der Temperaturen steigt das Lösungsvermögen von Sauerstoff im flüssigem Metall, wodurch sich eine Sauerstoffkonzentration unterhalb des Sättigungswertes einstellt. Bei einer längeren Laufzeit des Kreislaufes, d.h. bei einem höheren Verbrauch an Sauerstoff, können PbO-Kugeln im kühleren Teil des Kreislaufs gelagert werden. Im Kontakt mit der Metallschmelze wird das PbO reduziert, wodurch sich in der Schmelze wieder der gewünschte Sauerstoffgehalt einstellt.

6 Korrosionsexperimente

6.1 Probenvorbereitung

Unter dem Titel Probenvorbereitung werden die verwendeten Stähle, deren Modifikationen und die verwendeten Beschichtungen, sowie die Probenpräparation und die Untersuchungsmethoden vorgestellt.

6.1.1 Probenmaterial

Als Testmaterialien wurden Stähle ausgewählt mit möglichst geringen Strahlenschäden im Neutronenspektrum eines schnellen Reaktors und möglichst niedriger Langzeitaktivität. In Deutschland ist dies der Ti-stabilisierte Austenit 1.4970, der als Hüllwerkstoff für den Schnellen Brüter SNR-300 vorgesehen war. Er wurde von der Schwedischen Firma Sandvik zusammen mit dem Institut für Materialforschung des FZK entwickelt. In den USA, England und Frankreich wurde und wird der unstabilisierte Stahl 316L favorisiert, weshalb er ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen wurde [75, 76]. Vertreter für martensitische Stähle sind Optifer IVc, Manet II und P-122 (HCM12A). Manet II und Optifer IVc wurden für einen Einsatz in einem künftigen Fusionsreaktor vorgeschlagen [77, 78]. Die maximale Einsatztemperatur der zwei Martensite liegt bei 550°C. Der Stahl P-122 (HCM12A) wurde zwischen 1985 – 1995 für den Einsatz in einem Kraftwerk mit überkritischen Dampf von der Firma Sumitomo Metals entwickelt. Er zählt wie Manet II und Optifer IVc zu den 9-12Cr Stählen, enthält aber mehr Wolfram, wodurch die Kriechfestigkeit verbessert und die Einsatztemperatur auf 620°C gesteigert werden kann [79]. Die chemische Zusammensetzung der Stähle ist aus Tab. 6-1 ersichtlich.

Stahl	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	V	Ti	Cu
AISI 316L	0,02	0,35	1,8	0,19	0,0005	17,3	12,1	2,31	-	-	-	-
1.4970	0,46	0,89	1,91	0,012	0,009	16,5	13,8	0,66	-	-	0,43	-
Manet II	0,11	-	0,78	0,003	-	10,3	0,68	0,61	-	-	-	-
Optifer IVc	0,13	-	0,52	-	-	9,05	-	-	1,0	0,25	-	-
P-122	0,12	0,04	0,63	0,01	-	10,75	0,28	0,25	1,92	0,21	-	0,9

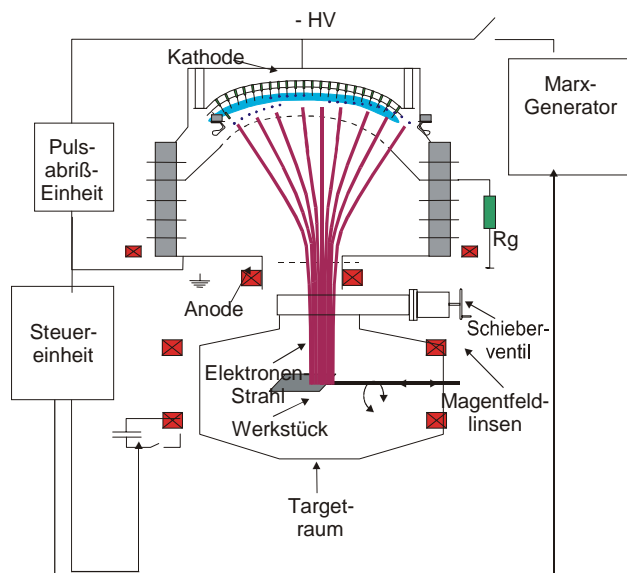
Tab. 6-1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Stähle in Gew%

In den Versuchen mit stagnierendem PbBi wurden die Stähle 1.4970, Optifer IVc und P-122 getestet. Ausgelagert wurden sowohl die unbehandelten, als auch die mit GESA aluminisierten Stähle (s. u. 6.1.2).

Die Proben, die im Rahmen dieser Arbeit in den PbB-Kreisläufen ausgelagert wurden, bestehen aus den Materialien AISI 316L, 1.4970 sowie Manet II. Von allen 3 Stählen wurden Proben im Originalzustand und Proben mit oberflächlich einlegiertem Al getestet. Des weiteren wurden Hüllrohre aus dem Stahl 1.4970 mit einer Oberflächenbeschichtung aus MCrAlY ausgelagert. Die Verfahren zur Al-Legierung und die verwendeten Oberflächenbeschichtungen werden im Folgenden beschrieben.

6.1.2 Oberflächenmodifikation durch Einlegieren von Al mit GESA

Die GESA I Anlage (Gepulste ElektronenstrahlAnlage) [80] wird am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik des Forschungszentrums Karlsruhe zur Umschmelzung der Oberfläche von Stählen bis zu einer Tiefe von 30 µm eingesetzt. Durch Auflegen einer Al Folie auf die Stahloberfläche wird diese während der GESA Behandlung ebenfalls aufgeschmolzen und in die Stahloberfläche legiert.



Elektronenenergie	50-150 keV
Leistungsdichte	$< 2 \text{ MW/cm}^2$
Pulsdauer	2 – 50 µs
Strahldurchmesser	6 – 10 cm

Abb. 6-1: Schematischer Aufbau der GESA [81]

Tab. 6-2: Parameter der GESA

Die gepulste Elektronenstrahlanlage GESA (Abb. 6-1) besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: einer Steuereinheit mit einem Kondensator-Ladegerät, einem Pulsgenerator

mit einem entsprechenden Ladegerät und einer Elektronenstrahlquelle mit zwei Magnetfeldbänken. Die Steuereinheit ermöglicht es, durch eine Reihe von Steuerimpulsen, den zeitlichen Ablauf der Entladungen zu synchronisieren. Die wesentlichen Parameter sind in Tab. 6-2 zusammengestellt.

Mit dem erzeugten Elektronenstrahl hoher Leistungsdichte kann die Oberfläche eines beliebigen Materials innerhalb einiger μ -Sekunden bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden. Die Heizrate liegt dabei um 10^8 K/s, der Strahldurchmesser bei 6-10 cm. Nach dem Ende des Pulses setzt, wegen der Wärmeleitung ins Innere des sonst kalten Werkstückes, eine Abkühlung mit einer Rate bis zu 10^7 K/s ein. Diese schnelle Abkühlung führt zur Änderung der Mikrostruktur und der Phasenzusammensetzungen in der erwärmten Schicht. Das verändert die Eigenschaften wie die Mikrohärtigkeit. Wichtig für eine erfolgreiche Oberflächenbehandlung ist die richtige Dosierung der Energieimpulse. Diese müssen dem jeweiligen Werkstoff angepasst werden, weshalb Strahlparameter wie Elektronenenergie, Leistungsdichte und Pulsdauer unabhängig voneinander an der GESA einstellbar sind. Diese Anlage wird seit 1995 im Forschungszentrum Karlsruhe zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Sie ist eine gemeinsame Entwicklung des ehemaligen Instituts für Neutronenphysik und Reaktortechnik sowie des russischen Efremov Instituts in St. Petersburg [82].

Die Möglichkeit Al mit der GESA in die Stahloberfläche einzulegiert, wurde von Müller [5] untersucht. Für die Legierungsbildung wird eine Al-Folie auf die Stahloberfläche gelegt und anschließend mit der GESA eingeschmolzen. Beim Aufschmelzen der Oberfläche während des Elektronenpulses wird ein Teil der Folie durch turbulente Durchmischung in die Oberfläche einlegiert. Der Rest der Folie verdampft. Da die Al-Folie einen Teil der auftreffenden Energie absorbiert, nimmt die Umschmelztiefe entsprechend der Dicke der aufgelegten Al-Folie ab. Abb. 6-2 zeigt oben links einen Querschnitt senkrecht zur Oberfläche des Stahls 1.4970 mit einlegiertem Al. Die Probe wurde angeätzt, wodurch im oberen Teil unter der Oberfläche zwei Phasen in der legierten Schicht sichtbar werden. Die Phasen unterscheiden sich in ihrem Al-Gehalt. Die stärker angeätzten Bereiche haben eine höhere Al-Konzentration. Unter der Al-Legierungsschicht ist die Struktur des Stahls zu sehen, die durch die GESA Behandlung nicht beeinflusst ist. Rechts neben dem Bild befindet sich die dazugehörige Al-Konzentrationsmessung in Abhängigkeit von der Tiefe. Die Elementverteilung wurde mit einem EDS (energiedispersive Röntgenanalyse) Analysator gemessen, der an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossen ist. Der untere Teil der Abb. 6-2 zeigt

die Legierungsschicht auf dem Stahl P-122. Darunter ist die unveränderte typische Martensitstruktur zu sehen.

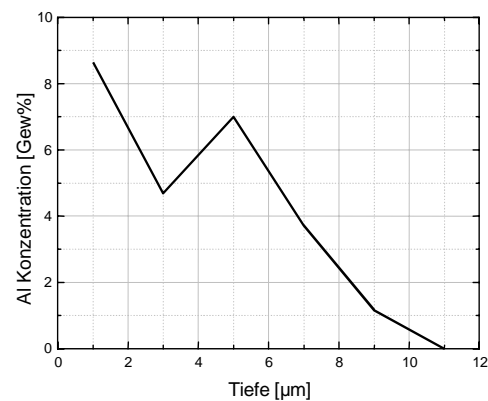
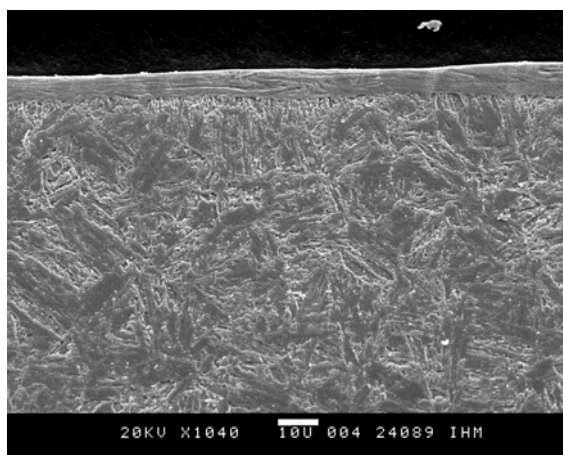
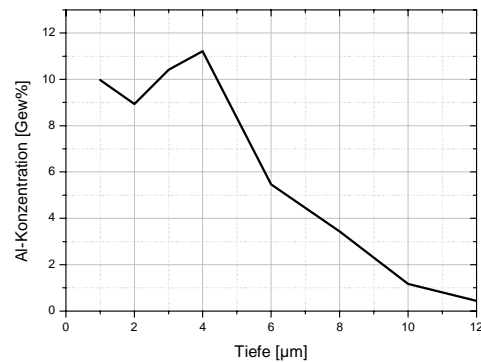
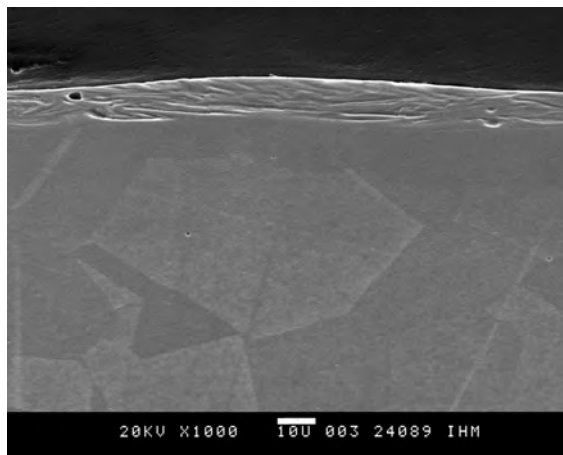


Abb. 6-2: Querschliff von 1.4970 und P-122 mit einer 18µm dicken Al-Folie einlegiert (angeätzt) und den dazugehörigen Al Konzentrationsmessungen

Die Al-Verteilung in der Schmelzschicht hängt von der Foliendicke und dem Energieeintrag ab. Eine Folie von 5 µm Dicke wird vollständig beim Umschmelzprozess verdampft. Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse mit einer 18 µm Al-Folie zu erzielen sind. Bei einer Pulslänge zwischen 24 und 28 µs kann bis zu 30 % der Al-Folie einlegiert werden [5]. Voraussetzung für eine Legierungsbildung ist das gute Anliegen der Al-Folie am Stahl. Ist das nicht der Fall wird nur sehr wenig oder kein Al einlegiert. Durch eine Wiederholung des Prozesses können diese schlechter legierten Bereiche ausgebessert werden, wobei sich auch der Al-Gehalt in der Schmelzschicht erhöht. Nachteilig ist, dass an einigen Stellen in der Schmelzschicht so hohe Al-Gehalte erreicht werden können, dass der Stahl dort zu spröde wird. Bei der schnellen Abkühlung nach der GESA Legierung kommt es dann zu Rissen in der Schicht.

In die kleinen Probenplättchen mit einer Oberfläche von $1,8 \text{ cm}^2$, die für die Untersuchungen in stagnierendem PbBi verwendet werden, kann mit der GESA Al gut einlegiert werden. Ihre Oberfläche wird vom Strahl mit einer Strahlfläche von 30 cm^2 komplett abgedeckt. Bei der GESA Umschmelzung von Hüllrohren jedoch löst sich die vom Stahl abgewandte Seite der Folie von der Hüllrohroberfläche ab. Ohne Ausbau der Probe und Neuaufbringen einer Al-Folie ist dann ein weiteres Einlegieren von Al nicht möglich. Für das Einlegieren von Al in Rohroberflächen muss daher ein Verfahren gefunden werden, um die Haftung der Al-Folie auf den Stahlrohren zu verbessern.

6.1.3 Oberflächenmodifikation durch Interdiffusion von Al und Stahl

Hier wird ein für die Oberflächenlegierung mit Al auf Stahlrohren entwickeltes Verfahren beschrieben. Es beruht auf der Interdiffusion zwischen einer auf der Oberfläche verflüssigten Al-Folie und den Komponenten des Stahls.

Bei diesem Verfahren wird eine 99% reine Al-Folie um ein Hüllrohr gelegt. Damit Oxidschichten auf der Stahloberfläche die Interdiffusion nicht stören, muss das Hüllrohr frisch geschliffen und mit Aceton gereinigt sein. Die Haftung der Folie kann durch bestreichen der Probenoberfläche mit Ethanol vor deren Aufbringen verbessert werden. Ein Al-Spray der Firma Metaflux, das über die Folie gesprüht wird, fixiert diese. Der Binder des Sprays ist bis 800°C stabil. Nach einer Trocknungszeit von 12 Stunden bei 180°C erfolgt eine halbstündige Wärmebehandlung in einer $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ Atmosphäre bei 1050°C . Bei dieser Temperatur ist das Al flüssig, löst Eisen, und diffundiert in den Stahl. Die $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ Atmosphäre soll ein oxidieren des Al verhindern. Im Vergleich zum GESA Verfahren kann hier mit dünneren Folien gearbeitet werden, da die Al-Verdampfung vernachlässigbar ist.

Abb. 6-3 zeigt den Querschliff einer Probe aus 1.4970, in deren Oberfläche eine $8 \mu\text{m}$ dicke Al-Folie eindiffundiert wurde. Die Konzentration der Elemente als Funktion der Entfernung von der Oberfläche, gemessen mit einem EDS, ist rechts dargestellt.

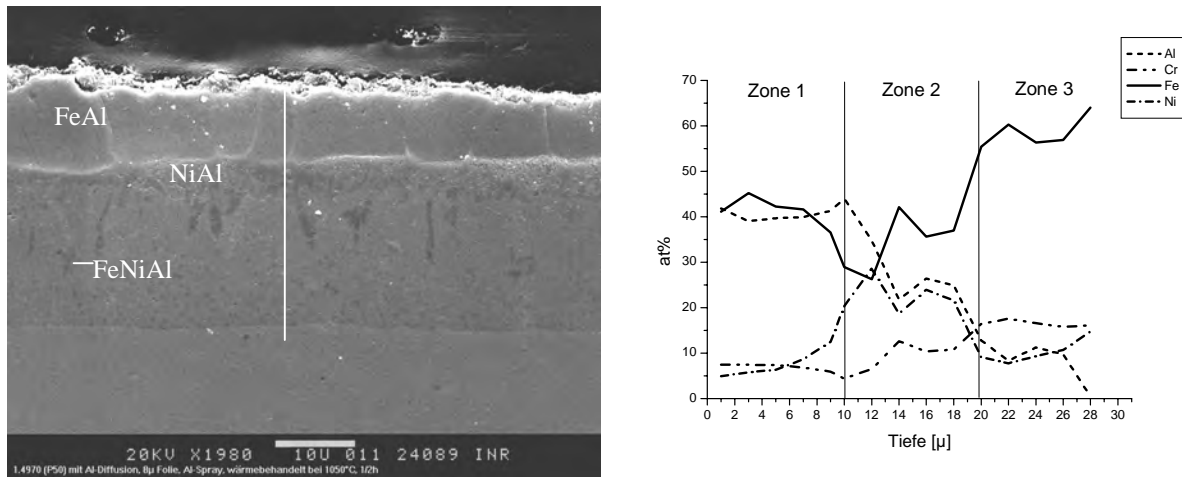


Abb. 6-3: Querschnitt durch die Oberfläche eines Hüllrohrs (1.4970) mit 8µm Al-Folie nach 30 Minuten bei 1050°C. Rechts Konzentrationsprofil nahe der Oberfläche

In Abb. 6-3 rechts lässt sich der Diffusionsbereich in 3 Zonen aufteilen, die im folgenden beschrieben werden. Der äußere Teil besteht hauptsächlich aus Al und Fe. Die ursprüngliche Stahloberfläche beginnt erst dort, wo der Ni-Gehalt ansteigt, d.h. mit Zone 2. Das Fe ist aus dem Stahl in das flüssige Al in Zone 1 diffundiert und als FeAl mit 6-7 at% Cr und 5 at% Ni erstarrt. Durch die Diffusion des Fe an die Oberfläche ist die Zone 2 an Fe verarmt. Dafür ist hier die Ni-Konzentration besonders in den ersten µm Tiefe im Vergleich mit der Konzentration im unbehandelten Stahl stark erhöht. Die Ni und die Al Konzentrationen sind in dieser Zone etwa gleich, was eine Bildung der Phase NiAl anzeigt. Diese Phase ist in Abb. 6-3 als dunkler Bereich zu sehen. Die Ni Verarmung im Übergang von Zone 2 zu 3 zeigt an, dass von hier Ni zur Bildung der NiAl Phase in Zone 2 diffundiert ist. Erst in einer Tiefe von 26 µ steigt die Ni Konzentration wieder auf den ursprünglichen Wert von 14,5 at% an. Der Anstieg der Fe und Cr Konzentration sowie ein Abfallen der Al Konzentration prägt die 3. Zone. Die dunklen Ausscheidungen, die sich in diesem Bereich befinden, sind NiAl Ausscheidungen. In 28 µm geht die Al-Konzentration gegen Null.

Die Unterschiede im Aufbau der Interdiffusionsschichten bei der Verwendung des Stahls 316L bestehen darin, dass sich am Anfang der zweiten Zone kein NiAl-Band befindet. Es bilden sich kleine Kirkendall-Poren, die durch Diffusion des Fe in die FeAl-Schicht entstehen, Abb. 6-4. Die Interdiffusionszone hat eine Dicke von 43 µm.

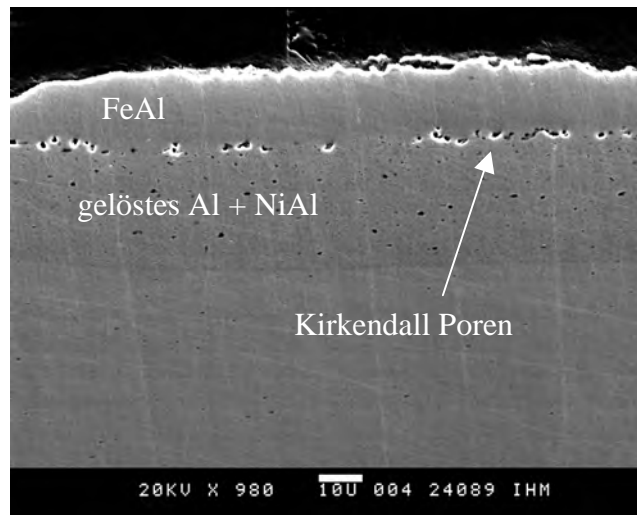


Abb. 6-4: 316L mit einer 8 μ dicken, eindiffundierten Al-Folie (970x)

Das Diffusionsverfahren mit Hilfe einer Al-Folie hat den Vorteil, dass die Al-Menge durch die Wahl der Foliendicke begrenzt werden kann. Der Nachteil bei dieser Methode ist, dass sie nur bei einfacher Bauteilgeometrie angewandt werden kann und dass ein gutes Anliegen der Folie am Bauteil Voraussetzung für eine gleichmäßige Al Diffusion ist. Liegt die Folie nicht gleichmäßig auf, entstehen Stellen, in die kein oder zu wenig Al eindiffundiert.

6.1.4 Einlegierung von Al in die Stahloberfläche durch Tauchaluminisierung

Eine vielfach angewandte Methode Al einzulegieren beruht auf dem Eintauchen der Proben in flüssiges Al [83, 84]. Eine Reinigung in einer gesättigten Lösung aus KCl, NaCl und Na₃AlF verbessert die Benetzung beim Tauchaluminisieren. Das Tauchaluminisieren wird in einer Handschuhbox mit Ar5%H₂ durchgeführt, um eine Oxidation des flüssigen Al zu verhindern. Dreißig Sekunden lang werden die Probenstücke in die 700°C heiße Aluminiumschmelze getaucht. Nach dem die Proben entnommen und in der Handschuhbox abgekühlt sind, folgt eine zweistündige Wärmebehandlung bei 550°C für die Austenite. Nach dieser Wärmebehandlung sind nur wenige at% Fe in der äußeren Al-Schicht nachzuweisen. Die Temperaturen bei der Wärmebehandlung sind zu gering, damit Fe und Al ausreichend diffundieren können. Abb. 6-5 links zeigt einen Querschnitt solch einer tauchaluminisierten Probe aus dem Stahl 1.4970. Silizium, das zur Verbesserung der Legierung dem Al beigemischt ist, hat sich nicht homogen in der Schicht verteilt. Es bilden sich Si reiche Ausscheidungen mit einem Si-Anteil von 65 Gew%. Sie sind als weiße Ausscheidungen in dem Bild zu sehen.

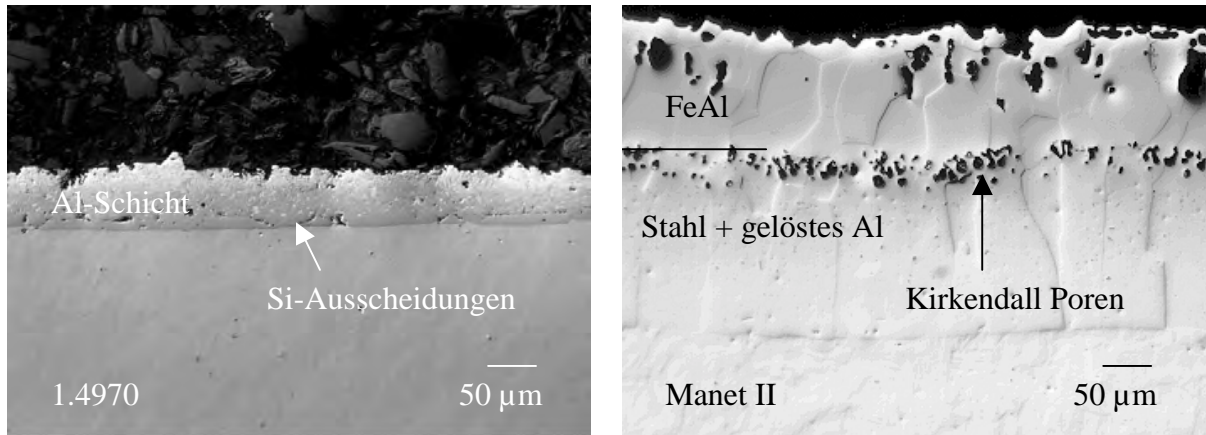


Abb. 6-5: 1.4970 und Manet II nach Tauchaluminisierung und Wärmebehandlung

Für Martensite wird ein abgewandeltes Verfahren eingesetzt. Sie werden in eine reine Al Schmelze getaucht, worauf nach der Abkühlung eine halbstündige Wärmebehandlung bei 1050°C erfolgt. Die Ausbildung der Schicht gleicht den Proben in die mit Hilfe einer Folie Al einlegiert wurde. Es bildet sich eine FeAl Schicht an der Oberfläche aus, Abb. 6-5 rechts, darunter ist das Al im Stahl gelöst. Die schwarzen Punkte zwischen diesen beiden Zonen sind Kirkendall Poren. Wegen des hohen Angebots von Al erreicht die Schicht eine Dicke von bis zu 220 µm.

Ein Nachteil der Tauchaluminisierung ist, dass die Al-Menge an der Oberfläche nicht definiert aufgebracht werden kann. Oft sind die Schichtdicken zu groß und zu inhomogen. Dadurch sind die sich bei der Wärmebehandlung gebildeten FeAl Schichten zu dick und daher spröde. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Unabhängigkeit von der Bauteilgeometrie.

6.1.5 Oberflächenschutz durch MCrAlY Beschichtungen

Die Superlegierungen vom Typ MCrAlY (M= Ni, Co) sind Hochtemperaturlegierungen mit einer Ni-, Co-Basis, die durch selektive Oxidation Al-Oxidschichten ausbilden. Sie haben breite Anwendung als Oxidationsschutz auf den ersten Laufschaufeln und den Leitschaufeln bei Gasturbinen. Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens solcher Schichten durch GESA Umschmelzung an der Oberfläche wird ebenfalls am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik des FZK untersucht [85].

Für diese Arbeit wurden Hüllrohre aus dem Stahl 1.4970 für Kreislaufexperimente von der Firma Sulzer/Metco in Wohlen, Schweiz, in einem Niedrigdruck-Plasma-Spritz Verfahren mit zwei unterschiedlichen Legierungen beschichtet. Ausgewählt wurden zwei Legierungen auf

Ni-Basis, da Co wegen der Aktivierung in einem Reaktor nicht einsetzbar ist. Die Legierung AMDRY 962 besteht aus Ni 22Cr 10Al 1,0Y und die Legierung AMDRY 963 aus Ni 25Cr 6Al 0,4Y. Schwierigkeiten entstehen dadurch, dass die Spritzpartikeln $>10\ \mu$ sind und die Beschichtung dünner als $30\ \mu\text{m}$ sein soll. Untersuchungen von Querschliffen bei beschichteten Proben zeigen, dass die Schichten eine sehr rauhe Oberfläche, sehr viele Poren und eine schlechte Haftung am Grundmaterial aufweisen (Abb. 6-6). Der Einsatz der GESA bei früheren Experimenten hat gezeigt, dass die GESA Umschmelzung die Oberfläche glättet und die Poren beseitigt [95]. Ein weiterer wichtiger Effekt dieser Behandlung ist, dass auf Grund der geringen Schichtdicke die MCrAlY Schicht mit dem Grundmaterial verschmolzen wird und ein Abplatzen nicht mehr zu befürchten ist (Abb. 6-7). Die mittlere Dicke der aufgetragenen Schicht betrug vor und nach dem Umschmelzen durchschnittlich $21\ \mu\text{m}$. Die dunklen Einschlüsse an der Grenze zum Strukturwerkstoff sind Al_2O_3 Reste, die vom Sandstrahlen der Hüllrohre vor der Plasmabeschichtung herrühren. Eine negative Beeinflussung durch die Al_2O_3 Reste ist nicht zu erwarten.

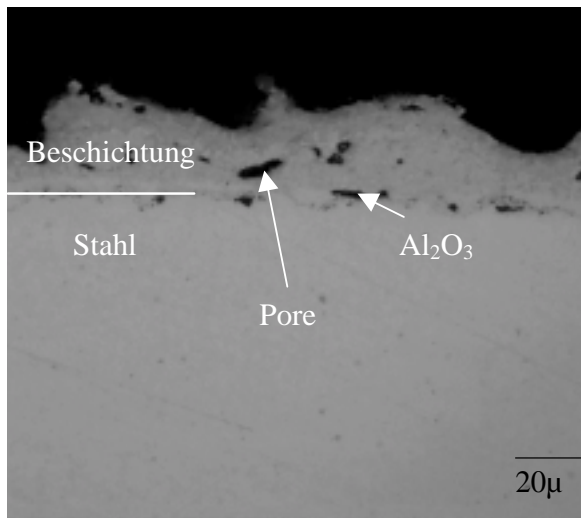


Abb. 6-6: Querschliff eines mit Typ 962 beschichteten Hüllrohrs

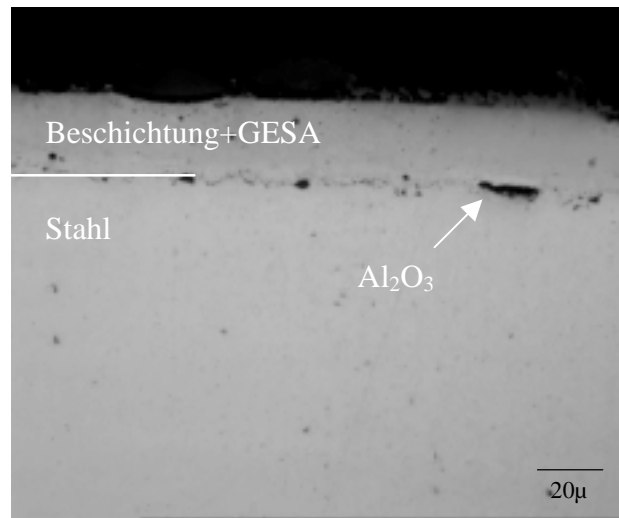


Abb. 6-7: beschichtetes Hüllrohr nach GESA Umschmelzung

6.2 Untersuchungsmethoden und Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird die Probenpräparation vor und nach der Auslagerung beschrieben. Die Probenpräparation nach der Auslagerung ist für die nachfolgenden Untersuchungsmethoden im Labor notwendig. Auf die verwendeten Geräte bei den Untersuchungen im Labor wird kurz eingegangen.

6.2.1 Präparation der unbehandelten Proben vor der Weiterbehandlung und Auslagerung

Die Proben für die Kreislaufexperimente lagen als Stab- oder Rohrmaterial vor. Sie mussten zuerst zugeschnitten und gedreht werden. Abschließend wurde die Probenoberfläche auf einer Drehmaschine poliert.

Für die Experimente im stagnierenden PbBi musste der Stahl von kleinen Stahlblöcken mit einer Trennscheibe abgetrennt werden. Die Oberfläche solcher Trennflächen ist sehr rau. Vor einer Weiterbehandlung oder einer Auslagerung war es daher notwendig die Proben zu schleifen und zu polieren. Die Körnung der SiC-Schleifpapiere lag zwischen 800 und 2400, was einer Korngröße von 21,8 μm und 10 μm entspricht. Der Poliervorgang erfolgte mittels Diamantflüssigkeiten bis zu einer Diamantgröße von 6 μm . Nach dem Polieren wurden die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt.

6.2.2 Probenpräparation für Untersuchungen im Labor

In den Tests mit stagnierendem PbBi tauchte 2/3 der Probenstücke in die Metallschmelze ein. Beim Herausziehen der Proben wurde das Schwermetall nicht von der Probenoberfläche entfernt, um eine Beeinflussung durch den Reinigungsprozess auszuschließen. Nach der Abkühlung wurden 2-3 mm breite Streifen von den Enden der Proben, die in PbBi eingetaucht waren, mit einer Korundtrennscheibe abgetrennt. Diese Abschnitte kamen zur Untersuchung ins Labor. Der Rest der Proben wurde mit Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt und weiter ausgelagert.

Die in den Kreisläufen bei 420 und 600°C ausgelagerten Proben wurden jedoch nach der Entnahme von anhaftenden PbBi-Resten gereinigt. Dazu wurden die Proben in 150-180°C heißes Glycerin getaucht. Das anhaftende PbBi beginnt bei diesen Temperaturen zu schmelzen und kann beim Herausziehen der Proben mit einem Lappen entfernt werden. Für

die Laboruntersuchungen wurden bei allen Kreislaufproben optisch markante Stellen ausgesucht und als 2-3 mm breite Teilstücke für Querschliffe aus der Probe abgetrennt.

Die Strukturuntersuchungen an den ausgelagerten Proben wurde an Querschliffen senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. Für die Herstellung der Querschliffe wurden zwei Einbettmittel der Firma Heraeus Kulzer, das UV-aushärtende LC 2000 und das Zweikomponentenharz TECHNOVIT 4071, verwendet. Das Harz hat den Vorteil, dass es schneller aushärtet und härter ist als das UV-aushärtende Einbettmittel. Der Nachteil besteht darin, dass es sich beim Aushärten stark zusammenzieht und sich im Innenraum der Rohrproben große Spalte bilden. Die darüber liegende Einbettmasse ist zu diesem Zeitpunkt bereits schon so zähflüssig, dass sie nicht mehr nachfließen kann. In diesen Spalten können sich Schleif- oder Polierkörner festsetzen, die beim Polieren mit einer feineren Paste oder Flüssigkeit wieder frei werden können und zu Kratzern auf dem Schliff führen.

Die Proben wurden auf einer Struers Schleif- und Poliermaschine des Typs Planopol geschliffen und poliert. Der Schleifprozess erfolgte mit einem SiC-Schleifpapier. Die Körnung betrug zwischen 800 (21,8 µm) und 2400 (10 µm). Für die anschließende Politur wurden Diamantflüssigkeiten, deren Diamantkorngrößen von 6 bis ½ µ reichen, verwendet.

Zwei Lichtmikroskope der Firma Leitz und Olympus dienten für eine erste Übersicht über den Querschliff. Für die anschließenden Analysen standen zwei Rasterelektronenmikroskope (REM), ein Leitz AMR 1000 mit einer Wolframhaarnadel Kathode und ein Hitachi S 800 mit einer Feldemissionskathode zur Verfügung. Am Leitz Mikroskop ist ein ECON 3,4 Detektor und am Hitachi ein Kevex Detektor mit einem dünnen Fenster für die energiedispersive Röntgenanalyse (EDS) angeschlossen. Die quantitativen Elementanalysen wurden mit den Programmen EDAX DX-4 und Windiss nach der standardlosen Methode durchgeführt. Um ein Aufladen der Proben im REM zu verhindern, wurden sie vor der Untersuchung dünn mit Au beschichtet.

6.3 Durchführung der Experimente

6.3.1 Anlage für Experimente in stagnierendem PbBi

In der Anlage für Experimente in stagnierendem PbBi waren Versuche bis 3000 h bei unterschiedlichen Temperaturen geplant. Mit der bereits bestehenden Versuchsanlage COSTA (COrrusion test stand for STagnant liquid Alloys) war es nicht möglich gleichzeitig Tests bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken durchzuführen. Es wurde daher eine neue COSTA Versuchsanlage aufgebaut. Die Versuchsanlage besteht aus 4 Rohröfen der Firma GERO, Typ SR 100-1000/11 und einer Gasversorgung mit der es möglich ist in jedem der Öfen den gewünschten Sauerstoffpartialdruck über das H₂/H₂O Verhältnis einzustellen. Um die Kosten zu minimieren wurde die Sauerstoffeinstellung so aufgebaut, dass der Sauerstoffpartialdruck in den 4 Öfen mit der kleinsten Anzahl an Durchflussmessern und Wasserbädern einzustellen ist. Abb. 6-8 zeigt die neue COSTA Anlage.



Abb. 6-8: Neu COSTA Anlage

Jeder der 4 Öfen steht auf einem Reck. In den Öfen befinden sich die Quarzglasröhren, die als Reaktionsgefäß dienen. Sie sind an den Enden durch einen Verschluss abgedichtet, der Anschlüsse für die Gasversorgung enthält, wie sie bei Handschuhboxen verwendet werden. Über den Öfen am Reck sind für die Gaseinstellung und die Sauerstoffkontrolle die Gasverteilung, die Durchflussregler, das Sauerstoffmessgerät und die Feuchtigkeitsmesser angebracht. Unter den Öfen auf dem Reck befinden sich die zwei Wasserbäder um den gewünschten Wasserdampfpartialdruck in der Gasatmosphäre einstellen zu können.

Die Heizelemente der Öfen bestehen aus Kanthal. Die Länge der Heizzone beträgt 1,20 m. Innerhalb von 85 cm ist die Temperatur mit einer Toleranz von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ konstant. Dies entspricht der Länge von 4 Probenträgern, die jeweils 6 Probentiegel enthalten können. Die verwendeten Probenträger, Abb. 6-9, sind speziell für die neue COSTA Anlage von der Firma HITEC Materials aus SiAl-Keramik gegossen worden.

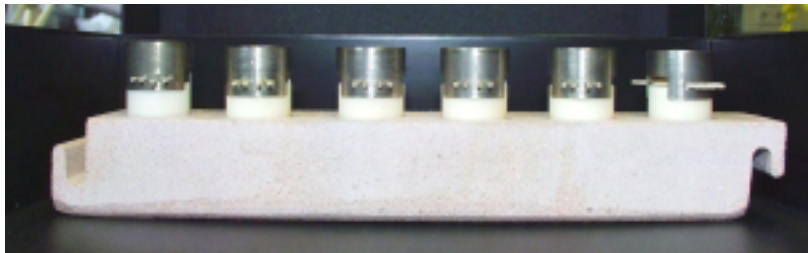


Abb. 6-9: Probenträger mit Tiegeln und Probenhalterung

Überstände an beiden Seiten der Probenträger ermöglichen es mehrere Träger aneinander zu hängen, wodurch sie gemeinsam aus dem Ofen gezogen werden können. Da die Keramik nach der Herstellung noch viel Wasser enthält, ist es notwendig, die Probenträger vor dem ersten Einsatz mehrere Stunden bei Temperaturen um 500°C zu trocknen.

In Abb. 6-9 sind ebenfalls die mit PbBi gefüllten Aluminiumoxid Probentiegel mit einer der zwei Probenhalterungen zu sehen. Die Proben in den Tiegeln müssen so befestigt und beschwert werden, dass der Auftrieb im Schwermetall kompensiert wird und sie nicht kippen können. Die Probenhalter, deren Gewicht größer als der Auftrieb der Proben ist, verhindern das Aufschwimmen. Um eine Wechselwirkung mit dem in der Gasphase enthaltenen Sauerstoff zu verhindern, wurden diese aus Ni gefertigt. Die eingestellten Sauerstoffpartialdrücke liegen unter denen, die zur Bildung von Ni-Oxid notwendig sind.

Abb. 6-10 zeigt die zwei verwendeten Probenhalterungen. Die linken Deckel wurden aus einem Ni-Rohr gefertigt, wodurch der Gasaustausch ermöglicht wird. Durch 4 Löcher an zwei gegenüberliegenden Seiten des Rohres können Aluminiumoxidstäbe durchgeschoben werden, auf die die Proben aufgefädelt werden. Aluminiumoxidperlen fixieren die Proben. Bei dieser neueren Probenhalterung ist es möglich zwei kleinere Proben ohne gegenseitige Beeinflussung in einen Tiegel einzusetzen.

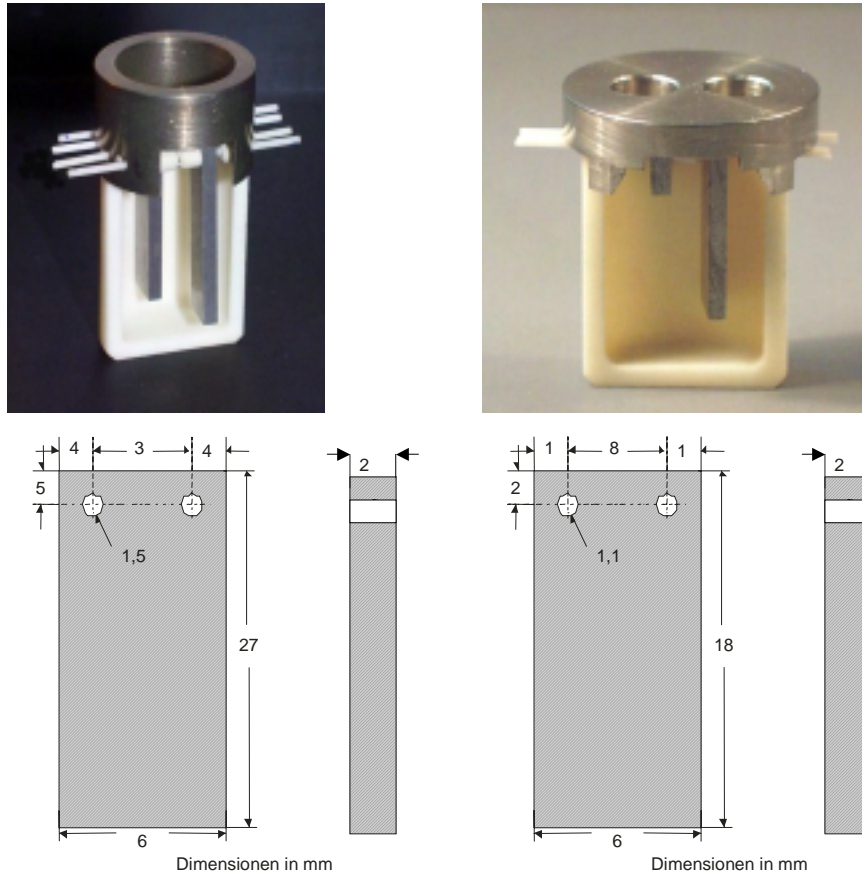


Abb. 6-10: Oben: Sicht in die Proben Tiegel bei den zwei unterschiedlichen Probenhalterungen; Unten: die dazugehörige Probengeometrie

Rechts in der Abbildung ist die ältere Probenhalterung zu sehen. Sie wurde aus einem Ni Stab gefertigt und liegt auf den Aluminiumstäbchen mit den Proben auf. Durch Bohrungen im Ni-Deckel kann dieser gemeinsam mit den Proben vom Tiegel genommen bzw. auf den Tiegel gesetzt werden. Des weiteren gewährleisten die Bohrungen den Gasaustausch für die Gleichgewichtseinstellung in der Metallschmelze.

Die Verunreinigung im verwendeten PbBi zeigt Tab. 6-3:

Pb	Bi	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ni	Sn	Zn
Gew%	Gew%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
44,3	55,6	11,4	0,8	0,0022	0,68	3,01	10,7	3,17	0,6	0,083	3,77	1,52	6,3	0,53

Tab. 6-3: Analyse des verwendeten PbBi

Die Experimente in stagnierenden PbBi finden in einem offenen System statt, d.h. während der gesamten Versuchsdauer kann PbBi aus dem kleinen Tiegel verdampfen. Blei und Wismut verdampft mit unterschiedlichen Verdampfungsraten aus dem Tiegel. Bei einer Legierung mit 59,8 Gew% Bi verflüchtigt sich bei 640°C 75% mehr Bi als Pb, siehe Kapitel

5.1. Es wurde deshalb eine Abschätzung gemacht über die Änderung der Zusammensetzung bei längeren Standzeiten. In einem Tiegel mit 31g PbBi ändert sich der Bi-Gehalt nach 5000 h von 55 at% Bi auf 54,97 at% Bi und ist damit vernachlässigbar.

6.3.1.1 Probenwechsel

Damit durch einen Probenwechsel die Gasatmosphäre nicht verändert wird, wurde eine Handschuhbox konstruiert, die an die Quarzrohrenden angeschlossen werden kann, Abb. 6-11. Für das Be- und Entladen werden die elastischen Gasleitungen am Ende des Quarzrohrverschlusses abgezogen, wobei die beidseitig geschlossene Kupplung einen Sauerstoffeinbruch sowohl in das Quarzrohr als auch in die Gasleitungen verhindert.



Abb. 6-11: Handschuhbox für Probenwechsel

Die Öffnung der Handschuhbox ist durch eine nach innen gehende Kappe verschlossen. Wobei eine aufblasbare O-Ringdichtung die Übergänge abdichtet. Die Handschuhbox wird nun so an das Quarzrohr geschoben, dass dieses in die Kappe ragt, links in Abb. 6-12 zu sehen. Danach wird eine zweite O-Ringdichtung aufgeblasen, damit der Übergang von der Rohr zur Handschuhbox abgeschlossen ist. Die erste Dichtung zur Kappe wird gelöst. Es ist jetzt möglich die Kappe abzunehmen sowie den Verschluss des Quarzrohres, rechts in Abb. 6-12.

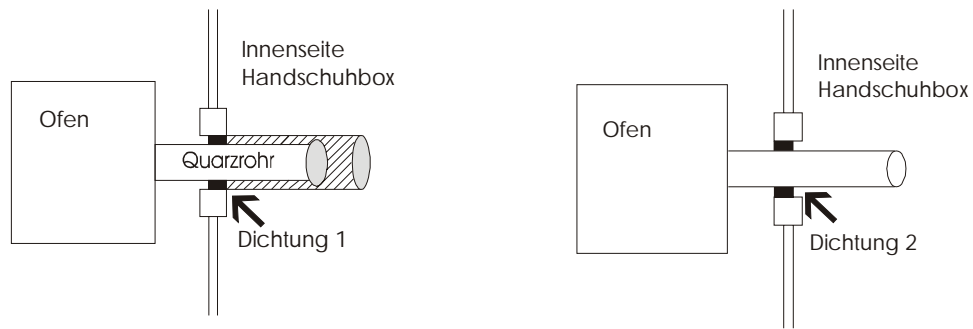


Abb. 6-12: Ankopplung des Quarzrohres an die Handschuhbox

Mit einem Stab werden die Probenträger in die Handschuhbox auf eine hitzebeständige Unterfläche gezogen, Abb. 6-13. Diese Unterfläche ist auf Rollen gelagert, damit sie gleichmäßig zum Quarzrohr und vom Quarzrohr weg geschoben werden kann. Anschließend werden die Proben samt den Probenhaltern gewechselt. Zum Auskühlen in der Box stehen für die entnommenen Proben Aluminiumtiegel bereit.



Abb. 6-13: Innenraum der Handschuhbox mit einem gefüllten Probenträger in der Mitte des Bildes und Aluminiumtiegel für die gewechselten Proben links im Bild

6.3.1.2 Kontrolle der Sauerstoffkonzentration

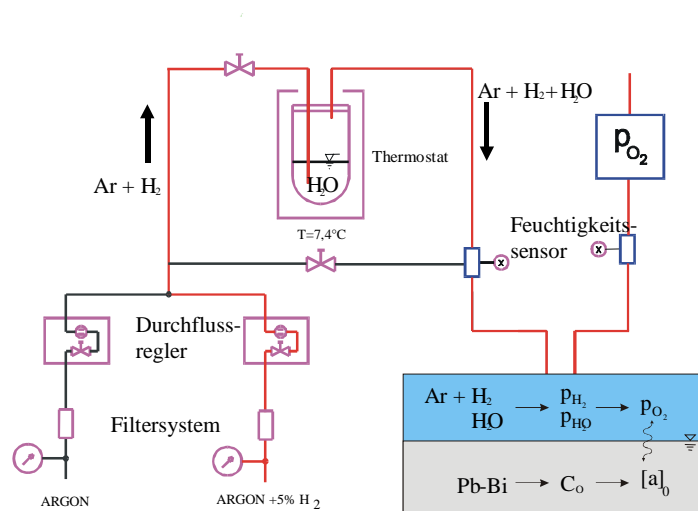


Abb. 6-14: Sauerstoffkontrollsystem

Die Sauerstoffkontrolle beruht auf den Grundlagen, die in Kapitel 4 beschrieben wurden. Sie erfolgt über die Gasphase. Der gewünschte Sauerstoffpartialdruck wird dabei über das entsprechend notwendige H_2/H_2O Verhältnis (siehe Kapitel 5) eingestellt. Argon 6.0 dient als Trägergas für den Wasserstofflieferanten $Ar5\%H_2$ (Prüfgas). Das Prüfgas mit Argon 6.0 und Wasserstoff 5.0 wird von der Firma Messer Griesheim in einer 50 l Gasflasche, deren Innendruck 150 bar beträgt, abgefüllt. Die Wasserstoffkonzentration liegt zwischen 5,18 und 5,24 vol%. Dies wird für ein Jahr garantiert. Bevor die Gase in die Durchflussregler geleitet werden, wird der Druck mit einem Druckminderer auf 1,5 bar reduziert. Mit dem Durchleiten des Gases durch ein Wasserbad, das eine definierte Temperatur hat, stellt sich der gewünschte Wasserdampfdruck im Gasstrom ein. Als Beispiel wurde in Abb. 6-14 $7,4^\circ C$ gewählt, was einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar entspricht. Ein automatisches Füllsystem gewährleistet, dass die Füllhöhe des verdampfenden Wassers immer konstant ist. Damit keine Wassertropfen in wärmere nachfolgende Gasleitungen gelangen wird das Gasgemisch nach dem Wasserbad noch im Thermostaten durch Glaswolle geleitet. Ein Feuchtigkeitssensor misst hinter dem Wasserbad über ein kapazitives Verfahren die Feuchte, bevor das Gas in das Reaktionsgefäß gelangt. Am Ofenausgang erfolgt eine erneute Kontrolle des Gases mit einem Feuchtigkeitssensor und einem Sauerstoffmessgerät.

Abb. 6-15 zeigt den schematischen Aufbau der Sauerstoffkontrolle an der neuen COSTA Anlage. Dabei wurde die Sauerstoffkontrolle so konzipiert, dass nur 2 Wasserbäder und ein Sauerstoffmessgerät benötigt werden.

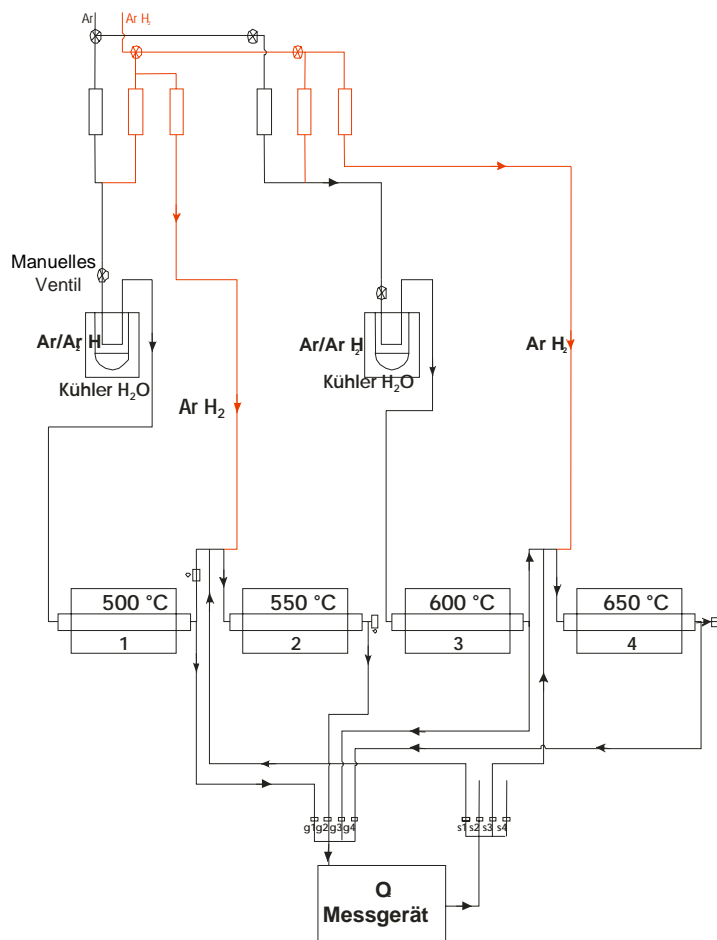


Abb. 6-15: Schematischer Aufbau der Sauerstoffkontrolle an der neuen COSTA Anlage

In der ersten Linie wird das Gasmischung durch ein Wasserbad und anschließend in den Ofen 1 geleitet. Die Ofentemperatur beträgt 500°C. Die Gasmischung ist so geregelt, dass sich hier im PbBi eine Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% einstellt. Am Ofenausgang wird dem Gasstrom so viel H₂ zugemischt, dass sich in Ofen 2, dessen Temperatur 550°C beträgt, die gleiche Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze einstellt wie in Ofen 1. Danach wird das Gas in die Atmosphäre entlassen. Diese Sauerstoffkontrolle an zwei Öfen ist möglich, weil die Sauerstoffkonzentrationskurve, wie sich im Ellingham Diagramm zeigt, einen negativen Verlauf mit zunehmender Temperatur hat. Dies bedeutet, dass mit steigenden Temperaturen ein höheres H₂/H₂O Verhältnis eingestellt werden muss, wenn bei allen Temperaturen die Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze gleich sein soll. Die Sauerstoffregelung bei Ofen 3 und 4 erfolgt in der gleichen Art.

Von allen Öfen wird nacheinander die Sauerstoffkonzentration in der Gasatmosphäre jeweils für eine halbe Stunde gemessen. Wenn die Gasatmosphäre aus dem Ofen 1 gemessen werden soll, wird das Ventil hinter dem Ofenausgang geschlossen und das Ventil g1 und s1 vor und

hinter dem Sauerstoffmessgerät geöffnet, Abb. 6-15. Das Gas strömt nun zuerst durch das Messgerät bevor es in den Ofen 2 geleitet wird. Nach einer halben Stunde schließen sich die Ventile g1, s1 und das Ventil am Ofenausgang 1 wird wieder geöffnet. Dafür wird jetzt das Ventil am Ofenausgang 2 geschlossen. Durch öffnen des Ventils g2 und s2 strömt das Gas aus Ofen 2 durch das Sauerstoffmessgerät. Dies setzt sich nach einer halbstündigen Messung für die Öfen 3 und 4 fort.

Das verwendete Sauerstoffpartialdruckmessgerät ATM-04 wird von der Firma Conel hergestellt. Der Sauerstoffpartialdruck wird hierbei mit Hilfe einer beheizten ionenleitenden Keramik (ZrO₂, Lambdasonde) bei 750°C gemessen. Die ZrO₂-Keramik trennt das zu messende Gas gasdicht vom Referenzmedium. Durch den Potentialunterschied werden Sauerstoffionen aus dem Gas mit der höheren Aktivität (Referenzgas) durch die ionenleitende Keramik transportiert. Die daraus resultierende Spannung ist ein Maß für den zu messenden Sauerstoffpartialdruck. Die Messgenauigkeit liegt bei 1%. Das Referenzmedium für die Sonde ist Luft. Nach dem gleichen Prinzip werden an anderer Stelle die Aktivitäten des Sauerstoffs in PbBi gemessen [86].

Mit dem Schließen der Handventile vor den Thermostaten kann trockenes Ar/H₂ zum Reinigen der Leitungen und zum Reduzieren des PbBi durch das System geleitet werden.

Tab. 6-4 zeigt das eingestellte H₂/H₂O Verhältnis, die erwarteten und die gemessenen Sauerstoffpartialdrücke bei den jeweiligen Temperaturen an den Öfen 1-4.

Ofen	1	2	3	4
Temperatur [°C]	500	550	600	650
H ₂ /H ₂ O Verhältnis	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$
P_{O_2} [bar]	$1.18 \cdot 10^{-24}$	$1.96 \cdot 10^{-23}$	$2.38 \cdot 10^{-22}$	$2.1 \cdot 10^{-21}$
P_{O_2} [bar], O ₂ Messgerät bei 750 °C	$1.38 \cdot 10^{-16}$	$2.23 \cdot 10^{-17}$	$4.47 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^{-18}$

Tab. 6-4: Daten der Öfen 1-4

Die aufgezeichnete Messung des Sauerstoffpartialdruckes zeigt nur minimale Abweichungen gegenüber dem erwarteten Sauerstoffpartialdruck über die gesamte Auslagerungsdauer.

6.3.2 Kreislaufteststände

Um die Korrosion im stagnierenden und in fließendem PbBi vergleichen zu können, wurden neben den Proben in der COSTA, Proben in PbBi Kreisläufen bei Prometey (St. Petersburg, Russland) und bei IPPE (Institute for Physics and Power Engineering, Obninsk, Russland) ausgelagert. Abb. 6-16 zeigt den Aufbau des PbBi-Kreislaufs CU-1M für 600°C im IPPE. Die Fließgeschwindigkeit im Testbereich beträgt 1,3 m/s.

6.3.2.1 Aufbau der Kreisläufe

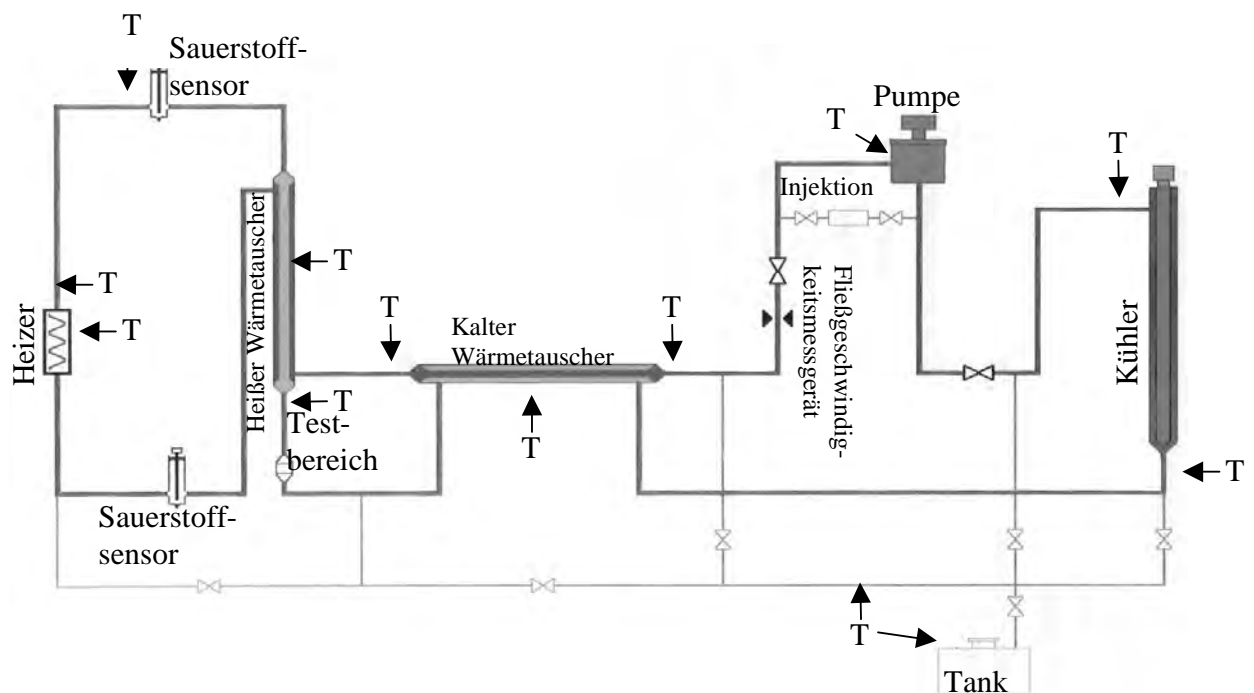


Abb. 6-16: PbBi-Kreislauf CU-1M

Der PbBi Kreislauf besteht im wesentlichen aus einem Tank, in dem das PbBi aufgeschmolzen wird, einer Pumpe um die Schmelze umzuwälzen, Wärmetauschern und einem Heizer. Im folgenden wird der Kreislauf genauer beschrieben.

Der Heizer erwärmt die Schmelze vor der Teststrecke auf die gewünschte Temperatur. Vor und hinter dem Heizer kontrollieren Sauerstoffsensoren die Sauerstoffaktivität mit einer Genauigkeit von 2%. Falls notwendig kann durch PbO-Zugabe im kalten Bereich ein Sauerstoffverlust ausgeglichen werden. Durch Zugabe von Ar + H₂ besteht die Möglichkeit, die Schmelze zu reduzieren. Mehrere Cr-Alumel Thermoelemente befinden sich zur Temperaturkontrolle in verschiedenen Bereichen des Kreislaufs. Die Stellen sind in der

Abb. 6-16 mit T gekennzeichnet. Das Fassungsvermögen des Kreislaufs beträgt 60 l PbBi. Die Leitungen haben einen Durchmesser von 38 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Als Strukturmaterial für alle Komponenten und Leitungen der Hochtemperaturbereiche ($> 420^{\circ}\text{C}$) wird ein Si-haltiger Chrom-Nickel Stahl (20Cr-14Ni-2Si) eingesetzt. Die Teststrecke der Niedrigtemperaturbereiche ist aus einem 18Cr-10Ni-1Ti-Stahl hergestellt. Die Leitungen der Wärmetauscher ($\varnothing 12 * 0,4 \text{ mm}$) bestehen aus einem 13Cr-1Mo-2Si Martensit. Frühere Experimente haben gezeigt, dass die für den Teststand verwendeten Stähle die Versuchsdauer mit tolerierbarem Korrosionsangriff überstehen.

Der zweite Testkreislauf SM-1 bei IPPE für 420°C mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 m/s und dem gleichen Sauerstoffgehalt von $5 * 10^{-7}$ Gew%, sowie der PbBi-Kreislauf für 550°C bei Prometey, sind nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. Letzterer hat eine Fließgeschwindigkeit von 0,5 m/s und ebenfalls einen Sauerstoffgehalt von $5 * 10^{-7}$ Gew%.

6.3.2.2 Einstellung der Sauerstoffkonzentration

Vor Testbeginn wird der Kreislauf von anhaftendem Oxid aus alten Versuchen gereinigt. Dazu wird reduziertes PbBi mehrmals durch den Kreislauf gepumpt. Anschließend wird das PbBi 48 h bei 180°C im Tank mit PbO ins Gleichgewicht gebracht. Die Sauerstoffsättigung in der PbBi-Schmelze entspricht bei dieser Temperatur einer Sauerstoffkonzentration von $5 * 10^{-7}$ Gew%. Danach wird die Schmelze in den Kreislauf gedrückt und mit einer mechanischen Pumpe durch die Anlage gepumpt. Die maximale Kapazität der Pumpe beträgt $5 \text{ m}^3/\text{h}$.

In Tab. 6-5 ist die chemische Zusammensetzung des verwendeten PbBi mit den wichtigsten Verunreinigungen in Gew% eingetragen. Kontrollen der chemischen Zusammensetzung nach jeder Probenentnahme zeigten keine wesentliche Änderung gegenüber der Anfangszusammensetzung.

Pb	Bi	Fe	Cr	Ni	Mn
43,5	56,5	$1 * 10^{-3}$	$1 * 10^{-3}$	$3 * 10^{-3}$	$3 * 10^{-5}$

Tab. 6-5: Chemische Zusammensetzung des verwendeten PbBi in Gew%

6.3.2.3 Probenform und Probenhalterung

Die Kreisläufe bei IPPE und Prometey erfordern unterschiedliche Probengeometrien. Für die Kreisläufe bei IPPE mussten zylindrische Stäbe, mit den in Abb. 6-17 beschriebenen Maßen, angefertigt werden.

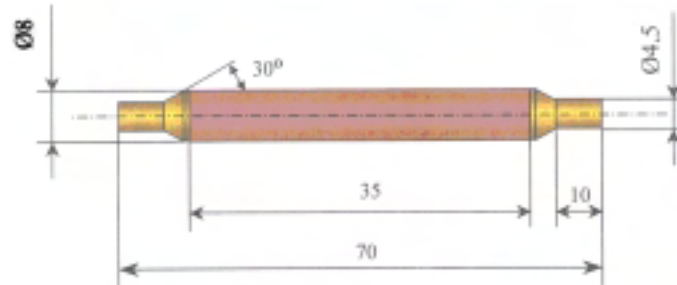


Abb. 6-17 Probengeometrie für die Kreisläufe bei IPPE, Angaben in mm

Je nach vorhandenem Probenmaterial wurden die Stäbe aus Vollmaterial gedreht oder es wurden Rohre verwendet, in die auf beiden Seiten ein Endstück aus V4A-Stahl eingesetzt wurde. Jeweils 5 dieser Proben wurden zum Einsatz in den Kreislauf abwechselnd mit 13Cr-2Si-Hülsen zu einem Stab aneinander gesteckt (Abb. 6-18). 7 dieser Stäbe wurden zwischen zwei 13Cr-2Si-Endhalterungen, mit einem Gewindestab in der Mitte, fixiert.



Abb. 6-18: Probenstab

Abb. 6-19 zeigt das Endstück solch einer Probenhalterung von IPPE nach 2000 h Auslagerung bei 600°C. Auf der rechten Seite ist die Endhalterung zu sehen, nach links folgen die ersten Proben, die sich mit 13Cr-2Si Hülsen abwechseln.



Abb. 6-19: Endstück der Probenhalterung von IPPE nach 2000 h Auslagerung bei 600°C

Für den Kreislauf bei Prometey wurden 30 mm lange Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 9 mm verwendet, siehe Abb. 6-20. Die Vollmaterialproben, links im Bild dargestellt,

wurden so gefertigt, dass auf beiden Seiten ein kleines Endstück stehen blieb. Dadurch war es möglich, diese Proben mit den Proben aus Hüllrohren, rechts im Bild zu sehen, zusammenzustecken.

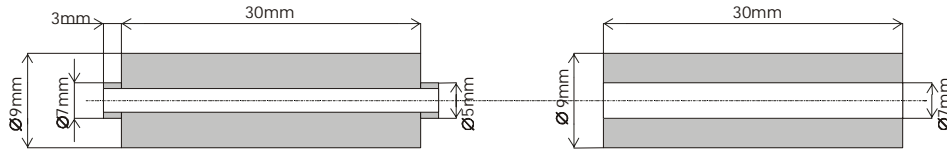


Abb. 6-20: Probengeometrie für den Kreislauf bei Prometey

Zusätzlich wurden die Vollmaterialproben noch in der Mitte längs durchgebohrt, damit alle Materialien auf einen Gewindestab mit 4 mm Durchmesser aufgefädelt werden konnten. Abb. 6-21 zeigt einen fertigen Probenstab vor der Auslagerung. Die eingezeichneten Striche markieren den Anfang und das Ende einer Probe. Zwischen den Strichen unterhalb des Stabes befindet sich die dazugehörige Spezifikationen für die einzelnen Probenstücke.

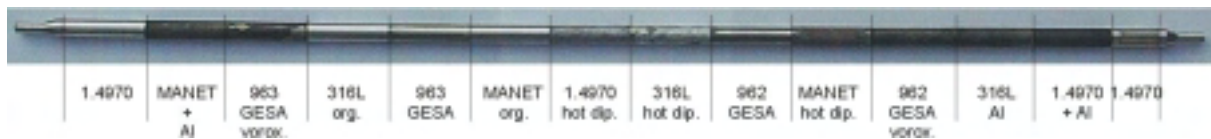


Abb. 6-21: Proben für Prometey

6.4 Experimente

Die Experimente in stagnierenden PbBi wurden bei Temperaturen zwischen 500 und 650°C durchgeführt. Die ersten Experimente fanden bei 550°C und einer Sauerstoffkonzentration von $6 \cdot 10^{-8}$ Gew% statt. Die Auslagerungszeit betrug 800h. Bei dieser Sauerstoffkonzentration kam es, anstatt zu einer gewünschten, schützenden Oxidschichtbildung zu Lösungsangriffen. Für die weiteren Experimente wurden deshalb höhere Sauerstoffkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% eingestellt. Bei diesem Sauerstoffgehalt und den angegebenen Temperaturen lagen die Auslagerungszeiten zwischen 800-3000 h.

Proben		500°C		550°C		600°C		650°C	
		Gew%	Zeit [h]	Gew%	Zeit [h]	Gew%	Zeit [h]	Gew%	Zeit [h]
1.4970	Unbeh.	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
	1xAl	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
	2xAl	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
Optifer	Unbeh.	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
	1xAl	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
	2xAl	$5 \cdot 10^{-7}$	3000	$6 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$	800 3000	--	--	--	--
P-122	Unbeh.	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000
	2xAl	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000	$5 \cdot 10^{-7}$	2000

Tab. 6-6: Proben und Versuchsbedingungen bei den Tests in stagnierenden PbBi in COSTA

Die Kreislaufexperimente wurden bei 3 unterschiedlichen Temperaturen, 420, 550 und 600°C mit einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% durchgeführt. Die Auslagerungszeiten betragen bei 420 sowie 600°C 2000 und 4000 h und bei 550°C 2000, 4000 sowie 7223 h. In Tab. 6-7 sind zusätzlich die eingesetzten Materialien, der Behandlungszustand und die Temperaturen für die Auslagerung eingetragen. Befindet sich ein x unter der Temperatur, bedeutet dies, dass die Probe bei allen oben genannten Zeiten ausgelagert war. Ein – wie bei Manet, bedeutet dass keine Probe bei dieser Temperatur ausgelagert wurde. Manet ist für

Temperaturen von 600°C nicht zu verwenden und wurde daher auch nicht bei dieser Temperatur getestet. Über die Ergebnisse der Auslagerung nach 2000 h wurde bereits berichtet [87].

Material		Zustand	420°C	550°C	600°C
316L	Austenit	unbehandelt	X	X	nur bis 2000 h
316L		Al-Folien-Diffusion	X	X	X
316L		Al-getaucht	X	X	X
Manet II	Martensit	unbehandelt	X	X	-
		Al-getaucht	X	X	-
1.4970	Austenit	unbehandelt	X	X	X
1.4970		Al- Folien-Diffusion	X	X	X
1.4970		Al-getaucht	X	X	Nur bis 2000 h
Schicht 962	MCrAlY	GESA	X	X	X
Schicht 963		GESA	X	X	X

Tab. 6-7: Probematerialien und Auslagerungszeit der Kreislaufexperimente bei unterschiedlicher Temperatur

6.5 Ergebnisse der Auslagerungen

Die Auslagerungsversuche wurden alle bei einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% durchgeführt. Bei dieser Sauerstoffkonzentration werden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, auf den unbehandelten Stählen Oxidschichten mit einem mehrlagigen Aufbau bestehend aus Magnetit, Spinell und Diffusionszone erwartet. Zuletzt wird an Hand eines Beispiels auf den Unterschied im Verhalten der Stähle in Pb und PbBi eingegangen.

6.5.1 Austenitische Stähle

Vertreter für die austenitischen Stähle waren der Stahl 1.4970 und 316L. Im stagnierendem PbBi wurde nur der Stahl 1.4970 bei 500 und 550°C getestet. Die Auslagerungszeiten betragen hier 800, 1600 und 3000 h. Bei den Kreislaufexperimenten waren außer dem Stahl 1.4970 auch der Stahl 316L ausgelagert. Die Versuchzeiten lagen hier bei 2000 und 4000 h für 420 und 600°C und bei 2000, 4000 und 7223 h für 550°C.

Die Untersuchungsergebnisse der austenitischen Stähle sind nach den Auslagerungstemperaturen angeordnet. Als erstes werden dementsprechend die Ergebnisse

von beiden Stahlsorten 1.4970 und 316L bei 420°C aus den Kreislaufexperimenten beschrieben. Abb. 6-22 zeigt beide Stähle nach einer Auslagerungszeit von 4000 h.

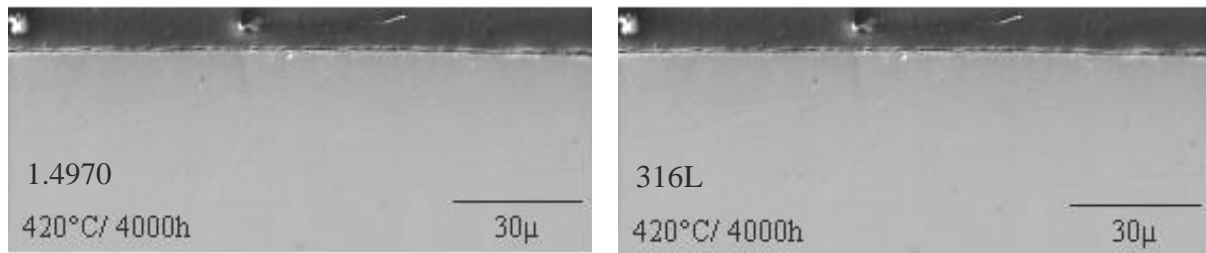


Abb. 6-22: 1.4970 (links) und 316L (rechts) nach 4000 h bei 420°C in fließenden PbBi

An beiden Austeniten ist kein Korrosionsangriff zu beobachten. Die Proben werden durch eine dünne Cr Oxidschicht an der Oberfläche geschützt. Der Nachweis der Oxidschicht, die auf den Querschliffen nicht zu erkennen ist, wird nachfolgend beschrieben.

Die dünnen Oxidschichten wurden indirekt über EDS Analysen auf der Oberfläche bestimmt, die mit Beschleunigungsspannungen von 10 und 20 kV am REM aufgenommen wurden. Durch die Verkleinerung der Beschleunigungsspannung verringert sich die Eindringtiefe der Elektronen in der Probe. Die Informationen über die Elementverteilung entsprechen bei 10 kV damit einem Mittelwert der Schicht aus einer geringeren Tiefe (ca. Faktor 3) als bei 20 kV. Mit der Veränderung der Zusammensetzung kann auf die sich bildende Oxidschicht geschlossen werden. Abb. 6-23 zeigt die Messungen an der Oberfläche der Probe 316L nach 2000 h Auslagerung bei 420°C. Bei 20 kV reichte der Wechselwirkungsbereich bis zur metallischen Matrix. Es werden hohe Fe Gehalte und geringe Ni- sowie O-Konzentrationen gemessen. Bei der geringeren Spannung von 10 kV, steigt der O-, Cr- und Mn-Gehalt an. Woraus sich auf eine Cr-Oxidschicht an der Oberfläche schließen lässt.

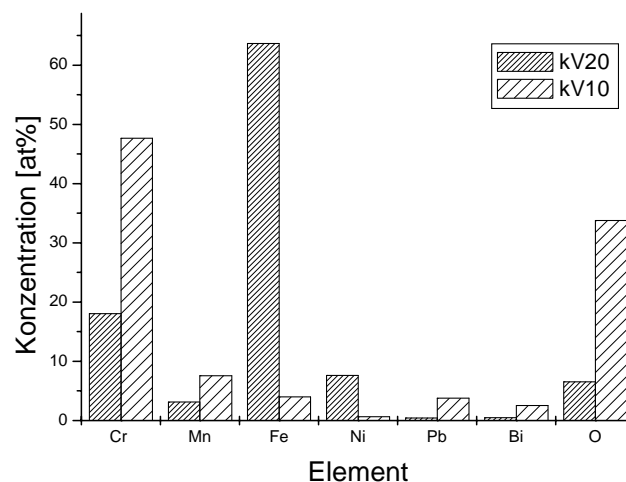


Abb. 6-23: Änderung der Zusammensetzung bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen gemessen an der Probe 316L nach 2000 h Auslagerung in fließendem PbBi bei 420°C

Mit steigender Temperatur nimmt das Oxidwachstum zu. Bei den Auslagerungstemperaturen von 500°C liegen nur Ergebnisse aus den Versuchen im stagnierenden PbBi vor. Diese werden als erstes zusammen mit den Ergebnissen in stagnierenden PbBi bei 550°C vorgestellt. Anschließend folgen die Untersuchungen der Proben aus den Tests in fließenden PbBi.

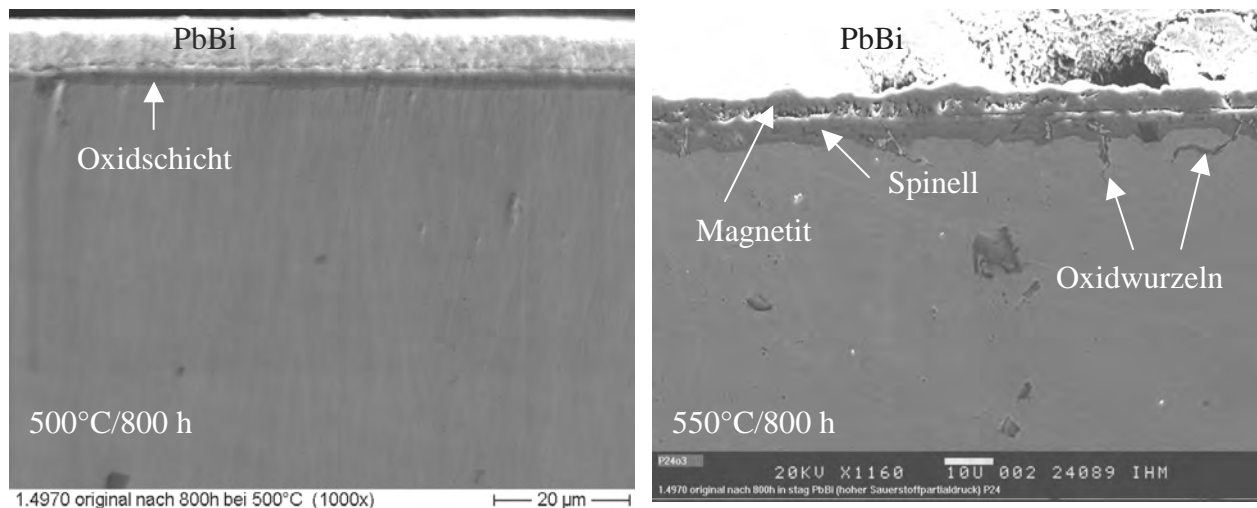


Abb. 6-24: 1.4970 nach 800 h in stagnierendem PbBi bei 500 (links) und 550°C (rechts)

Abb. 6-24 zeigt den Stahl 1.4970 nach einer Auslagerungszeit von 800 h bei 500 und 550°C in stagnierendem PbBi. Bereits nach dieser kurzen Auslagerungszeit befindet sich auf beiden Proben eine Oxidschicht. Nach EDS Messungen besteht die Schicht aus einer Magnetit- und einer Spinellzone. In der Ausbildung der Oxidschichten unterscheiden sich die Proben. Während sich auf der Probe bei 500°C eine sehr gleichmäßige Oxidschicht ausbildet, entsteht auf der Probe bei 550°C eine Oxidschicht mit Oxidwurzeln. Oxidwurzeln bilden sich, wenn Sauerstoff entlang der Korngrenzen eindringt. Außerdem ist die Magnetitschicht, durch das schnellere Wachstum bei der höheren Temperatur porös.

Nach längeren Auslagerungszeiten ist der Einfluss der Temperatur deutlicher zu erkennen. Abb. 6-25 und Abb. 6-26 zeigen die Bilder der Querschliffe der Proben nach 3000 h Auslagerung mit den entsprechenden Konzentrationsprofilen. Auf beiden Proben ist immer noch die mehrlagige Oxidschicht zu finden. In dem äußeren Bereich wird nur Fe und Sauerstoff detektiert. Es handelt sich um die Magnetitzone. Mit dem Abfallen des Fe-Gehaltes und dem Ansteigen der Cr-Konzentration beginnt die Spinellzone. Diese endet mit dem erneuten Anstieg der Fe-Konzentration. Ein Lösungsangriff ist nicht zu sehen. Die Oxidschicht der Probe, die in 500°C heißen PbBi ausgelagert war, ist immer noch

gleichmäßig. Sie weist aber durch die längere Auslagerung inzwischen auch vereinzelt Oxidwurzeln auf. Die Oxidwurzeln bei der Probe aus dem Test bei 550°C haben sich noch verstärkt. Entlang der Korngrenzen zeigen beide Proben eine beginnende Cr-Oxid Anreicherung, die durch dunkle Linien im Oxid gekennzeichnet ist. Die wenigen hellen Stellen sind Ni-reiche Ausscheidungen.

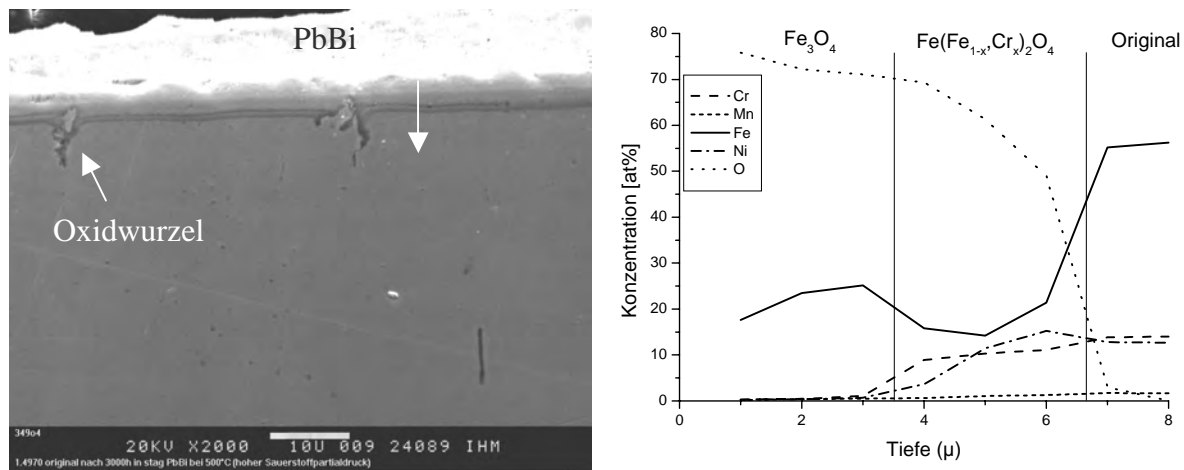


Abb. 6-25: 1.4970 nach 3000 h in stagnierendem PbBi bei 500°C (2000x) und entsprechendes Konzentrationsprofil

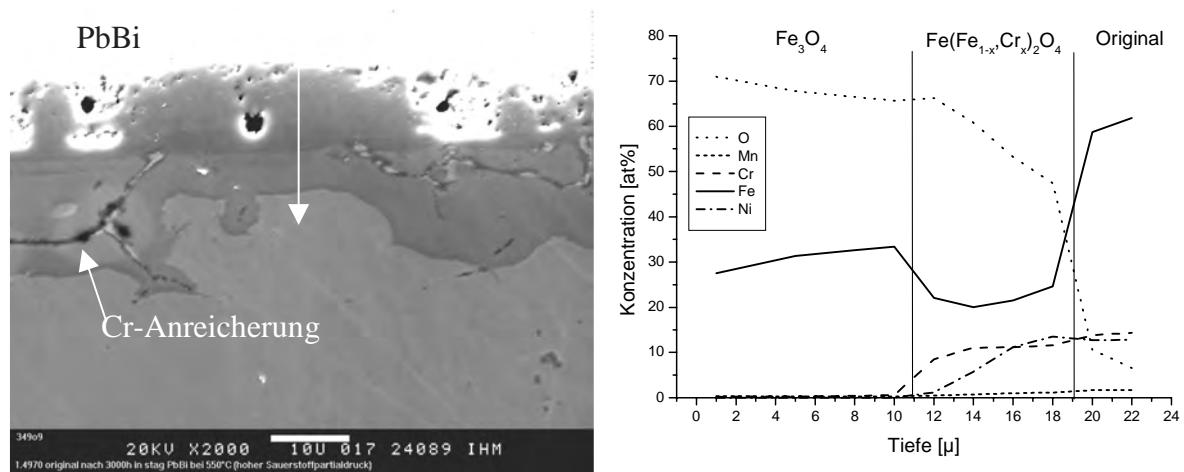


Abb. 6-26: 1.4970 nach 3000 h in stagnierendem PbBi bei 550°C (2000x) und entsprechendes Konzentrationsprofil

Aus Tab. 6-8 ist das Oxidschichtwachstum bei 500 und 550°C ersichtlich. Die Oxidschicht wächst bei 500°C sehr langsam im Vergleich zu 550°C. Allerdings nimmt das Oxidschichtwachstum bei beiden Proben mit der Zeit ab, d.h. die Kationendiffusion (Fe) an die Oberfläche und die Anionendiffusion (O) in den Stahl, werden durch die sich bildende Oxidschicht verlangsamt.

Oxidschichtdicke in μm		
Zeit [h]	500°C	550°C
800	3	10-12
1600	5,5-6	13-14
3000	6	16-20

Tab. 6-8: Oxidschichtdicke von 1.4970 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Die Untersuchungen an den Stahlproben aus den Kreislaufexperimenten zeigen bei der Testtemperatur von 550°C ein vergleichbares Verhalten, wobei sich die Erscheinungsform der Oxidschichten gegenüber denen in stagnierendem PbBi etwas unterscheidet.

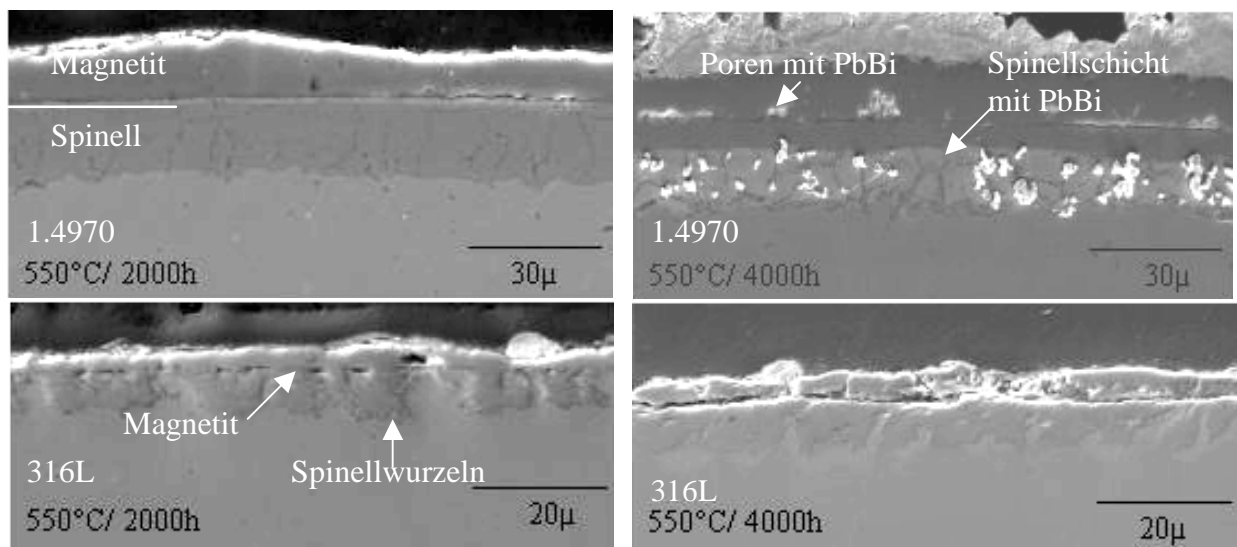


Abb. 6-27: 1.4970 (oben) sowie 316L (unten) nach 2000 und 4000 h in fließendem PbBi bei 550°C

Nach einer Testzeit von 2000 h bei 550°C ist ca. 50% der Stahloberfläche unregelmäßig durch eine dünne Cr Oxidschicht wie bei 420°C geschützt. Die anderen Bereiche sind mit einer dicken Oxidschicht bedeckt, welche bei beiden Stählen aus einer Magnetit- mit einer darunter liegenden Spinellzone gebildet wird, Abb. 6-27. Bei der Probe 1.4970 ist diese Oxidschicht sehr homogen und um 30 μm dick. Bei der Probe 316L (Körngröße 20-80 μm) haben sich Oxidwurzeln unter der Magnetitschicht ausgebildet, ähnlich denen in Abb. 6-25. Die feinen Körner (5-20 μm) in dem als Probe für die Kreislaufexperimente verwendeten 1.4970 Rohrabschnitte verhinderte hier die Ausbildung von Oxidwurzeln, Abb. 6-26 oben.

Nach 4000h hat sich auf der ganzen Probenoberfläche von 1.4970, wie in Abb. 6-27 oben rechts zu sehen, eine dicke Oxidschicht ausgebildet. Davon ist ca. ¼ bereits wieder

abgeplatzt. In die Spinellzone der Oxidschicht ist PbBi eingedrungen. In der Magnetitzone ist dies jedoch nicht zu beobachten. Dort befindet sich das PbBi in einigen Poren. Ein tieferreichender Lösungsangriff ist nicht zu sehen. Auch an den Stellen mit abgeplatzter Oxidschicht ist in der Analyse keine Ni Verarmung festzustellen.

Die Probe 316L zeigt nach 4000 h ebenfalls keinen Lösungsangriff, Abb. 6-27 rechts unten. Die Magnetitzone beginnt abzuplatzen, aber die Spinellzone ist im Gegensatz zu 1.4970 unverändert vorhanden. Durch das Eindringen des Sauerstoffs entlang der Korngrenzen hat sich bei beiden Proben, 1.4970 und 316L, Cr-Oxid gebildet.

Aus den Kreislaufexperimenten liegen Proben vor, die bei 550°C 7223 h ausgelagert waren. Abb. 6-28 zeigt die Probe 1.4970 nach dieser Langzeitauslagerung mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern von Fe, Cr, Ni, O sowie Pb und Bi. Elementverteilungsbilder werden durch Scannen des Elektronenstrahls bei gleichzeitiger Registrierung des Signals der Röntgenstrahlung erzeugt.

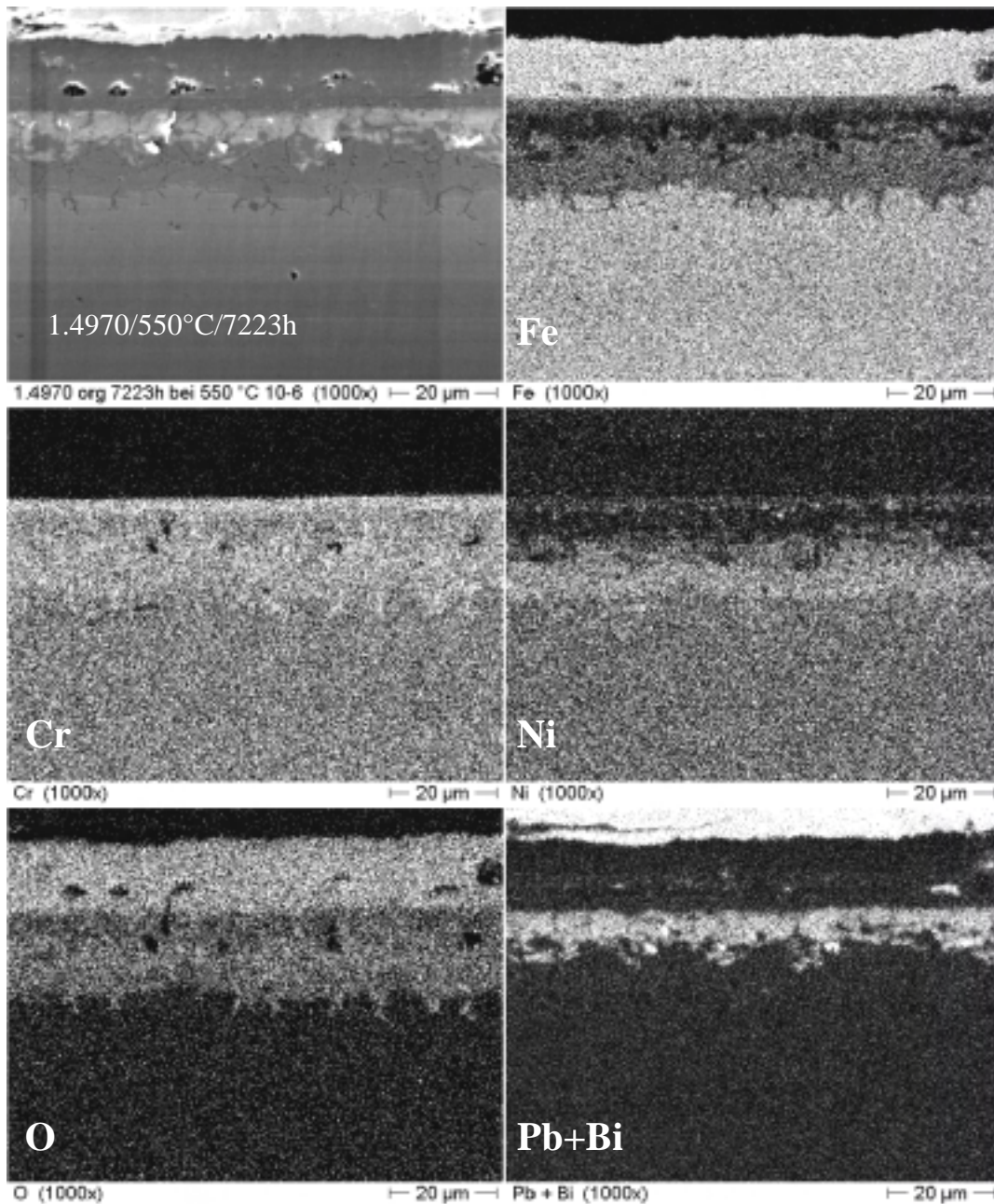


Abb. 6-28: 1.4970 nach 7223 h in fließendem PbBi bei 550°C mit Elementverteilungsbilder von Fe, Cr, Ni, O und PbBi (1000x)

Gegenüber der Probe nach 4000 h Auslagerung, ist die Oxidschicht nur um weitere 2-3 µm gewachsen. Die Magnetitschicht steht in Kontakt mit der Schmelze. Darunter folgt eine Spinellzone, die sich in 3 Zonen einteilen lässt. Im oberen Bereich an der Grenzschicht zur Magnetitzone enthält sie Ni. Darunter folgt wie bereits bei der 4000 h Probe ein Spinellbereich mit PbBi Einlagerungen, die sich seither nicht verstärkt haben. Der Ni Gehalt geht hier auf 1-2 Gew% zurück. Die dritte Zone hat sich durch die längere Auslagerungszeit ausgebildet. Der Spinell konnte trotz PbBi Einlagerungen weiterwachsen. Gegenüber der ursprünglichen Stahlzusammensetzung ist hier die Ni Konzentration unterhalb der PbBi

haltigen Zone angereichert, da Fe abgewandert ist. Der Gehalt geht aber noch vor dem Ende der Spinellzone auf seinen Ausgangswert zurück. Ebenso wie bei den kürzeren Auslagerungszeiten durchzieht ein Cr-Oxid-Netz, das den Korngrenzen folgt, die komplette Spinellschicht.

Die 7223 h Probe von 316L unterscheidet sich von der Stahlprobe 1.4970 und der Probe bei 4000 h. Anstelle der Oxidschicht mit Oxidwurzeln und abplatzender Magnetitschicht wie nach 4000 h befindet sich auf der ganzen Oberfläche eine unregelmäßig dicke Oxidschicht (Abb. 6-29). Größere Reste der Magnetitschicht sind auf der Probe nicht zu finden. Dies spricht für eine abgeplatzte und wieder neugewachsene Oxidschicht. Das Konzentrationsprofil rechts in Abb. 6-29 ist entlang des Pfeils im nebenstehenden Bild aufgenommen.

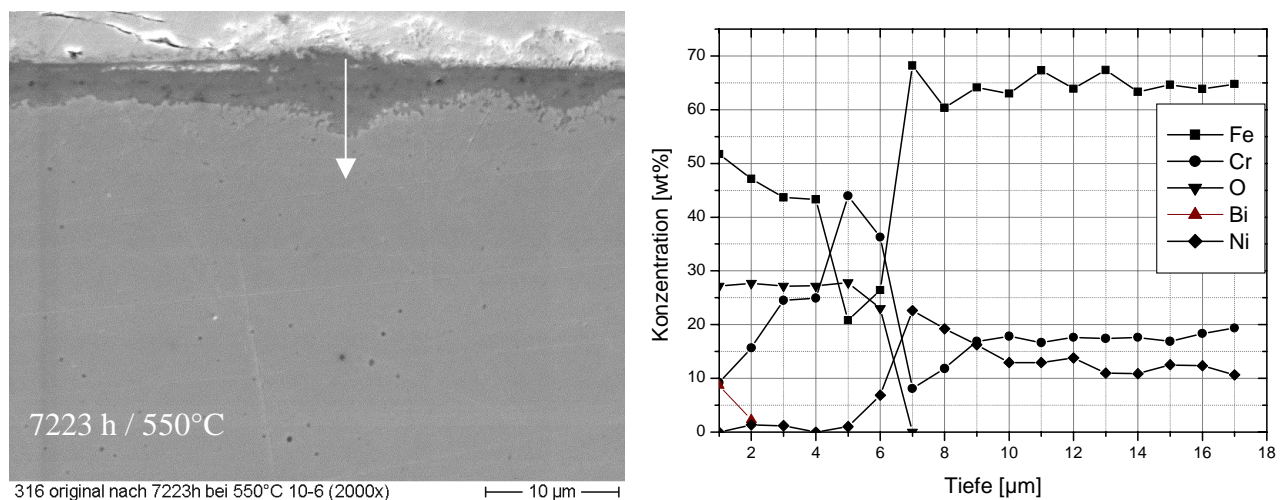


Abb. 6-29: Querschnitt der Probe 316L unbehandelt nach 7223 h in fließendem PbBi bei 550°C mit Konzentrationsprofil

Der erste Messpunkt bei 1 μm zeigt den Übergang von der Magnetitschicht zum Spinell. Die EDS Analyse ergibt hohe Fe und Sauerstoffkonzentrationen sowie ca. 9 Gew% Cr. Durch die Diffusion des Fe in die abgeplatzte Magnetitschicht hat sich in der Spinellschicht die Cr-Konzentration stark erhöht. Der Chromgehalt beträgt stellenweise bis zu 44 Gew%. Unterhalb der Oxidschicht findet sich eine leichte Cr-Verarmung. Cr diffundiert von hier in die Oxidschicht, wodurch sich der Ni Anteil in diesem Bereich erhöht. Die ursprüngliche Stahlzusammensetzung beginnt in 10 μm Tiefe. Ein Lösungsangriff oder eine PbBi Einlagerung ist nicht zu beobachten.

Bei den in 600°C heißem fließendem PbBi getesteten Proben unterscheidet sich das Verhalten bereits nach kurzen Versuchszeiten.

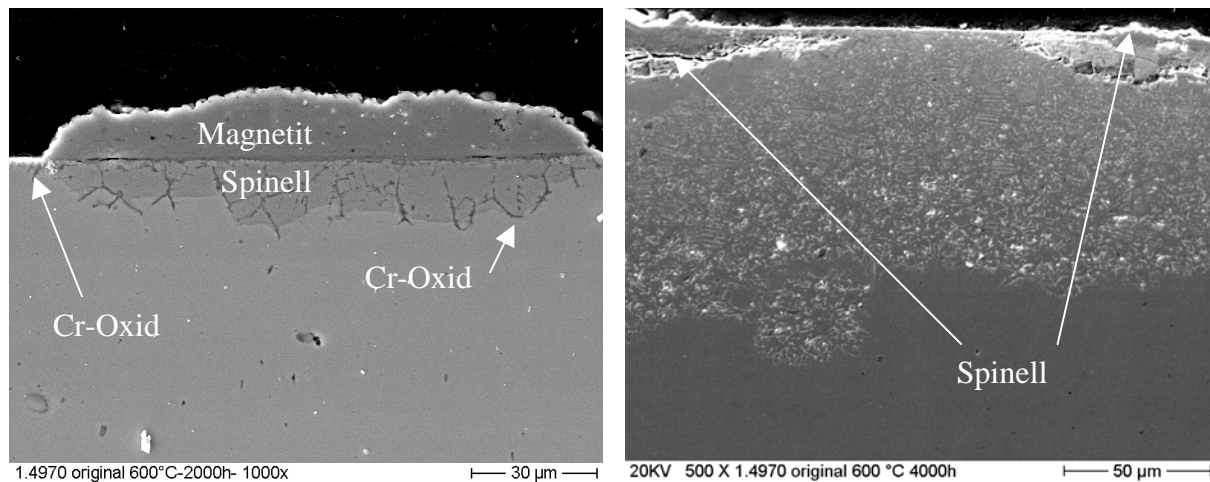


Abb. 6-30: 1.4970 nach 2000 und 4000 h in fließendem PbBi bei 600°C

Auf dem Stahl 1.4970 sind nach einer Auslagerungszeit von 2000 h bei 600°C die für 550°C gefundenen dicken Oxidschichten nur noch auf 10% der Probenoberfläche vorhanden Abb. 6-30. Der Rest der Oberfläche wird durch eine dünne Spinellschicht, die eine leichte Cr Erhöhung aufweist, geschützt. Sie ist ganz links in Abb. 6-30 zu sehen. Nach 4000 h steigt der Anteil der dicken Oxidschichten auf 20%, jedoch ist die Magnetitschicht oft abgeplatzt. Fast überall ist PbBi in die Spinellschicht eingelagert, wie bei 550°C. Ebenfalls haben die Anreicherungen von Chromoxid an den Korngrenzen zugenommen. Daneben treten an ¼ der Oberfläche starke Korrosionsangriffe durch PbBi auf, rechts in Abb. 6-30 zu sehen. Die Legierung dringt entlang der Korngrenzen bis zu 70 µm tief ein und löst dort bevorzugt Ni. Die hellen Stellen bestehen im wesentlichen aus PbBi mit einem stark erhöhten Bi-Gehalt im Vergleich mit dem Eutektikum. Die Ni-Konzentration geht an diesen Stellen bis auf 0,5 Gew% runter. Der Lösungsangriff unterwandert z.T. die partiell vorhandenen Oxidschichten.

Bei dem Stahl 316L tritt ein starker Lösungsangriff bereits nach 2000 h auf, siehe Abb. 6-31. Die helleren Bereiche im linken Bild repräsentieren das in den Stahl eingedrungene PbBi. Ni ist in diesen Bereichen, wie bei der Probe 1.4970 nach 4000 h, in starken Maßen aus dem Stahl heraus gelöst worden. Auch hier geht die Ni Konzentration bis auf 0,5 Gew% zurück.

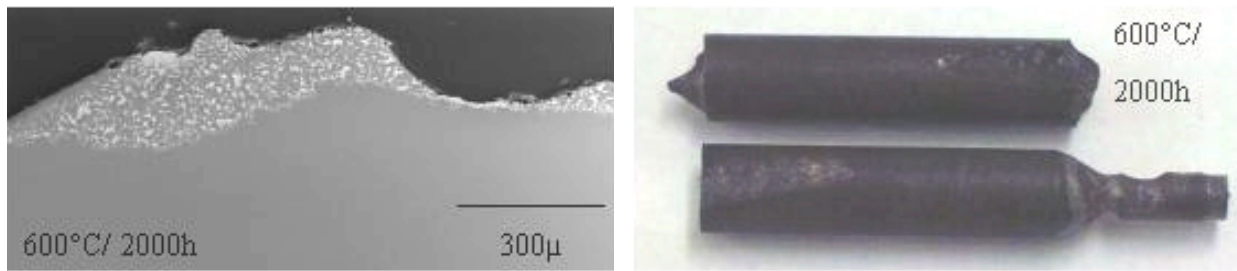


Abb. 6-31: 316L unbehandelt nach 2000 h in fließendem PbBi bei 600°C

Weil die Stahlstruktur durch das eingedrungene PbBi und das Herauslösen des Ni geschwächt ist, kann vorbeifließendes Flüssigmetall große Bereiche des Stahls abtragen und wegtransportieren. Der Abtrag durch die Erosion reicht bis zu einer Tiefe von 400 μm. Die Probe aus 316L ist nach 2000 h zerbrochen und musste aus dem Kreislauf entfernt werden.

Die Restbereiche der Oberfläche sind mit teilweise dünnen und dicken Oxidschichten bedeckt.

6.5.2 Martensitische Stähle

Von den martensitischen Stählen wurden die Stähle Optifer IVc und P-122 (HCM12A) in stagnierendem und Manet II in fließendem PbBi jeweils mit $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% Sauerstoff ausgelagert. Optifer IVc und Manet II sind nur bei Temperaturen bis 550°C verwendbar und daher nicht bei höheren Temperaturen getestet worden. P122 kann bis 620°C eingesetzt werden. Da sich die Stähle gleich verhalten, wird das Ergebnis bei den unterschiedliche Temperaturen an Beispielen gezeigt.

Auf den martensitischen Stählen bilden sich in fließendem sowie im stagnierendem PbBi bei Temperaturen bis 550°C Oxidschichten. Sie bestehen aus einer Magnetit-, einer Spinell-, und einer Sauerstoffdiffusionszone (Kapitel 4.1.1). Die Sauerstoffdiffusionszone bildet sich durch die Diffusion des Sauerstoffs entlang den Korngrenzen. Im Gegensatz zur Spinellzone liegt der mittlere Sauerstoffgehalt hier nur bei 2-3 Gew%. Abb. 6-32 zeigt die Probe Manet II nach 2000 und 4000 h Auslagerung bei 420°C in fließendem PbBi. Bereits bei dieser niedrigen Temperatur hat sich eine dicke mehrlagige Oxidschicht gebildet. Die Diffusionszone ist noch zu klein um sie in Abb. 6-32 zu erkennen.

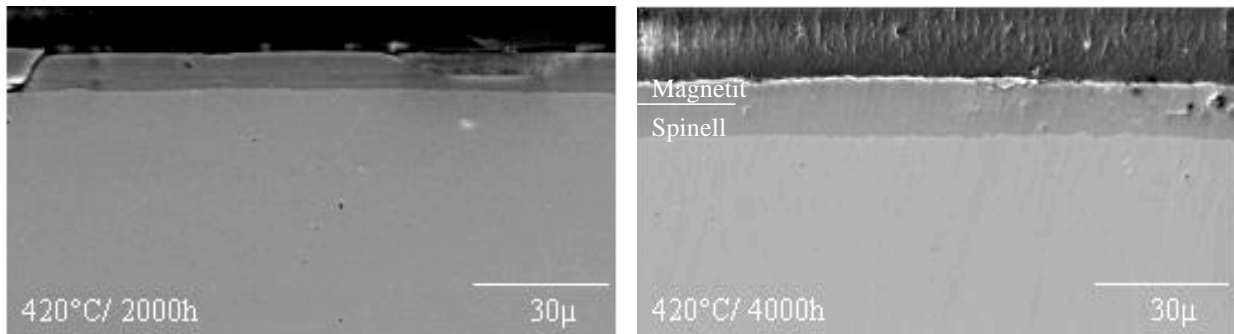


Abb. 6-32: Manet II nach 2000 h und 4000 h in fließendem PbBi

Mit steigender Temperatur nimmt das Oxidwachstum zu. Das wird an der Probe Optifer IVc deutlich. Abb. 6-33 zeigt die Querschliffe der Probe nach 800, 1600 und 3000 h in stagnierendem PbBi bei 500 und 550°C. Es ist zu sehen, dass die Oxidschicht bei 500°C langsamer und dichter wächst. Nach 3000 h Auslagerung hat die Schicht eine Dicke von 15 µm und ist auf der ganzen Probenoberfläche vorhanden. Die Proben, die in 550°C heißem PbBi ausgelagert war, zeigt bereits nach einer Testzeit von 800h eine 16-17 µm dicke Oxidationszone. Nach 1600 h in PbBi ist die Oxidschicht 24-25 µm dick. Dieses schnelle Wachstum weist darauf hin, dass die gebildeten Oxide wenig Einfluss auf die Fe Diffusion an die Oberfläche sowie die Sauerstoffdiffusion in den Stahl haben.

Auffallend ist die große Diffusionszone, die sich durch die verstärkte Sauerstoffdiffusion bei 550°C bildet. Die drei untersuchten Martensite unterscheiden sich nur in der Tiefe der Diffusionszone. Optifer IVc hat die größte Diffusionszone, danach kommt P-122 (HCM12A) und zum Schluss Manet II. Verursacht wird dies vermutlich durch unterschiedliche Ausscheidungen an den Korngrenzen. Durch das schnelle Wachstum wird die Magnetitschicht bei Temperaturen über 500°C auf allen drei Martensiten sehr porös und es platzen kleine Teile ab. Nach 3000 h Auslagerung ist die ganze Oxidschicht von Optifer IVc so instabil, dass es zu starken Abplatzungen auf der ganzen Probenoberfläche kommt. Von der Spinellschicht sind danach nur noch Reste vorhanden. Wobei sich teilweise, durch das schnelle Diffundieren des Fe an die Probenoberfläche, Spalte zwischen der Spinell- und der Diffusionszone bilden.

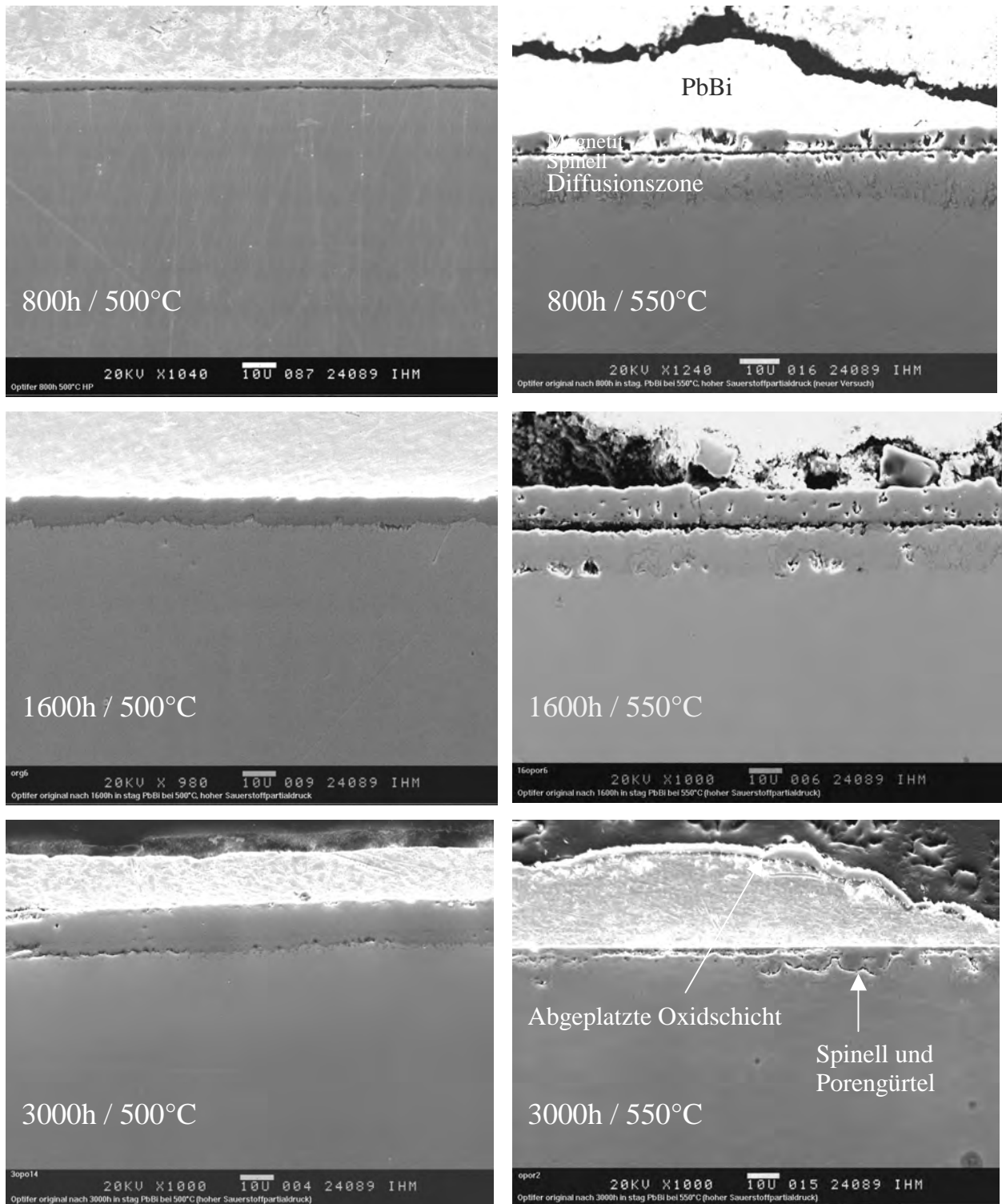


Abb. 6-33: Optifer IVc nach 800, 1600 und 3000 h bei 500 und 550°C in stagnierendem PbBi (1000x)

Das Oxidschichtwachstum bei beiden Temperaturen ist in Tab. 6-9 dargestellt. Klar zeigt sich die Zunahme der Oxidschicht bei steigender Temperatur. Eine Verlangsamung des Oxidwachstums wie bei dem Austenit 1.4970 tritt nicht ein.

Oxidschichtdicke in μm		
Zeit [h]	500°C	550°C
800	4-5	16-17
1600	10-11	24-25
3000	15	abgeplatzt

Tab. 6-9: Oxidschichtdicke von Optifer IVc in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

In fließendem PbBi bei 550°C treten auf der Manet II Probe (Abb. 6-34) ebenfalls Abplatzungen auf, die in stagnierendem PbBi nur bei Optifer (Abb. 6-33) zu finden sind.

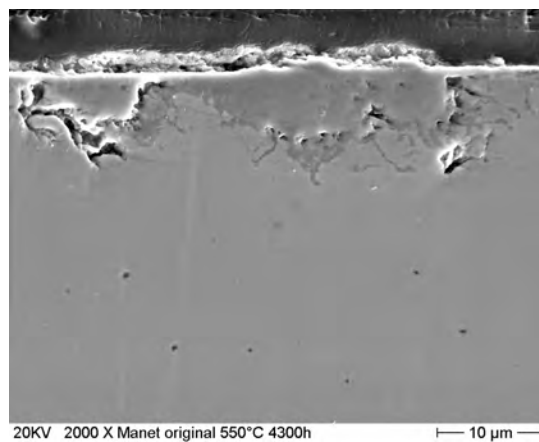


Abb. 6-34: Manet II nach 4000 h bei 550°C in fließenden PbBi

Nach einer Versuchsdauer von 7223 h in fließendem PbBi bei 550°C befindet sich wieder eine Oxidschicht auf der Probenoberfläche von Manet II, die PbBi Einlagerungen enthält. Die Oxidschicht ist offensichtlich nachgewachsen und ist zwischen 2-22 μm dick. Abb. 6-35 zeigt links eine REM Aufnahme der Probe, rechts davon befindet sich die zum weißen Pfeil dazugehörige EDS-Messung. Die neugebildete Schutzschicht weist, wie die abgeplatzte Oxidschicht, außen eine Magnetitschicht mit ca. 1 Gew% Cr auf. Darunter folgt eine Fe-Cr-Spinellschicht. Eine Diffusionszone fehlt, dafür zeigt der Stahl eine Cr-Verarmung unterhalb der Oxidschicht. Nach ca. 4 μm steigt der Cr-Gehalt auf den ursprünglichen Cr-Anteil im Stahl an.

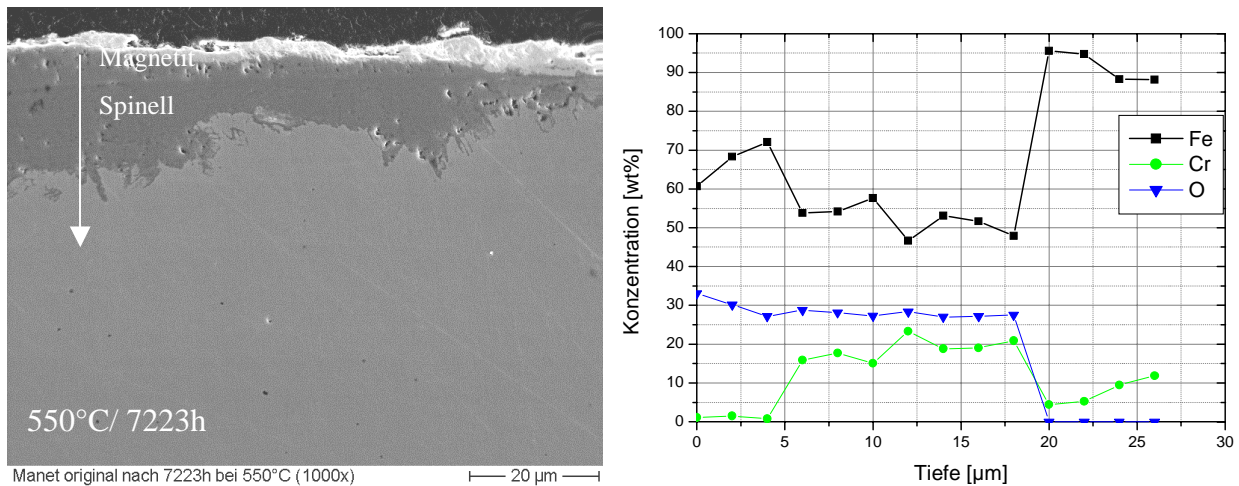


Abb. 6-35: Querschnitt der Probe Manet nach 7223 h bei 550°C mit Konzentrationsprofil

Die Probe P-122 zeigt das gleiche Verhalten bei Auslagerungen in 500 und 550°C heißem PbBi wie die anderen Martensite. Da der Stahl auch für höhere Temperaturen einsetzbar ist, wurde er auch bei 600 und 650°C ausgelagert. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass sich das Oxidationsverhalten des Stahls in der Schmelze. zwischen 550 und 600°C ändert.

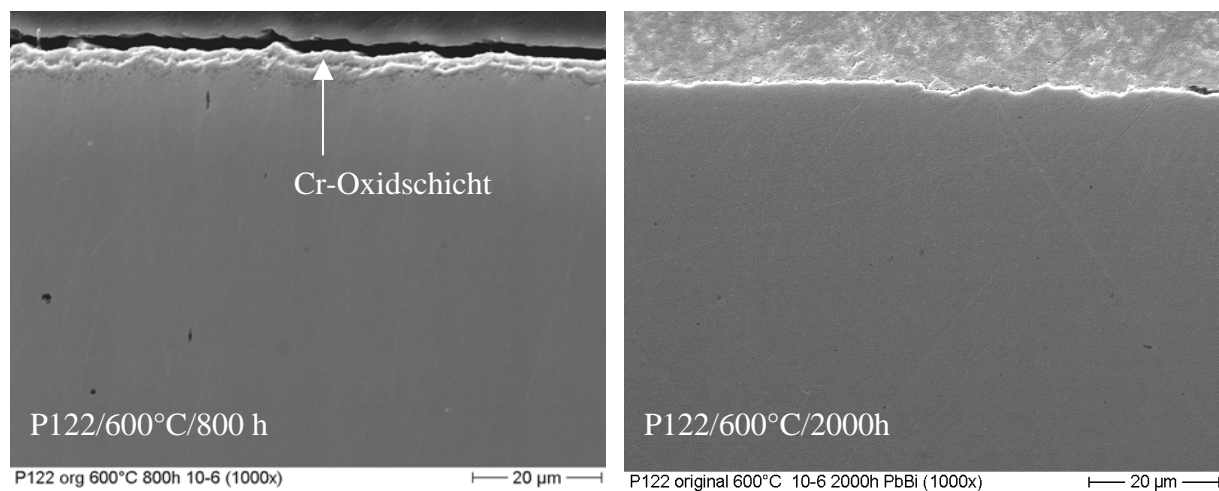


Abb. 6-36 P-122 nach 800 und 2000 h in stagnierendem PbBi bei 600°C

Anstelle der dicken Oxidschichten bilden sich dünne Oxidschichten mit einem Cr-Anteil von bis zu 30 Gew%, Abb. 6-36. Direkt unter dieser Schicht findet man eine leichte Cr-Verarmung auf ca. 5 Gew%. Im Inneren der Probe steigt der Cr-Gehalt schnell wieder auf seinen ursprünglichen Wert um 10 Gew% an.

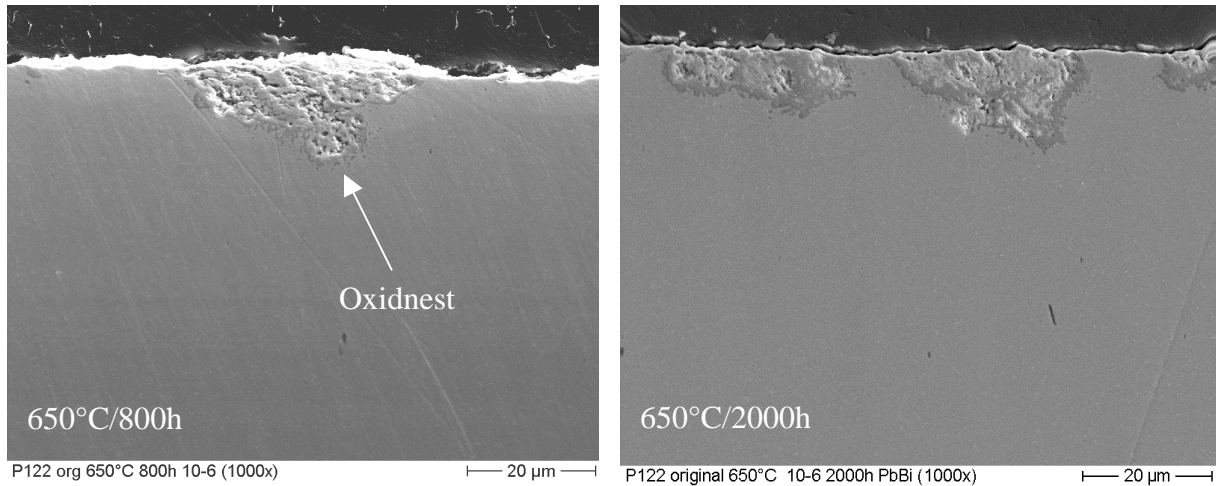


Abb. 6-37: P-122 nach 800 und 2000 h in stagnierendem PbBi bei 650°C

Der überwiegende Teil der Probenoberfläche von P-122 bei 650°C wird durch eine dünne Cr Oxidschicht mit Fe Anteilen , wie schon bei 600°C, geschützt. Daneben treten aber auch poröse Oxidnester auf, Abb. 6-37. Bei dem Oxid in den Nestern handelt es sich um Spinelle mit einem hohen Cr-Gehalt. An einigen Stellen bildet sich auch fast reines Cr-Oxid. In die Poren zwischen dem Oxid ist PbBi eingedrungen.

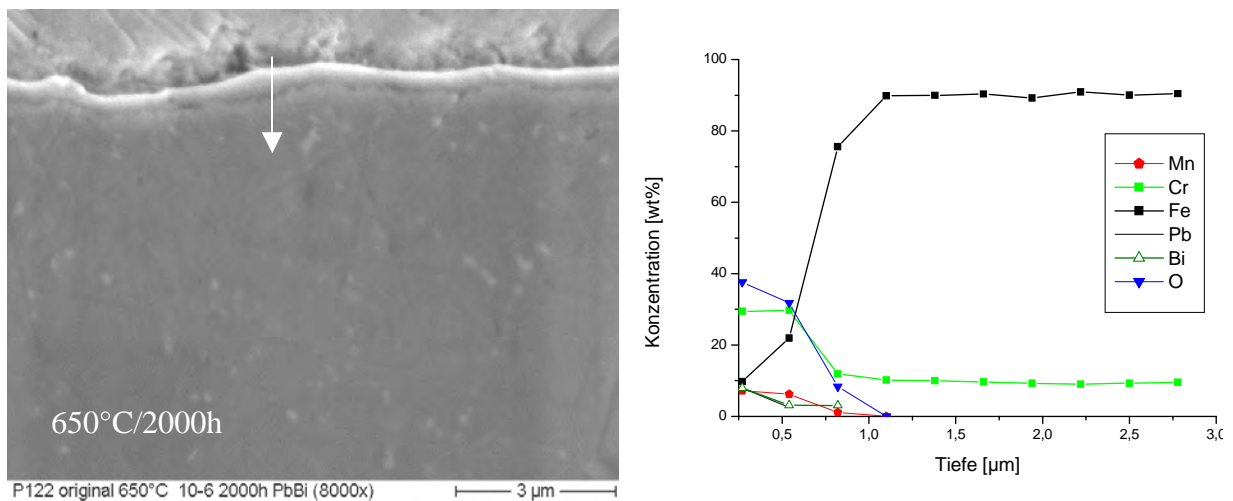


Abb. 6-38: P-122 nach 2000 h in stagnierendem PbBi bei 650°C

Abb. 6-38 zeigt links eine Aufnahme der dünnen Oxidschicht auf der Probe mit einer hohen Vergrößerung. Rechts davon befindet sich die dazugehörige EDS Messung. Deutlich ist die Erhöhung des Cr- und Mn-Gehaltes und der niedrige Fe-Gehalt an der Stahloberfläche zu erkennen. Mit dem Abfallen der Sauerstoffkonzentration stellt sich schnell wieder die Anfangszusammensetzung des Stahls ein. Bei den kleinen, weißen Flecken, die auf dem Bild zu sehen sind, handelt es sich um Wolframcarbide-Ausscheidungen (W-Gehalt in P-122 siehe Tab. 6-1).

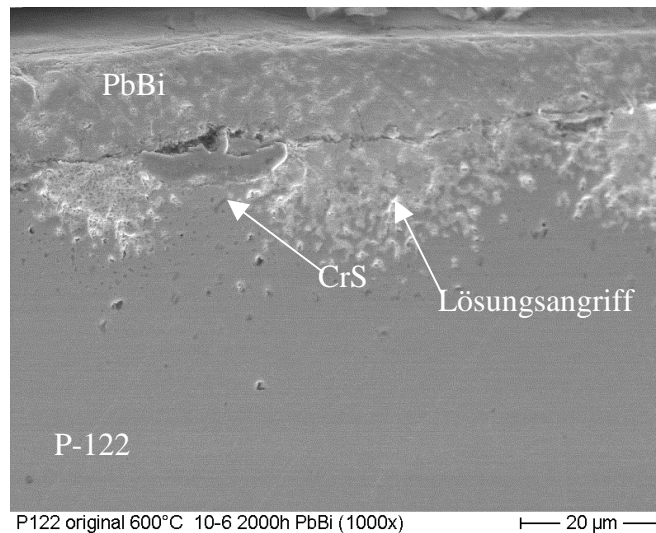


Abb. 6-39: P-122 nach 2000 h in stagnierendem PbBi bei 600°C

Die Probe P-122 zeigt sowohl bei 600°C als auch bei 650°C Bereiche mit Lösungsangriff. Diese treten bei der 600°C Probe an 4 Stellen auf, bei der 650°C an 6 Stellen. Unterhalb des Lösungsangriffs sind immer schwarze Punkte zu sehen, es handelt sich dabei um CrS-Ausscheidungen. Eine schützende Oxidschicht fehlt an diesen Stellen.

6.5.3 Stähle mit einlegiertem Al

Für das Einlegieren von Al wurden drei Verfahren gewählt, das GESA Verfahren, die Interdiffusion von Al mit einer Al-Folie und die Tauchaluminisierung. In dieser Reihenfolge werden auch die Ergebnisse der Korrosionsexperimente beschrieben.

Das GESA Verfahren zur Al-Legierung wurde bei den drei Stählen P-122, Optifer IVc und 1.4970 angewendet.

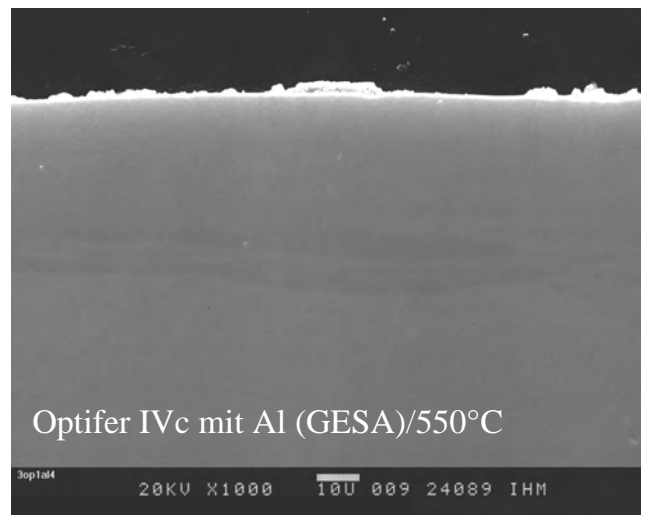
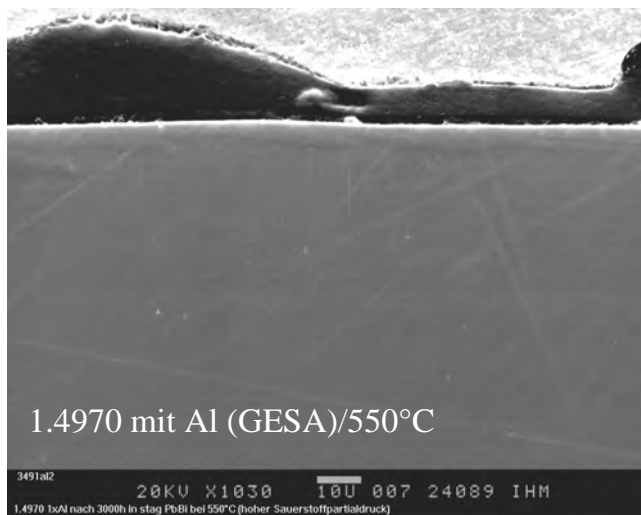
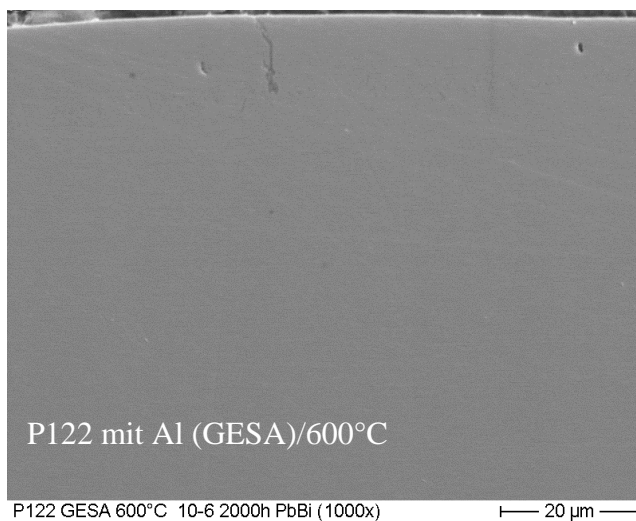


Abb. 6-40: P122 nach 2000 h und 1.4970 sowie Optifer IVc nach 3000 h mit durch GESA einlegiertem Al (1000x) ausgelagert in stagnierendem PbBi bei Temperaturen von 600 und 550°C

Alle Proben zeigen nach längeren Auslagerungszeiten bei 550°C (1.4970 und Optifer IVc) und 600°C (P-122) keinen Lösungsangriff (Abb. 6-40). Dieses Ergebnis gilt erst recht für niedrige Temperaturen. Der Al-Gehalt in der Stahloberfläche reicht aus, um durch selektive Oxidation eine sehr dünne schützende Al-Oxidschicht zu bilden. Bei Temperaturen unter

550°C handelt es sich um reines Al-Oxid. Über 550°C kann das Al Oxid Anreicherungen von anderer Legierungselemente mit einer hohen Sauerstoffaffinität enthalten, wie z.B. Si und Cr.

An einigen Stellen gibt es fehlerhafte Legierungsschichten. Sie entstehen, wenn die Folie nicht richtig am Stahl anliegt. Hier bilden sich wie bei den unbehandelten Proben, die üblichen dicken Oxidschichten aus, wie sie in Abb. 6-41 zu sehen sind. An diesen Stellen ist die Al-Konzentration vermindert und es kommt nicht zur selektiven Ausbildung der Al-Oxidschicht. Diese Stellen treten in der Regel vor allem bei den einfach umgeschmolzenen Proben auf

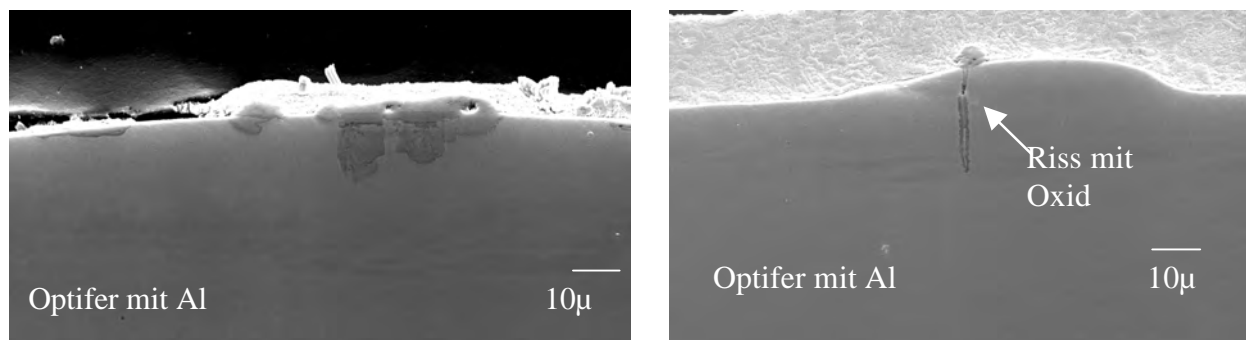


Abb. 6-41: Optifer IVc mit Al nach 3000°C in stagnierendem PbBi bei 550°C

Ist die Al-Konzentration lokal zu hoch, lassen sich kleine Mikrorisse beobachten. Bei der Auslagerung oxidieren die Risse. Es bildet sich Al-Cr-Spinell. Eine weitere Schädigung ließ sich bis jetzt nicht feststellen.

In den Kreislaufexperimenten wurden keine Proben mit GESA Al-Legierung ausgelagert. Das liegt an den bereits erwähnten Schwierigkeiten beim Einlegieren von Al in Rohroberflächen mit GESA (Kapitel 6.1.2). Genauso wie die GESA legierten Stähle sind die Austenite mit Al Diffusion bei allen Temperaturen sehr resistent gegenüber dem flüssigen PbBi und gegenüber einem Oxidationsangriff. Selbst nach längeren Auslagerungszeiten und bei hohen Temperaturen, ist der in 6.1.3 beschriebene Aufbau der Diffusionsschicht unverändert erhalten. Als Beispiel wurden die Proben aus dem Stahl 316L ausgewählt. Abb. 6-42 zeigt den Stahl mit der Al-Diffusionsschicht nach 2000 und 4000 h Auslagerung bei 420, 500 und 600°C. Es ist kein Lösungsangriff oder ein Eindringen des PbBi entlang von Korngrenzen zu sehen. An der Oberfläche befindet sich noch die FeAl-Schicht in unverminderter Stärke. Der unterbrochene Porengürtel ist auf den Krikendall Effekt zurückzuführen. Darunter ist das Al gelöst im Stahl, wobei sich NiAl Ausscheidungen während der Wärmebehandlung gebildet haben.

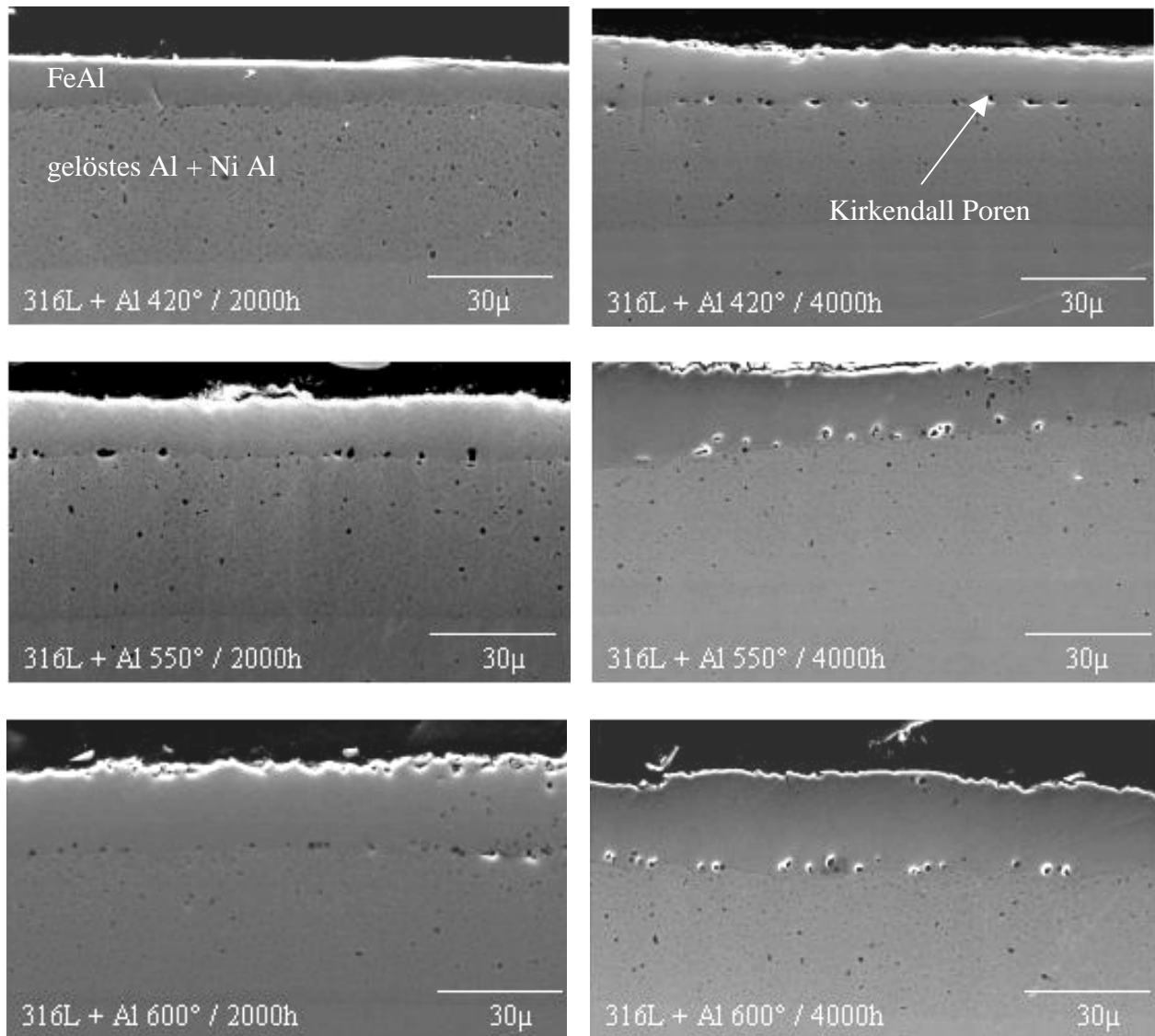


Abb. 6-42: 319 mit Al-Diffusion nach 2000 und 4000 h in fließendem PbBi bei 420, 550 und 600°C

Auch nach einer Langzeitauslagerung von 7223 h bei 550°C sind keine Veränderungen an der Legierungsschicht ersichtlich.

Als dritte Methode Al einzulegieren wurde die Tauchaluminisierung mit anschließender Wärmebehandlung gewählt. Die so legierten Stähle, 1.4970, 316L und Manet II, wurden alle in fließendem PbBi ausgelagert.

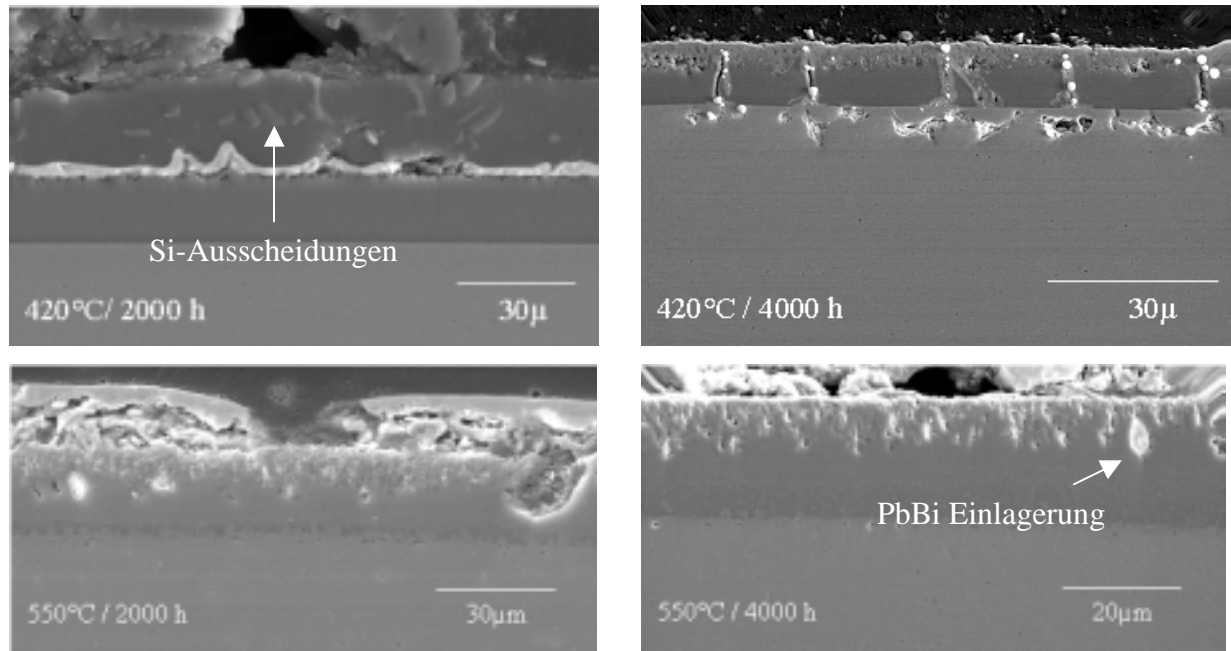


Abb. 6-43: 316L mit Tauchaluminisierung nach 2000 und 4000 h Auslagerung in fließendem PbBi bei 420 und 550°C

Im Gegensatz zu den Proben mit GESA Al Legierung und mit Al Diffusion mittels einer Al Folie, wird die tauchaluminisierte austenitische Schicht angegriffen (Abb. 6-43). Nach einer Auslagerungszeit von 2000 h bei 420°C beginnt bei dem Austenit 316L ein Teil der Schicht abzuplatzen. In den Spalten lagert sich PbBi ein. Die hellen Bereiche in der abgeplatzen Schicht sind die Si-reichen Ausscheidungen, die bereits nach der Wärmebehandlung zu sehen waren. Nach 4000 h kommt es zu Lösungsangriffen.

Die Probe, die bei 550°C ausgelagert war, zeigt nach 2000 h und 4000 h in der äußeren Al reichen Schicht, mit bis zu 50 Gew% Al, Einlagerungen von PbBi, Abb. 6-43.

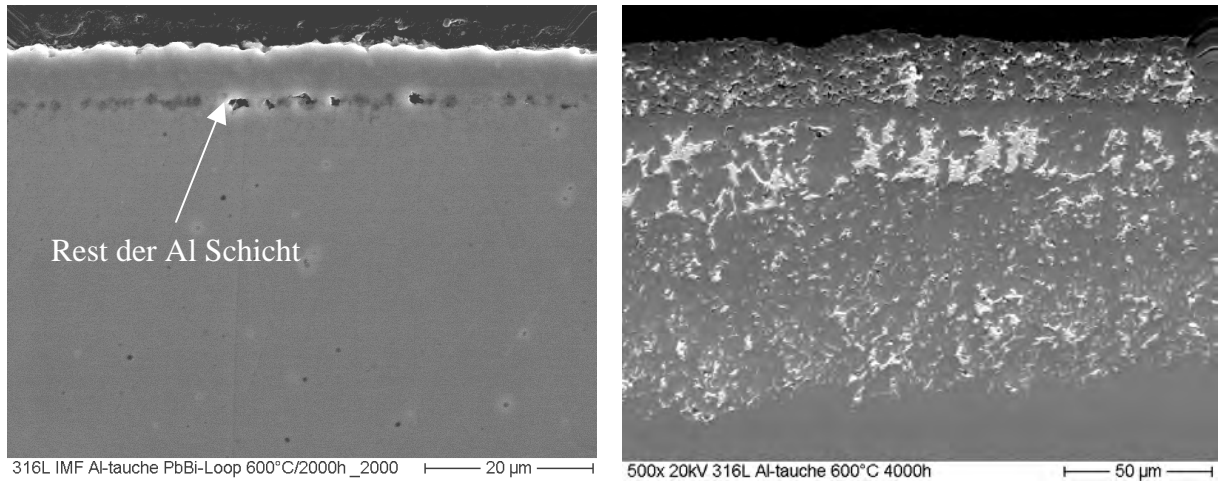


Abb. 6-44: 316L mit Tauchaluminisierung nach 2000 und 4000 h bei 600°C

Bei 600°C kommt es zu stärkeren Angriffen, siehe Abb. 6-44. Der obere Teil der Schicht fehlt bereits nach 2000 h. Der verbleibende Rest schützt ebenfalls den Stahl nicht. Das Bild rechts zeigt die Probe nach 4000 h Auslagerung. Der restliche obere Teil der Schicht sowie Teile des Stahls sind mit PbBi durchtränkt.

Ebenso wie der Stahl 316L zeigt die tauchaluminisierte 1.4970 Probe bei 600°C starke Angriffsstellen. Bereits nach 2000 h in der 600°C heißen Metallschmelze ist die Probe an einigen Stellen komplett durchkorrodiert (Abb. 6-45). Die Probe konnte nicht mehr länger ausgelagert werden.

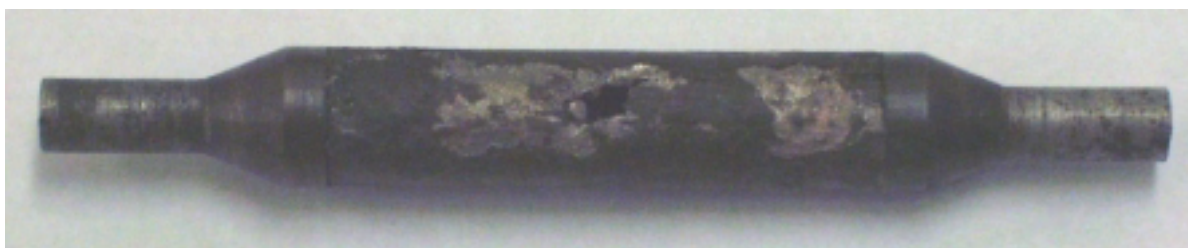


Abb. 6-45: 1.4970 mit Tauchaluminisierung nach 2000 h bei 600°C

Abb. 6-46 zeigt zwei Querschliffe der Probe. Das linke Bild wurde am Lochfraßbereich aufgenommen. Die Al-Schicht ist nicht mehr vorhanden und im Stahl ist Ni vollständig herausgelöst. Stattdessen hat sich PbBi eingelagert.

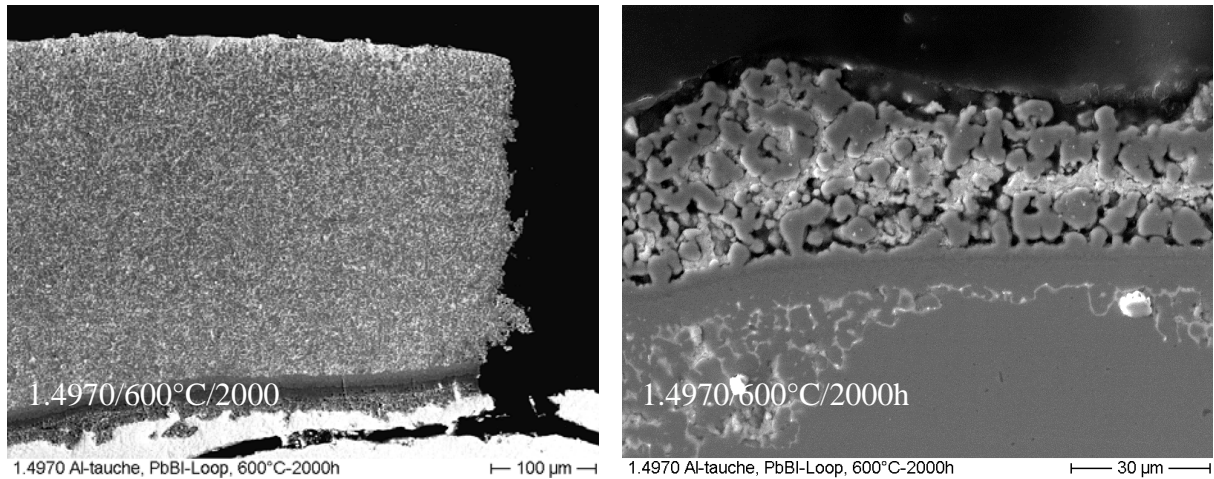


Abb. 6-46: 1.4970 mit Tauchaluminisierung nach 2000 h bei 600°C

Im rechten Bild, Abb. 6-46, ist eine besser erhaltene Stelle abgebildet. Die äußere Al-Schicht wird vom Flüssigmetall aufgelöst. Die Schicht hat keinen Zusammenhalt mehr. Größere Bereiche können mit dem fließenden Metall abtransportiert werden. Darunter folgt eine resistenterere Schicht, die aber Schwachstellen besitzt. Durch sie dringt das PbBi ein und löst das Grundmaterial.

Im Gegensatz zu den austenitischen Stählen verhält sich der tauchaluminisierte, martensitische Stahl Manet II besser.

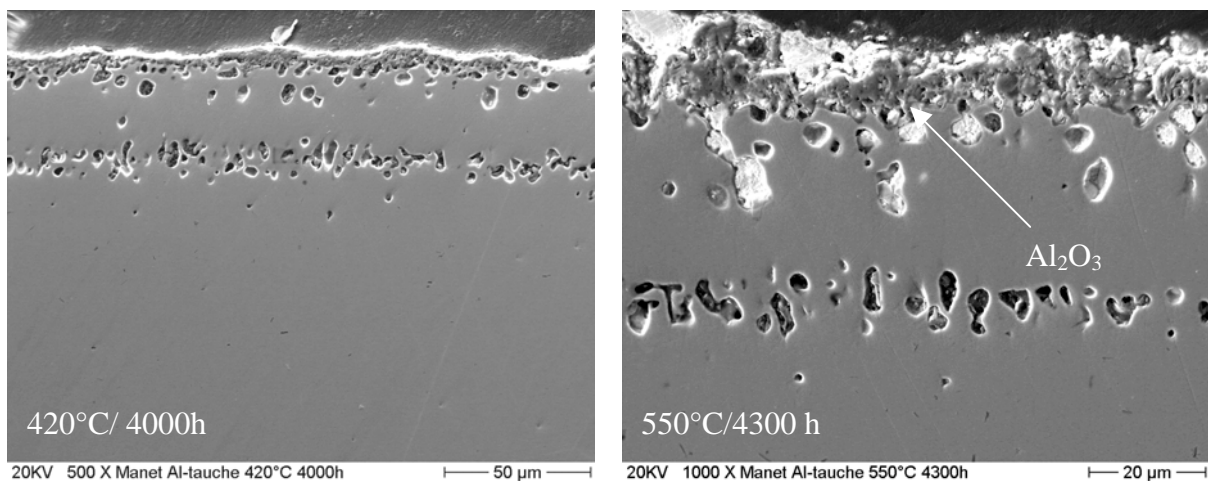


Abb. 6-47: Manet II nach 4000 h bei 420 und 550°C

Nach 4000 h Auslagerung und einer Temperatur von 420 und 550°C gleichen sich die Schichten auf den Proben (Abb. 6-47). An der Oberfläche hat sich eine unregelmäßige Al_2O_3 Schicht gebildet, dunkler Bereich an der Probenoberfläche. In die bereits nach der Wärmebehandlung vorhandene, oberflächenahen Kirkendall Poren hat sich PbBi eingelagert. Eine weitere Schädigung der Probe lässt sich nicht feststellen.

6.5.4 Stähle mit NiCrAlY Schutzschichten

Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse an NiCrAlY Schutzschichten, die GESA geglättet und verdichtet wurden, nach der Auslagerung vorgestellt. Nach 4000 h in fließendem PbBi bei 420°C zeigen die Proben keine Veränderung, Abb. 6-48. Die schwarzen Stellen in der Aufnahme zeigen den Übergang von der Beschichtung zum Grundmaterial an. Es sind Korundkörner, die vom Reinigen der Probe vor der Beschichtung übrig geblieben sind. Ein Lösungsangriff ist nicht zu finden, ebenso ist keine Ni-Verarmung mit dem EDS messbar.

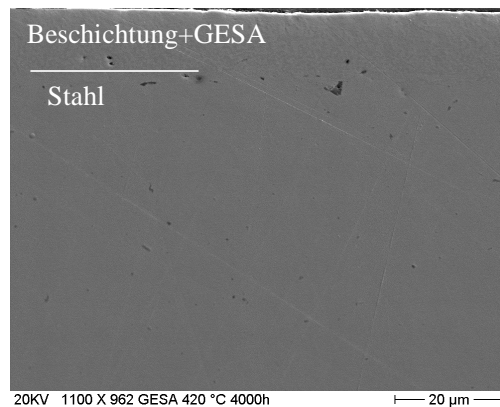


Abb. 6-48: Querschnitt von 1.4970 mit 962 Beschichtung nach 4000 h bei 420°C

Erst bei höheren Temperaturen zeigen sich die ungünstigen Eigenschaften der Ni-Basis Legierung. Dabei weisen alle 4 Proben die gleichen Angriffsformen auf, als Beispiel wurde die Beschichtung AMDRY 963 (Ni 25Cr 6Al 0,4Y, Kapitel 6.1.5) gewählt. Die Schicht zeigt starken Lösungsangriff mit PbBi Einlagerungen, Abb. 6-49 links. Teilweise kann die Schicht abgeplatzt, rechts in Abb. 6-49, oder sie kann Ni-verarmt sein, obwohl sie komplett durchoxidiert ist, links unten, Abb. 6-50.

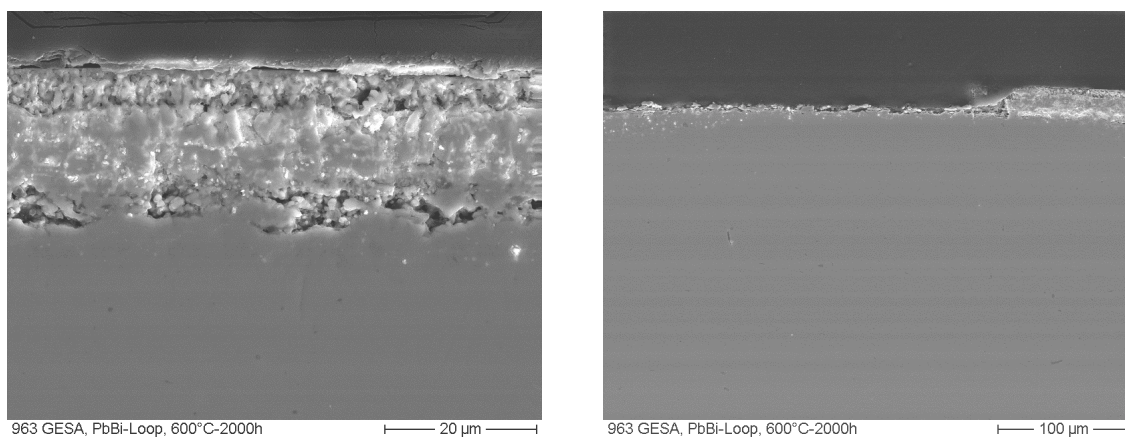


Abb. 6-49: 1.4970 mit NiCrAlY Beschichtung nach Auslagerung bei 600°C in fließendem PbBi

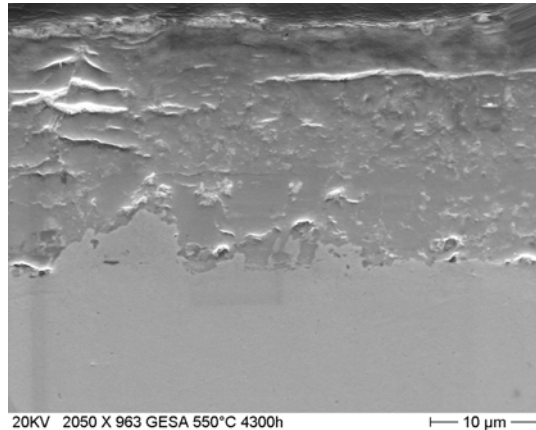


Abb. 6-50: 1.4970 mit NiCrAlY Beschichtung nach Auslagerung bei 550 in fließendem PbBi

6.5.5 Lösungsangriff im Inneren der 1.4970 Rohre

Alle Proben für die Kreislaufexperimente wurden am äußeren Rand vor der Auslagerung durch kleine Schnitte mit einer Trennscheibe markiert. Während der Versuche drang das PbBi durch diese Schnitte in den Innenraum der Proben ein. Der Austausch mit dem fließenden PbBi war nur begrenzt möglich. Durch die Reaktion mit dem Stahl wurde die Sauerstoffkonzentration in dem eingedrungenen PbBi reduziert. Die Menge des Sauerstoffs im PbBi reichte aber nicht für eine flächendeckende Oxidschicht, wodurch es zu einem Lösungsangriff kam. Im Folgenden soll das Ergebnis des unbehandelten Stahls 1.4970, der als Rohrmaterial besonders betroffen war, vorgestellt werden.

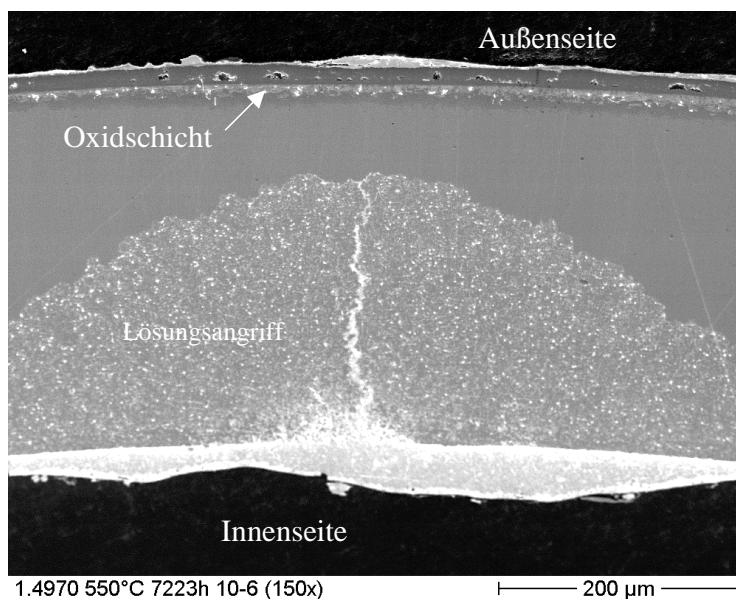


Abb. 6-51: 1.4970 nach 7223 h bei 550°C (150x)

Bereits nach 2000 h sind am Innenrand 5 µm tiefe Lösungserscheinungen entlang der Korngrenzen zu sehen. Nach 7223 h, Abb. 6-51, hat sich die Lösungskorrosion an einigen

Stellen fast ganz durch den Stahl gefressen. Fächerförmig breiten sich die Lösungserscheinungen um einen größeren Riss aus. Zur Innenseite des Rohrs hat der Rissauslauf meist noch einen kleinen „Fächer“ bei dem das Grundmaterial komplett gelöst ist. Auf der Außenseite des Stahls, mit genügend Sauerstoff, hält die Oxidschicht noch, siehe Kapitel 6.5.1. In einem Anlagekreislauf muss daher an jeder Stelle die Sauerstoffversorgung gesichert sein, auch an Biegungen wo es zu niedrigen Fließraten kommen kann.

6.5.6 Vergleich des Korrosionsverhaltens der Stähle in Pb und PbBi bei gleichem Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre

Für die ersten Auslagerungsversuche in stagnierenden PbBi bei 550°C wurde das gleiche H₂/H₂O Verhältnis von 0,4 gewählt, wie bei den früheren Pb-Versuchen [6]. Das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-25}$ bar in der Gasphase über den Metallschmelzen sowie einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% in Pb und $6 \cdot 10^{-8}$ Gew% in PbBi. Das linke Bild, Abb. 6-52, zeigt eine Optifer IVc Probe nach 800 h Auslagerung. Auf der gesamten Oberfläche ist ein Lösungsangriff zu beobachten, der an einigen Stellen bis zu 93 µm tief ist. Besonders stark wird dabei das Legierungselement Cr heraus gelöst. Im Gegensatz dazu hat sich auf der Probe Optifer IVc, die in Pb bei der gleichen Temperatur und dem gleichen H₂/H₂O Verhältnis ausgelagert wurde, eine ca. 20 µm dicke, wie üblich 3 lagige Oxidschicht gebildet, Abb. 6-53.

Dieser Vergleich war für die Entscheidung für den Sauerstoffpartialdruck bei den Experimenten in PbBi wichtig.

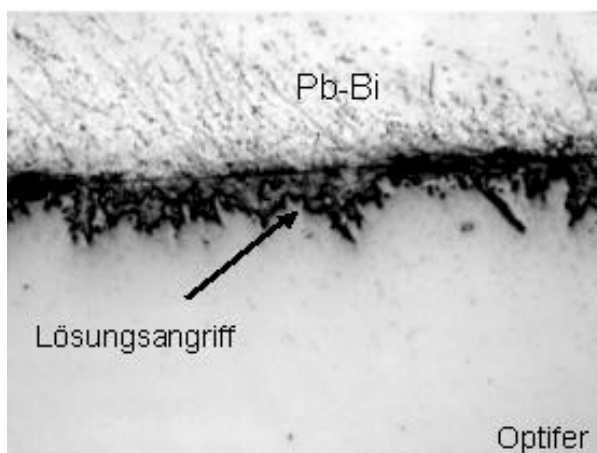


Abb. 6-52: Optifer IVc unbehandelt nach 800 h in stagnierenden PbBi (550x)

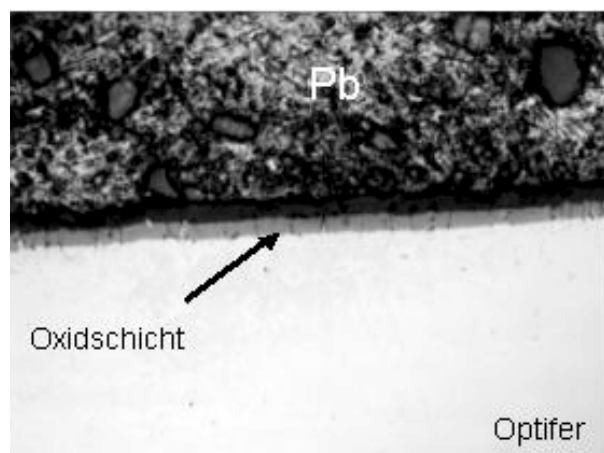


Abb. 6-53: Optifer IVc unbehandelt nach 800 h in stagnierenden Pb (550x)

7 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Das Verhalten von austenitischen und martensitischen Stählen mit und ohne Oberflächenmodifikation in fließendem und stagnierendem PbBi wurde experimentell untersucht. Insgesamt wurden dabei 118 Proben bei Temperaturen zwischen 420 und 650°C ausgelagert und untersucht. Die Sauerstoffkonzentration im flüssigen Metall betrug bei fast allen Auslagerungsexperimenten $5 \cdot 10^{-7}$ Gew%. Auf Grund der großen Probenanzahl soll im Folgenden ein Überblick über die wesentlichen Ergebnisse zusammengestellt werden.

Die Untersuchungen an den Proben aus dem fließendem und stagnierendem PbBi haben gezeigt, dass die Ergebnisse vergleichbar sind. Der Oxidaufbau und die Kinetik der Oxidation gleichen sich.

7.1 Austenitische Stähle

Unterhalb von 550°C bilden die austenitischen Stähle langsam wachsende Oxidschichten. Ab 550°C kommt es zu dicken Oxidschichten. Dabei können sich ausgeprägte Oxidwurzeln entlang der Korngrenzen bilden. Durch das schnelle Wachstum der Oxide ist die Magnetitschicht porös was nach längerer Auslagerungszeit zu Abplatzungen führt. Ab 4300 h Auslagerung zeigt der Stahl 1.4970 PbBi Einlagerungen in der Spinellschicht. Diese Einlagerungen sind auch nach 7223 h noch zu sehen. Sie haben sich aber nicht vergrößert. Unterhalb dieser PbBi Einlagerungen wächst die Spinellschicht weiter. Ein weiterer Lösungsangriff durch das flüssige Metall ist nicht zu beobachten. Dies trifft auch für den zweiten getesteten austenitischen Stahl 316L zu. Ein Lösungsangriff ist bei diesem Stahl weder zu sehen noch durch EDS Messungen nachweisbar. Ab 600°C bilden sich FeCr-Spinelle an der Oberfläche. Dicke Oxide sind nur partiell vorhanden. Bereits nach kurzer Zeit (<2000 h bei 316L und <4000 h bei 1.4970) tritt ein massiver Lösungsangriff bei dieser Temperatur ein. PbBi dringt in den Stahl ein wobei im wesentlichen Ni aus dem Stahl heraus gelöst wird.

7.2 Martensitische Stähle

Martensitische Stähle haben einen unzureichenden Oxidationsschutz. Bereits ab 420°C kommt es zu dicken, mehrlagigen Oxidschichten aus Magnetit, Spinell und einer

Diffusionszone. Das Oxidwachstum nimmt stark mit der Temperatur zu, was zu einem Abplatzen großer Teile der Oxidschichten nach 3000 h bei 550°C führt. Als Reststücke verbleiben Teile der Spinell- und der Diffusionsschicht. An der Übergangzone zwischen diesen beiden Schichten befindet sich ein Porengürtel. Bei fortdauernder Auslagerung wächst die Oxidschicht auf der ganzen Probenoberfläche wieder nach. Der Porengürtel ist dann nicht mehr zu finden. Ab 600°C tritt eine Änderung des Oxidationsverhalten ein. Anstatt der dicken Oxide bildet sich eine schützende, dünne Cr-Oxidschicht auf der Probe. Wird die Bildung dieser Schicht durch Verunreinigungen im Stahl, wie hier durch Schwefel, verhindert kommt es zur Lösung des Stahls. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 650°C bilden sich bei dem Stahl P-122 neben der Cr-Oxidschicht vereinzelt Oxidnester, in die PbBi eingelagert sein kann.

7.3 Al-haltige Legierungen

In den Versuchen wurden Stähle mit Al-haltige Legierungen an der Oberfläche eingesetzt. Dabei wurden 3 unterschiedliche Verfahrensweisen für die Al Einlegierung getestet, das GESA- und Diffusionsverfahren sowie die Tauchaluminisierung.

Bei dem GESA Verfahren wird das Al mittels eines gepulsten Elektronenstrahls in die Stahloberfläche legiert. Es bildet sich eine ca. 10 µm dicke, Al-haltige umgeschmolzene Zone. Die Stahlstruktur darunter wird durch die GESA Behandlung nicht beeinflusst. Die zwei anderen Methoden, Diffusionsverfahren und Tauchaluminisierung beruhen auf der Interdiffusion von Al in den Stahl. Der Unterschied liegt in der Aufbringung des Al auf den Stahl. Bei dem einen Verfahren wird eine Al-Folie auf die Stahloberfläche aufgebracht und eindiffundiert. Bei dem anderen Verfahren wird der Stahl in flüssiges Al getaucht, worauf ebenfalls eine Wärmebehandlung folgt. Während der Auslagerung weisen die mit diesen zwei Methoden hergestellten Oberflächen ein unterschiedliches Verhalten auf.

Bei den Proben mit GESA und Al-Diffusion bilden sich auf der legierten Stahloberfläche sehr dünne, optisch nicht feststellbare Al-Oxidschichten. Diese kann Anreicherungen von Elementen mit einer hohen Sauerstoffaffinität enthalten. Die gebildete Oxidschicht schützt die Probe, sowohl vor der Oxidationskorrosion als auch vor dem Lösungsangriff durch das Flüssigmetall. Auch nach längeren Auslagerungszeiten zeigen die Proben keinen

Lösungsangriff. An Stellen mit einer fehlerhaften Legierungsschicht bildet sich wie bei den unbehandelten Proben Oxid bestehend aus Magnetit und Spinell.

Im Gegensatz zu den anderen Proben mit Al-haltigen Legierung kommt es bei den austenitischen Proben mit Tauchaluminisierung bereits nach 4000 h bei 550°C zu starken Korrosionsangriffen. Trotz des hohen Aluminium-Gehaltes schützen die Schichten nicht. Bei den Martensiten bildet sich eine unregelmäßige Al Oxidschicht an der Oberfläche. Sie ist nicht dicht. Es kommt zu PbBi-Einlagerungen in die oberflächennahen Kirkendall Poren, die bei der Wärmebehandlung entstanden sind. Dieses Bild zeigt sich auch nach längeren Auslagerungszeiten, die Einlagerungen von PbBi setzten sich allerdings nicht fort. Der Stahl wird daher durch die Al-Schicht geschützt

7.4 NiCrAlY-Schichten

Um den Stahl vor dem flüssigen PbBi, aber auch vor dem Oxidationsangriff zu schützen, wurden NiCrAlY Schichten getestet. Diese Schichten enthalten bereits 6 Gew% bzw. 10 Gew% Al und werden in einem Plasmaspritzverfahren auf die Stahloberfläche aufgebracht. Prozessbedingt sind diese LPPS Schichten rau, porös und haben eine ungenügende Haftung an dem Grundmaterial. Um die Schichten zu glätten, zu verdichten und ihre Haftung zu erhöhen wurden sie zusätzlich mit der GESA behandelt. Jedoch kommt es wegen der Ni-Basis schnell zu einem Lösungsangriff.

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 Das System Pb-Bi-O

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben ergeben, dass sowohl bei austenitischen als auch martensitischen Stählen in flüssigem PbBi mit kontrolliertem, gelöstem Sauerstoff bei Temperaturen bis 550°C schützende Oxidschichten aufwachsen. Al-haltige Legierungen gewährleisten auch bei höheren Temperaturen eine schützende Oxidschicht. Ein Oxidschichtwachstum in flüssigem PbBi ohne Ausfällen von Pb-Oxid kann aber nur mit Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze erreicht werden. Diese muss einerseits kleiner als die Sättigungskonzentration für Sauerstoff in PbBi, andererseits größer sein als die Konzentration bei der sich Magnetit bildet. Unter Berücksichtigung des Temperaturgradienten muss diese Bedingung im gesamten Anlagenkreislauf erfüllt sein. Dadurch ergeben sich Einschränkungen in der zulässigen Sauerstoffkonzentration.

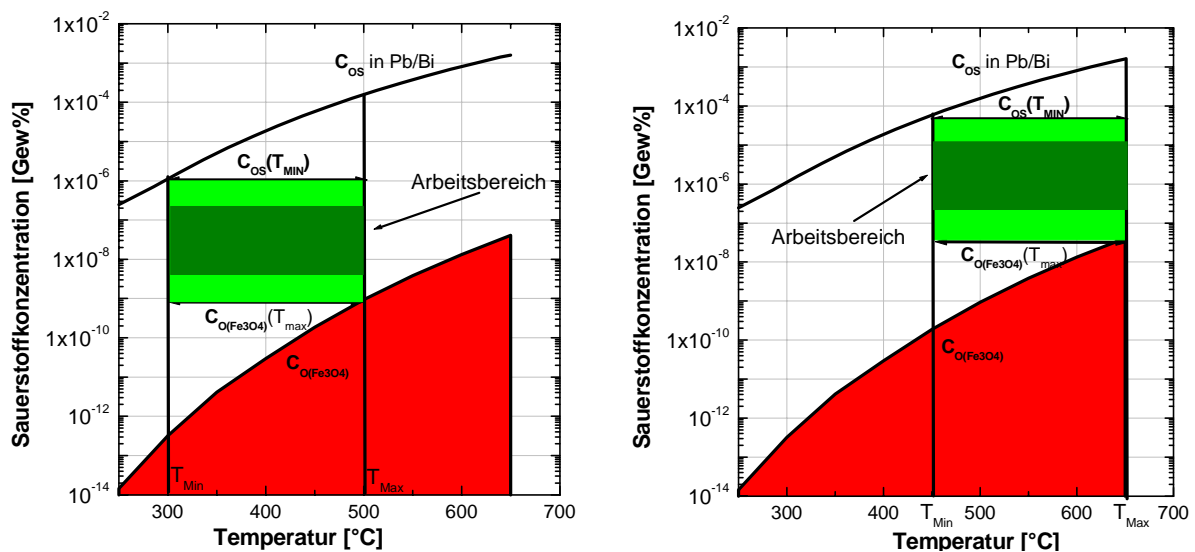


Abb. 8-1: Arbeitsbereiche für die Sauerstoffeinstellung in PbBi bei Kreisläufen mit einem Temperaturgradienten von 200°C unter Berücksichtigung der $c_{0,s}$ Werte in PbBi aus Gleichung 4-15

Abb. 8-1 zeigt die erlaubten Arbeitsbereiche für die Sauerstoffeinstellung bei Kreisläufen mit Temperaturen zwischen 300 bis 500°C links und zwischen 450 bis 650°C rechts. Die obere Grenzkurve „ $c_{0,s}$ in Pb/Bi“ entspricht der Sättigungskonzentration von Sauerstoff in PbBi. Die Kurve „ $c_{0(Fe3O4)}$ “ zeigt die untere Grenzkonzentration für die Bildung von Magnetit. Dazwischen muss die Sauerstoffkonzentration liegen. Sie wird begrenzt durch den Temperaturgradienten. Bei niedrigen Temperaturen ist weniger Sauerstoff lösbar, d.h. die Sättigungskonzentration bei der niedrigsten Temperatur in einem Kreislauf darf nicht überschritten werden, was in Abb. 8-1 durch $c_{0s}(T_{min})$ gekennzeichnet ist. Oberhalb der

$c_{O(Fe_3O_4)}(T_{max})$ Linie bildet sich Magnetit. Damit ergibt sich der hellgrau markierte Bereich. Der dunkelgraue Bereich ist der eigentliche Arbeitsbereich eines Kreislaufs. Er hält einen Sicherheitsabstand von ungefähr einer halben Größenordnung ein gegenüber der Sauerstoffsättigungskonzentration in PbBi. Das gleiche trifft für den Abstand von der $c_{O(Fe_3O_4)}$ -Kurve zu. Die Experimente haben gezeigt, dass ein Abstand von der $c_{O(Fe_3O_4)}$ -Linie wichtig ist, damit sich auf dem Stahl in der PbBi-Schmelze flächendeckende Magnetitschichten bilden.

Für die verwendbaren Konzentrationen von Sauerstoff in PbBi ergeben sich damit folgende Bedingungen für die zwei Kreisläufe:

Temperaturgradient	300-500°C	450-650°C
Sauerstoffkonzentration in PbBi [Gew%]	$2,3 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - 2,8 \cdot 10^{-7}$

Tab. 8-1 Bereiche für die Sauerstoffeinstellung bei Kreisläufen

Diese Regelbereiche sind sehr klein. Es wird daher eine genaue Sauerstoffeinstellung benötigt. Dazu muss die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in PbBi bekannt sein. In der einschlägigen Literatur gibt es für die Bestimmung der Sättigungskonzentration nur die Exponentialbeziehung von Gromov u.a. [7], über deren Datenbasis aber wenig Auskunft zu erhalten ist. Die Berechnung in dieser Arbeit, ausgehend von einem Lösungsmodell für reguläre binäre Lösungen nach Alcock, ergab abweichende Daten. Die Werte sind bei 650°C nur unerheblich kleiner (Faktor 2), jedoch bei 400°C schon um einen Faktor 6 niedriger. Dies liegt nur zu einem geringen Teil an der Streuung der Literaturdaten für reines Pb und Bi, die für die Rechnung verwendet wurden. Die Daten von Gromov scheinen daher vor allem bei niedrigeren Temperaturen nicht korrekt zu sein. Die Festlegung der Bedingungen für die Passivierung der Stahloberfläche durch Oxidschichtbildung wurde deshalb mit der hier, aus den thermodynamischen Daten der binären PbO und BiO Lösungen, bestimmten Beziehung für die Sättigungskonzentration durchgeführt. Sie lautet:

$$\log_{10} c_{O,s}(PbBi)[\text{Gew\%}] = 2,35 - \frac{4796}{T}$$

Die daraus berechneten Werte sind für die obere Grenzkonzentration des Sauerstoffs $c_{O,s}(PbBi)$ in Abb. 8-1 zugrunde gelegt. Da PbO nach Überschreiten der Sättigungs-

konzentration zuerst ausfällt wird dieser Zustand als Standardzustand gewählt. Die freie molare Enthalpie des Sauerstoffs für das System PbBi –PbO ist jedoch eine andere als die im System Pb-PbO. Sie ist vermindert um die Überschussmischungsenthalpie (-1531,34 J/mol), da Pb in der PbBi Legierung nicht ideal gelöst ist. Für das Verhältnis zwischen der Sauerstoffkonzentration in der eutektischen Pb55%Bi Legierung und dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre ergibt sich daraus folgende Beziehung:

$$\frac{c_o(\text{Pb/Bi})}{c_{o,s}(\text{Pb/Bi})} = \exp \frac{\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{xs}}(\text{PbBi})}{RT} * \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}(\text{PbO/Pb})}}$$

Der Korrekturfaktor $(\exp \frac{\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{xs}}(\text{PbBi})}{RT})$ wird nötig, wenn man sich auf den Sauerstoffpartialdruck des PbO in Pb, d.h. auf den Partialdruck des Sauerstoffs über gesättigtem Pb, bezieht. Dieser ist im Gegensatz zu dem für PbO in Pb/Bi bekannt. Da PbBi eine reguläre Lösung bildet, ist die freie Überschusslösungsenthalpie $\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{xs}}(\text{PbBi})$ von Pb in eutektischem PbBi nahezu unabhängig von der Temperatur. Daraus ergibt sich, dass sich der Exponentialfaktor nur gering ändert, bei 650°C beträgt er 0,82 bei 400°C nur noch 0,76. Gleichzeitig ist aus der Gleichung ersichtlich, dass zum Ausfallen von PbO aus einer PbBi Legierung ein höherer Sauerstoffpartialdruck notwendig ist als zum Ausfallen des Oxides aus einer reinen Pb-Schmelze. Um in der PbBi-Schmelze die gleiche Sauerstoffkonzentration zu erreichen wie in Pb, muss daher ein höherer Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre eingestellt werden. Dadurch zeigt sich, dass eine unmittelbare Übertragung der Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen in Pb auf die in PbBi nicht möglich ist.

Die gegenüber Pb veränderten Bedingungen in PbBi sind ebenso aus den ersten Ergebnissen der Auslagerungsversuche zu erkennen. Wenn in der Gasphase der gleiche Sauerstoffpartialdruck über Pb und PbBi eingestellt wird, kommt es auch zu einem unterschiedlichen Verhalten des Stahls (Abb. 6-52 und Abb. 6-53). Das liegt an der Sauerstoffkonzentration bzw. an der Aktivität des Sauerstoffs, die in PbBi bei gleichem Sauerstoffpartialdruck über der Schmelze niedriger ist. Die Tests wurden bei einem H₂/ H₂O Verhältnis von 0,4, d.h. einem Sauerstoffpartialdruck von 2*10⁻²⁵ bar durchgeführt. Dabei war an den Stählen in PbBi ein Lösungsangriff zu beobachten. Auf den Strukturmaterialien in flüssigem Pb bildeten sich dagegen Oxidschichten, da hier bei gleichem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase rund eine Größenordnung mehr Sauerstoff gelöst wird als in

PbBi. Die Sauerstoffkonzentration beträgt bei $2 \cdot 10^{-25}$ bar und 550°C $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% in Pb bzw. $6 \cdot 10^{-8}$ Gew% in PbBi. Um die gleiche Konzentration in PbBi zu erhalten, muss der Sauerstoffpartialdruck um 2 Größenordnungen angehoben werden. Das entspricht einer Verkleinerung des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnisses von 0,4 auf 0,04.

Wird die gleiche Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ in flüssigem PbBi eingestellt, ist diese ausreichend für eine Oxidschichtbildung auf dem Stahl. Im folgenden werden die Ergebnisse der Korrosionsexperimente bei dieser Sauerstoffkonzentration diskutiert. Ausschlaggebend für die sich bildenden Oxide ist neben ihrer Bildungsenthalpie, die Aktivität des Sauerstoffs in PbBi sowie die Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungselemente im Stahl. Letzteres wird aus den experimentellen Versuchen ersichtlich.

8.2 Materialverhalten

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit unbehandelten und legierten Stählen bei einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% sind unterschiedliche Oxidationsphänomene aufgetreten. Auf den Stählen bildeten sich je nach Stahltyp und Temperatur sowohl dünne als auch dicke Oxidschichten. Zu Beginn wird das Verhalten von unbehandelten Austeniten und Martensiten dargestellt.

Auf der Oberfläche der Austenite bildet sich bei Temperaturen um 420°C eine sehr dünne Cr-Oxidschicht. Die Cr-Oxidschicht enthält Anreicherungen anderer Elemente mit einer hohen Sauerstoffaffinität, wie Mn und Si. Bei einer Erhöhung der Temperatur entsteht eine mehrlagige, dicke Oxidschicht aus Magnetit und Spinell, die bereits von Müller für Pb [5] beschrieben wurde. Dabei bildet sich zuerst die Spinellschicht. In dieser kann Fe schneller diffundieren als Cr [9]. Die Differenz im Sauerstoffpotentials zwischen PbBi und Fe_3O_4 führt zum Auswandern des Fe und zum Aufwachsen einer Magnetitschicht. Die mehrlagige Oxidschicht ist bei den Martensiten bereits ab 420°C zu beobachten. Dieses unterschiedliche Verhalten entsteht durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Elemente in Martensiten und Austeniten. Die Anionen- und die Kationendiffusion ist in Martensiten höher als in Austeniten. Dadurch entstehen bei Martensiten bereits bei niedrigen Temperaturen dicke, mehrlagige Oxidschichten, während die Triebkraft bei Austeniten nur ausreicht um Elemente mit hoher Sauerstoffaffinität zu mobilisieren. Erst durch eine Temperaturerhöhung auf 500°C ,

wodurch sich das Diffusionsvermögen erhöht, bilden sich auch bei den Austeniten dicke Oxidschichten.

Ab 600°C ändert sich das Oxidationsverhalten erkennbar. Bei den Austeniten wachsen nur noch partiell dicke Oxidschichten, häufiger treten sehr dünne FeCr Spinellschichten auf. Trotz der Oxidschichten kommt es aus Gründen die weiter unten erläutert werden zu einem Lösungsangriff. Auf der Oberfläche der Martensite bildet sich eine fast durchgehende, dünne Cr-Oxidschicht mit geringem Fe Anteil. Dieses Verhalten wird auch von Bichuya u.a. beschrieben [88]. Ein mehrlagiger Oxidaufbau mit Magnetit in Kontakt mit der Metallschmelze ist nur vereinzelt zu sehen. Wird die Diffusion des Cr an die Oberfläche durch Verunreinigungen, wie Schwefel, verhindert kommt es auch hier zu einem Lösungsangriff. Das Cr steht nicht mehr zur Oxidschichtbildung zur Verfügung, was bei dem Stahl P-122 beobachtet wurde. Solche Verunreinigungen im Stahl begünstigen die Korrosion.

Die Änderung des Oxidationsverhaltens bei 600°C wird durch die Abnahme der Aktivität des Sauerstoffs im PbBi verursacht. Die Aktivität des Sauerstoffs im PbBi verringert sich, wenn bei einer konstanten Sauerstoffkonzentration die Temperatur erhöht wird, siehe Abb. 8-2. Durch die Verringerung der Aktivität des Sauerstoffs wird der Teil der treibenden Kraft für die Diffusion von Fe, der von der chemischen Potentialdifferenz des Sauerstoff in PbBi zu dem in Fe/Fe₃O₄ herrührt, stark vermindert. Wegen der großen Potentialdifferenz zum Cr/Cr₂O₃ wird die treibende Kraft für die Cr-Diffusion jedoch nur sehr gering beeinflusst. Die Folge ist, dass sich dichte, dünne Schichten aus Cr₂O₃ mit geringen Fe-Anteilen bilden. Diese stellen eine Sperre für die Fe-Ionen dar. Es kommt daher nicht zur Ausbildung einer Magnetitschicht.

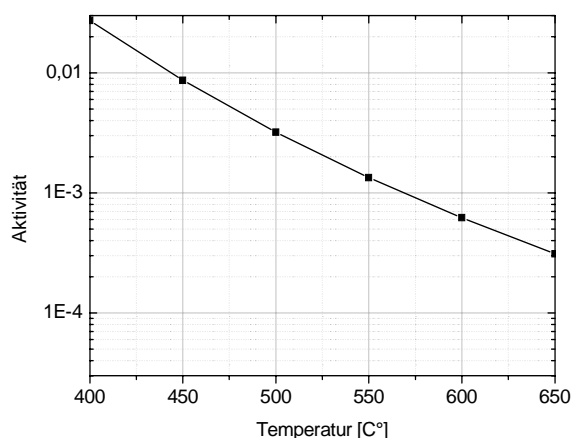


Abb. 8-2: Sauerstoffaktivität in PbBi bei einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew%

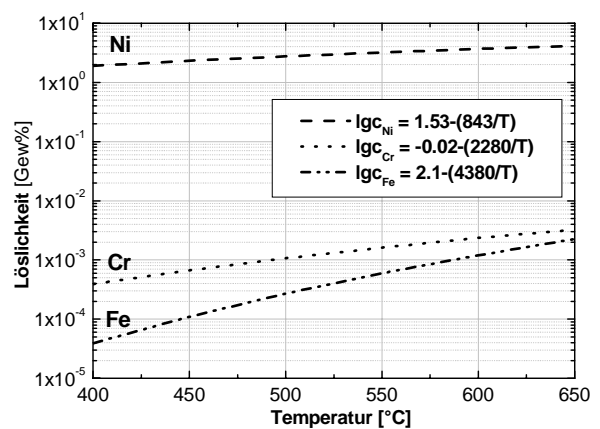


Abb. 8-3: Löslichkeit von Fe, Cr und Ni in PbBi nach den Daten von Gromov u.a.[7]

Der Unterschied im Oxidationsverhalten zwischen Martensiten und Austeniten bei 600°C ist auch wie bei niedrigen Temperaturen auf die höhere Beweglichkeit von Cr in den Martensiten zurückzuführen. Nach Sulaev [89] haben Austenite mit einer Zusammensetzung von 15Cr20Ni bei 960°C einen Cr-Diffusionskoeffizienten von $5,43 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Der Diffusionskoeffizient in 13Cr Stahl [90] beträgt bei dieser Temperatur $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$, d.h. er ist um 4 Größenordnungen höher als in den austenitischen Stählen. Die für diese Arbeit verwendeten martensitischen Stähle haben einen niedrigeren Cr-Gehalt, sie gehören zu den 9Cr Stählen. Da aber ein vergleichbarer Cr-Diffusionskoeffizient auch bei Stählen mit nur 6 Gew% Cr gemessen wird [90], trifft dieser auch für die 9Cr Stähle zu.

Die geringere Beweglichkeit der Elemente bei den Austeniten ist auch der Grund für den Lösungsangriff. Die Oxidschichten bilden sich bei höheren Temperaturen langsamer durch die abnehmende Aktivität des Sauerstoffs, Abb. 8-2. Gleichzeitig steigt die Löslichkeit für die Legierungselemente in PbBi an Abb. 8-3. Ni hat bei 600°C eine Löslichkeit in PbBi von 3,67 Gew% [7]. Der Lösungsangriff auf den Stahl setzt gleich zu Beginn der Auslagerung ein, zu diesem Zeitpunkt befindet sich nur eine sehr dünne (wenige nm), nicht schützende Oxidschicht auf der Oberfläche. Durch eine Erhöhung der Aktivität des Sauerstoffs kann das Wachstum der Oxidschicht beschleunigt und der Lösungsangriff von Beginn an unterbunden werden. In einem Kreislauf muss aber berücksichtigt werden, dass man nur begrenzt die Sauerstoffaktivität steigern kann, siehe Abb. 8-1. Des Weiteren muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass mit der Zunahme der Aktivität auch die Oxidationsrate zunimmt, was zu einer Schädigung des Stahls durch den Oxidationsangriff führen kann.

Der Ausweg sind dichte Schichten aus Elementen mit einer höheren Sauerstoffaffinität, wie Al. Wegen des sehr niedrigen Sauerstoffpotentials von Al-Oxid findet eine selektive Oxidschichtbildung auch bei hohen Temperaturen und kleiner Sauerstoffaktivität statt. Die Oxidschichten sind sehr dicht und behindern die Anionen- und Kationendiffusion entscheidend.

In der Arbeit wurden 3 unterschiedliche Methoden zur Al Legierung, Tauchaluminisierung, Interdiffusion von Al mit Hilfe einer Al-Folie und Einlegieren von Al Folien mittels GESA, untersucht und getestet.

Der Vorteil des GESA- und des Diffusionsverfahrens beruht darauf, dass die Al-Menge durch die Wahl der Foliendicke definiert aufgebracht werden kann. Ein weiterer Vorteil der GESA liegt darin, dass für der Al-Legierung Diffusionsgeschwindigkeiten keine Rolle spielen und der Stahl unter der Umschmelzschicht nicht beeinträchtigt wird. Der Nachteil liegt im Aufbringen des Al. Die Folie kann nur bei einfacher Bauteilgeometrie gut auf die Stahloberfläche gelegt werden. Es empfiehlt sich daher die Al Schichten in der entsprechenden Schichtdicke (ca. 10-20 μm) abzuschneiden. Im Gegensatz dazu kann die Tauchaluminisierung auch bei komplizierten Geometrien eingesetzt werden. Wobei die Menge des Al, die sich auf der Oberfläche ablagert, nicht kontrollierbar ist. Bei der Tauchaluminisierung sowie der Interdiffusion von Al mit Hilfe einer Al-Folie folgt nach dem Aufbringen des Al eine Wärmebehandlung bei der das Al in den Stahl diffundieren soll. Die sich bildenden Schichten und die Al-Konzentration an der Oberfläche sind abhängig von Diffusionsgeschwindigkeiten. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann durch die Wahl der Temperatur beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Temperatur kann aber zu Strukturänderungen und damit zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften (Versprödung) des Stahls führen.

Damit sich eine schützenden, selektive Al-Oxidschicht auf dem Stahl ausbilden kann, ist die Al-Konzentration an der Stahloberfläche entscheidend. Ist die Al Menge zu gering, entsteht ein mehrlagiges Oxid aus Magnetit und Spinell wie bei den unbehandelten Proben. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass 8 Gew% Al ausreichend sind um schützende, selektive Al-Oxidschichten auf der Stahloberfläche zu bilden. In diesem Fall entsteht bereits FeAl in der Legierungsschicht. Durch eine Erhöhung der Al-Konzentration nimmt auch der Anteil an FeAl zu. Diese Phase schützt zwar den Stahl, ist aber auch sehr spröde. Während der schnellen Abkühlung bei der GESA Behandlung kommt es deshalb bei Al-Konzentrationen über 15 Gew% zu Rissen in der Legierungsschicht (Abb. 6-41). Für Martensite liegt die Grenzkonzentration höher. Im Vergleich dazu liegt die Versprödungsgrenze bei der Tauchaluminisierung, bei der prozessbedingt höhere Al-Konzentrationen vorhanden sind, wesentlich höher.

Bei den tauchaluminisierten Austeniten wurde eine zweistündige Wärmebehandlung bei 550°C durchgeführt. Die Temperaturen reichten nicht aus, dass größere Mengen an Fe in die Al Schicht hätten diffundieren können. Es befand sich daher reines Al an der Oberfläche. Bereits bei 420°C begann die Lösung der Al Schicht. Bei 600°C war sie nach kurzer Zeit

nicht mehr vorhanden. Diese Ergebnisse zeigen, dass reines Al, wie an der Oberfläche dieser tauchaluminisierten Proben, keine Schutzwirkung hat. Durch die hohe Löslichkeit von Al in Bi [48, 34] und damit auch in einer PbBi Schmelze kommt es nicht zur schützenden Oxidschicht. Ist FeAl an der Oberfläche, wie nach der Interdiffusion des Al mittels einer Al-Folie oder bei den tauchaluminisierten Martensiten, ist die Aktivität des Al in PbBi soweit herabgesetzt, dass die Oxidation und dadurch die Bildung von Schutzschichten schneller als der Korrosionsangriff wird. Eine Schutzwirkung haben daher nur intermetallische Al Verbindungen.

In NiCrAlY Schichten befindet sich bereits Al. Allerdings sind diese Schichten prozessbedingt porös, rau und besitzen eine schlechte Oberflächenhaftung. Dies kann durch eine Umschmelzung mit der GESA behoben werden. Wegen des starken Lösungsangriffs auf Ni und der hier verwendeten Ni-Basislegierung kommt es nicht zu flächendeckenden Oxidschichten. Das PbBi dringt ungehindert in den Stahl ein. Wenn man von Ni-Basis auf Fe-Basis wechselt, kann man erwarten, dass dieser massive Lösungsangriff unterbunden wird.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Stähle in flüssigem PbBi mit einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Gew% bis zu Temperaturen von 550°C und 7223 h beständig sind. Es hat sich gezeigt, dass abplatzende Oxidschichten nachwachsen und der Schutzmechanismus aufrecht erhalten wird. Bei Proben, in die genügend Al einlegiert wurde, ist im gesamten Temperaturbereich für alle Auslagerungszeiten kein nachweisbarer Lösungsangriff beobachtet worden.

9 Schlussfolgerung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen in Pb nicht übertragbar auf PbBi sind. Bei gleichem Sauerstoffpartialdruck, bzw. gleichem H_2/H_2O Verhältnis, in der Gasphase ist im Gleichgewicht die Sauerstoffkonzentration in Pb um den Faktor 2-10 höher als in PbBi. Das ist bei vergleichenden Untersuchungen zu berücksichtigen.

Damit eine Regelung der Sauerstoffkonzentration durchgeführt werden kann, wird die Löslichkeit für Sauerstoff in PbBi benötigt. In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal die Löslichkeit in PbBi aus den zwei Stoffsystemen Pb-O und Bi-O berechnet. Dabei wurde die partielle freie Überschusslösungsenthalpie von Pb in PbBi berücksichtigt. Die berechneten Löslichkeiten weichen bei niedrigen Temperaturen deutlich von den einzigen aus der Literatur bekannten Daten ab. Bei hohen Temperaturen sind sie nahezu übereinstimmend. Hier besteht noch ein experimenteller Klärungsbedarf.

Die Auslagerungsversuche, die hier zum ersten Mal bei Temperaturen bis 650°C durchgeführt wurden, zeigen, dass die bisher bekannten Experimente unter 550°C keine Aussagen über das Verhalten bei höheren Temperaturen zulassen. Aufwachsende Oxidschichten können die unbehandelten Stähle nur bis 550°C schützen. Darüber müssen zum Schutz Elemente mit höherer Sauerstoffaffinität, wie Al, in die Oberfläche einlegiert werden

In der Arbeit wird dargestellt, dass es mit Al-haltigen intermetallischen Phasen an der Stahloberfläche gelingt den Stahl durch Bildung von Al-Oxidschichten vor Oxidation und Lösungsangriff zu schützen. Das Al darf jedoch nicht metallisch an der Stahloberfläche vorliegen, da die Löslichkeit des Al in PbBi zu hoch ist. Die Aktivität des Al muss deshalb durch die Bildung von FeAl erniedrigt werden, damit Al nicht herausgelöst und die Schutzschichtbildung verhindert wird. Mit FeAl an der Oberfläche ist der Stahl bei den getesteten Temperaturen zwischen 420 und 600°C auch nach längerer Auslagerungszeit geschützt, obwohl die Sauerstoffaktivität bei der hohen Temperatur deutlich erniedrigt ist.

Der Vorschlag für hochbelastete Komponenten, wie das Strahlfenster und die Hüllrohre, ist eine Beschichtung mit FeCrAlY anstelle NiCrAlY mit anschließender GESA Behandlung. Die GESA Umschmelzung macht dabei den Einsatz dieser Schichten erst möglich. Bei der Umschmelzung können die Schutzschichten mit dem Grundmaterial so verschweißt werden

dass ein Abplatzen nicht mehr zu befürchten ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Stahlstruktur unter der Schmelzzone nicht beeinträchtigt wird, wie das bei den Diffusionsverfahren durch die Wärmebehandlung der Fall sein kann.

10 Literaturverzeichnis

- [1] C. Rubbia, J. Rubio, S. Buono, F. Carminati, N. Fiétier, J. Galvez, C. Gelès, Y. Kadi, R. Klapisch, P. Mandrillon, J.P. Revol, Ch. Roche, CERN/AT/95-44 (ET), (1995)
- [2] F. Carminati, R. Klapisch, J.P. Revol, Ch. Roche, J.A. Rubio, C. Rubbia, CERN/AT/93-47 [ET], (1993)
- [3] G. Y. Lai, High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM Int., Materials Park, OH, 1990, 185-197
- [4] B. F. Gromov, Yu. I. Orlov, P. N. Martynov, K. D. Ivanov, V. A. Gulevsky in: H. U. Borgstedt and G. Frees (Eds.), Liquid Metal Systems, Plenum Press, New York, 1995, 339-343
- [5] G. Müller, Korrosionsverhalten von Stählen in flüssigem Blei nach Behandlung mit hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen, Dissertation, Feb. 2000, Uni. Karlsruhe
- [6] O. Madelung (Ed.), Landolt-Börnstein New Series IV, Vol. 5, Springer Verlag, Berlin 1995
- [7] B.F. Gromov, Yu. I. Orlov, P. N. Martynov, V.A. Gulevsky, The problems of technology of the heavy liquid metal coolants (lead-bismuth, lead), Proceedings of the Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, Obninsk, 1998
- [8] J.-U. Klügel, R. Gilli, J. Vigfusson, Internationale Zeitschrift für Kernenergie, Nov. 1999, 64-669
- [9] A. Rahmel, W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie (1977), 14-15, 209-210, 228-229
- [10] J. A. James, J. Trotman, Journal of The Iron and Steel Institute, Vol. 194 (1960) 319-323
- [11] J. W. Seifert, A. L. Lowe, Evaluation of Tantalum, Molybdenum and Beryllium For Liquid Bismuth Service, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers, Vol. 17 (1961) 475t-478t
- [12] G.M. Tolson, A. Taboada, A study of Lead and Lead-Salt corrosion in Thermal-convection Loops, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, TN, AEC Accession No. 23603, Rept. No. ORNL-TM-1437, 18
- [13] F.R. Block et al, Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), Nr. 6 Juni, 359-364
- [14] R. C. Asher, D. Davies, S. A. Beetham, Corrosion Science, Vol. 17 (1977) 545-557

- [15] A.J. Romano, C.J. Kalmut, D.H. Gurinsky, The investigation of container materials for Bi and Pb alloys, Part I, Thermal convection Loops, BNL 811 (T-313), July 1963
- [16] Ch. Adelhelm, D. Kempf, E. Nold, J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 698-701
- [17] H. U. Borgstedt, H. Feuerstein, J. Nucl. Mat. 191-194 (1992) 988-991
- [18] H. Glasbrenner, H.U. Borgstedt, Peric, Z. in: H.U. Borgstedt and G. Frees (Eds.), Liquid Metal Systems, Plenum Press, New York, 1995, 95-104
- [19] Borgstedt, H.U.; Glasbrenner H., Fusion Engineering and Design 27 (1995) 659-662
- [20] W.E. Berry, Corrosion in Nuclear Applications, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1971, 309
- [21] G. Funke, G- Heynert, B. Ilschner, R. Jeschar, W. Pötke, K. Polthier, H.-P. Schulz, J. Willems, G. Zeiger, Grundlagen des Hochofenverfahrens, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen M.B.H., 1973, 60
- [22] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, J. Nucl. Mat. 278 (2000) 85-95
- [23] G. Benamarti, V. Imbeni, C. Martini, G. Palombarini, J. Nucl. Mat. 279 (2000) 308-316
- [24] H. Glasbrenner, J. Konys, G. Mueller, A. Rusanov, J. Nucl. Mat. 296 (2001) 237-242
- [25] F. Barbier, A. Rusanov, J. Nucl. Mat. 296 (2001) 231-236
- [26] D. Gómez Briceno, F.J. Martín Munoz, L. Soler Crespo, F. Esteban, C. Torres, J. Of Nucl. Mat. 296 (2001) 265-272
- [27] L. Soler Crespo, F.J. Martín Munoz, D. Gómez Briceno, J. Nucl. Mat. 296 (2001) 273-281
- [28] Ph. Deloffre, A. Terlani, F. Barbier, J. Nucl. Mat. 301 (2002) 35-39
- [29] C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini, J. Nucl. Mat. 296 (2001) 243-248
- [30] G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov, J. Nucl. Mat. 301 (2002), 23-27
- [31] K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer Verlag 1956, 260
- [32] Markov, Seminar on the Concept of Lead-Cooled fast Reactor, Cadarache September 22-23, 1997 (unpublished)
- [33] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 2: Korrosion der verschiedenen Werkstoffe, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, 1018-1028
- [34] T.B. Massalski u.a., Binary Alloy Phase Diagrams. 2ed (1990), ASM Int., Materials Park OH
- [35] E.H.E. Pietsch, A- Kotowski, M. Becke-Goehring, K.-C. Buschbeck (Eds.), Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, PbBi, 8 Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970

- [36] J. Lumsden, Inst. Metals (London) Monograph Rept. Ser. Nr. 11 (1952) 1/384, 277
- [37] U. Gonser, Z. physik. Chem.(Frankfurt) Bd. 1, Heft ½ (1954)
- [38] Z. Moser, Z. Metallkde. Bd. 64 (1973), Heft 1, 40-46
- [39] K. Okajima, H. Sakao, Trans. JIM, Vol. 9 (1968) 325-330
- [40] H. S. Strickler, H. Selzer, J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2084-2093
- [41] W. Oelsen, R. Bennewitz, Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 663-672
- [42] P. Roy, R. L. Orr, R. Hultgren, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1034-1037
- [43] Landolt-Börnstein, Neue Serie, Band 5b Phasengleichgewichte, kristallographische und thermodynamische Daten binärer Legierungen, Springer Verlag, 1998
- [44] O. J. Kleppa, J. Phys. Chem. 59 (1955) 354-361
- [45] F. E. Wittig, F. Huber, Z. Elektrochem. 60 (1956) 1181-1192
- [46] M. Froberg, Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen, 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, 141-155
- [47] W. Oelsen, R. Bennewitz, Arch. Eisenhüttenw. 29, Heft 10 (1958) 663-672
- [48] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park. Ohio, 1973, 436-445
- [49] J.R. Weeks, Nucl. Eng. Des. 15 (1971) 363-372
- [50] C. Guminski, Z. Metallk. Bd. 81 (1990) H. 2, 105-110
- [51] W. W. Krysko, International Conference on lead, Proceedings 5, Paris, 18.-22.11.1974 (1976), S. 227-229, Reinert, D.M.: Discussion of paper by Krysko
- [52] F. D. Richardson, L. E. Webb, Trans. Inst. Min. Met., 1954-5, 64, 529-564
- [53] W. A. Baker, I. Inst. Metals, Vol. 65, 1939, 354
- [54] C. B. Alcock, T. N. Belford, Trans. Faraday Soc., Vol. 60 (1964), 822-835
- [55] R. Swarz, K. E. Oberg, R. A. Rapp, High Temperature Science, Vol. 4, 1972, 347-356
- [56] H. Charlé, J. Osterwald, Z. physik. Chem. Neue Folge, Bd. 99 (1976), 199-208
- [57] D. Risold, J. I. Nagata, R. O. Suzuki, J. Phase Equilibria Vol. 19, No. 3 (1998) 213-233
- [58] S. Otsuka, Z. Kozuka, Met. Trans. B, Vol. 10 (1979), 565-574
- [59] A. Fischer, W. Ackermann, Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 697-700
- [60] B. Isecke, J. Osterwald, Erzmetall, Bd. 29 (1976) H1, 11-12
- [61] I. Barin, O. Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances, 1973, Springer Verlag
- [62] K. Fitzner, Termochimica Acta, Vol. 35 (1980), 277-286

- [63] C. B. Griffith, M. W. Mallett, J. Am. Chem. Soc., Vol. 75 (1953), 1832-1834
- [64] S. K. Hahn, D. A. Stevenson, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 11 (1979), 627-637
- [65] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries, J. Phase Equilibria, 16 [3](1985) 223-234
- [66] B. Isecke, Gleichgewichtsuntersuchungen an den Systemen Wismut-, Antimon-, und Blei-Sauerstoff, Dissertation 1977, Berlin
- [67] B. Isecke, J. Osterwald, Z. phys. Chem. Neue Folge, 115 (1979) 17-24
- [68] B. Heshmatpour, D. A. Stevenson, J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem., 130 (1981) 47-55
- [69] S. Anik, M. G. Froberg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91 (1987) 790-794
- [70] A. Taskinen, Z. Metallkd. 73 (1982) H. 3, 163-168
- [71] C. B. Alcock, Appl. of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes, G.R. Fitterer, Gordon and Breach 1967
- [72] K. T. Jacob, C.B. Alcock, Acta Met., Vol. 20, Feb. 1972, 221-232
- [73] H. O`Neill, Metallurgia 54 (1956), 269-273
- [74] Y. Kurata, M. Futakawa, K. Kikuchi, S. Saito, T. Osugi, J. Nucl. Mat. 301 (2002) 28-34
- [75] M. Schirra, Persönliche Notiz, 22. August 1989
- [76] M. Schirra, B. Ritter, KfK 4217, Juni 1987
- [77] M. Schirra, S. Heger, H. Kempe, M. Klotz, H. Zimmermann, J. Lapena, FZKA 6167, April 1999
- [78] Werkstoffe unter Bestrahlung, <http://hikwww9.fzk.de/imf/cd/16.htm>
- [79] R. Viswanathan, W. T. Bakker, Materials for Boilers in Ultra Supercritical Power Plants, Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000, IJPGC2000-15049
- [80] V. Engelko, B. Yatsenko, G. Müller, H. Bluhm, Vacuum Vol. 62 (2001) 211-216
- [81] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, F. Zimmermann, R. Huber, V. Engelko, Verbesserung des Oxidationsverhaltens von MCrAlY Schutzschichten für Gasturbinen durch Behandlung mittels gepulster Elektronenstrahlen, Forschungszentrum Karlsruhe-Nachrichten, Jahrg. 31 1/99, 5-12
- [82] V. Engelko, G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, Proc 11th Conf. High Power Part. Beams (1996) 267

- [83] H. Glasbrenner, J. Konys, K. Stein-Fechner, O. Wedemeyer, Comparison of microstructure and formation of intermetallic phase on F82H-mod. and MANET II, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1173-1177
- [84] M. Burton, H. Glasbrenner, J. Konys, O. Wedemeyer, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, August 2000
- [85] D. Strauss, Verbesserung des Oxidationsverhaltens von MCrAlY-Schutzschichten für Gasturbinenschaufeln durch Oberflächenbehandlung mit großflächigen, gepulsten Elektronenstrahlen, Dissertation, Feb. 2000, FZKA 6371
- [86] H. Muscher, J. Konys, Z. Voss, O. Wedemeyer, FZK 6690, Dez. 2001
- [87] G. Müller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov, J. Nucl. Mat. 301 (2002) 40-46
- [88] L. A. Bichuya, u.a., Fiz. Khim. Mekhan. Materialov Akad. Nauk. Ukr.SSR 4, 1968, 19/22
- [89] E. I. Sulaev, A. N. Kurasov, N. A. Karpov, A. V. Rabinovich, Diffusion Data Vol. 1 (1971) 32-22
- [90] A. W. Bowen, G. M. Leak, Met. Trans. 1, No.10 (1970) 2767-73